AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE ALCANOLAMINAS E CO₂ NO PROCESSO DE ABSORÇÃO
QUÍMICA VIA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

DENISE TRIGILIO TAVARES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. José Oscar Willian Vega Bustillos

SÃO PAULO

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE ALCANOLAMINAS E CO₂ NO PROCESSO DE ABSORÇÃO
QUÍMICA VIA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

DENISE TRIGILIO TAVARES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. José Oscar Willian Vega Bustillos

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

SÃO PAULO
2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que sempre foram minha referência e dentro de suas possibilidades sempre se esforçaram ao máximo para me proporcionar o melhor.
Muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me presenteado com uma vida maravilhosa, por me manter sempre em meu caminho e por me proteger todos os dias.

Aos meus pais e irmãs, por sempre estarem presentes e me incentivando constantemente.

Ao querido Professor Dr. Oscar, pela confiança, orientação e grande incentivo.

Meus sinceros agradecimentos aos Professores do Departamento de Engenharia Química, Dra. Maria Elena Santos Taqueda, Dr. José Luis de Paiva, Dr. José Luis Pires Camacho, Dr. Luiz Roberto Terron e Dr. Wilson Salvagnini, com os quais, ao longo desses dez anos, além da amizade, adquiri muitos conhecimentos. Obrigada pelo incentivo e contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Um agradecimento especial à Professora Dra. Maria Elena, que, mesmo em meio a inúmeras atividades sempre teve tempo e muita disposição para me orientar. Sou muito grata pelos ensinamentos.

Aos Professores do Instituto da Química, Dr. Jonas Gruber e Dra. Rosamaria Wu Chia Li, que foram pessoas fundamentais para a execução de uma importante parte do trabalho. Muito obrigada por sempre terem sido muito solícitos e pela grande contribuição no trabalho, além da nova amizade.

Ao querido Professor Dr. Roberto Nasser pelo incentivo, contribuição e amizade.

Ao Henry, pelas inúmeras trocas de ideias, aprendizado conjunto e pela amizade.

Ao Daniel Lebre do Cemsalab, pela atenção e realização das análises.

Ao Paulo do Departamento de Engenharia Química pela orientação nas análises cromatográficas.

Aos funcionários do IPEN que me orientaram nos procedimentos burocráticos durante todo o tempo de curso.

Aos professores com os quais cursei as disciplinas e aos colegas que conheci ao longo desses dois anos e que contribuíram para o meu aprendizado.

Os desafios consolidam os conhecimentos.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE ALCANOLAMINAS E CO₂ NO PROCESSO DE ABSORÇÃO QUÍMICA VIA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Denise Trigilio Tavares

RESUMO

Em virtude da necessidade de se quantificar os carbamatos provenientes de processos de absorção química do gás CO₂ por monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA), curvas analíticas por espectroscopia no infravermelho (IV) foram construídas visando à determinação do teor de carbamatos de MEA e DEA, além da quantificação de MEA, DEA e metildietanolamina (MDEA) em soluções puras e em misturas. O procedimento analítico compreendeu o preparo das amostras-padrão constituintes das curvas de calibração e suas quantificações com o emprego de técnicas instrumentais de referência – titulação potenciométrica, pesagem e GC-FID. As amostras-padrão de aminas puras foram quantificadas por titulação potenciométrica, sendo possível a detecção exata do ponto de equivalência. As composições dos padrões analíticos de misturas foram estabelecidas segundo um diagrama triangular para misturas e o teor de cada componente foi determinado por gravimetria e GC-FID. Tanto a hidrólise quanto a degradação térmica dos carbamatos foram fatores que restringiram o emprego da titulação potenciométrica, HPLC-MS/MS e GC-FID como técnicas de referência em suas quantificações. Essas restrições, somadas ao fato de não haver disponibilidade comercial desses carbamatos, levaram ao uso da espectroscopia de RMN de ¹H na determinação quantitativa. As curvas de calibração apresentaram ótimo ajuste dos valores preditos com relação aos de referência e erro máximo de predição de 0,594 %. Dois processos de absorção química do gás CO₂ foram realizados em escala semipiloto e os resultados obtidos foram de 1,02 % e 0,98 % de CO₂ absorvido por solução de MEA e DEA, respectivamente. Os mesmos processos foram simulados no *software* Aspen Plus, obtendo-se 1,18 % de CO₂ absorvido por solução de MEA e 1,00 % por solução de DEA.

Palavras-chave: Infravermelho; alcanolaminas; curvas de calibração; CO₂.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKANOLAMINES AND CO₂ IN CHEMICAL ABSORPTION PROCESS BY INFRARED SPECTROSCOPY

Denise Trigilio Tavares

ABSTRACT

Due to the need to quantify carbamates from the CO₂ gas chemical absorption process by monoethanolamine (MEA) and diethanolamine (DEA), analytical curves by IR spectroscopy were obtained with the aim of quantifying MEA and DEA carbamates and MEA, DEA and methyldiethanolamine (MDEA) in pure solutions and mixtures. The analytical procedure considered the preparation of standard samples constituents of the calibration curves and their quantification using reference instrumental techniques – potentiometric titration, gravimetry and GC-FID. The standard samples of pure amines were quantified by potentiometric titration, getting the accurate detection of the equivalence point. The compositions of the analytical standards of the mixtures were established according to a triangular diagram for mixtures and the content of each component was determined by gravimetry and GC-FID. The carbamate hidrolisis and its thermal degradation were factors that limited the use of potentiometric titration, HPLC-MS/MS and GC-FID as reference techniques in their quantitation. These restrictions, added to the fact of not having commercial availability of these carbamates, led the use of ¹H NMR spectroscopy for the quantitative determination. The calibration curves resulted in an excellent adjustment of the expected values related to the reference values and maximum error of prediction of 0.594 %. Two chemical absorption processes of CO₂ gas were performed in semi-pilot scale and the obtained results were of 1.02 % and 0.98 % of absorbed CO₂ by MEA and DEA solutions, respectively. Both processes were simulated using Aspen Plus software, presenting 1.18 % of CO₂ absorbed by MEA solution and 1.00 % by DEA solution.

Key-words: infrared; alkanolamines; calibration curves; CO₂.

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS.....	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1. Processos de absorção de CO ₂	27
3.1.1. Alcanolaminas usadas em processos de absorção de CO ₂	31
3.1.2. Reações entre alcanolaminas primárias e secundárias com CO ₂	33
3.1.2.1. Mecanismo por formação de <i>zwitterion</i>	34
3.1.2.2. Mecanismo por formação de ácido carbâmico.....	35
3.1.2.3. Mecanismo de reação com alcanolaminas terciárias.....	37
3.1.3. Misturas de alcanolaminas em processos de absorção gás CO ₂	38
3.1.4. Quantificações dos produtos provenientes do processo de absorção por espectroscopia no IV.....	39
3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	41
3.2.1. Processo de absorção da radiação no infravermelho.....	42
3.2.2. Frequência de vibração molecular.....	46
3.2.3. Tipos de vibração molecular.....	47
3.2.4. Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	48
3.3. Análise quantitativa por espectroscopia no IV.....	50
3.3.1. Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS.....	52
3.3.2. Ferramentas de avaliação do desempenho dos modelos multivariados	56
3.3.3. Ferramentas para detecção de amostras anômalas (<i>outliers</i>).....	59
3.3.3.1. <i>Leverage</i> ou Alavancagem (h_i).....	59
3.3.3.2. Resíduos de <i>Student</i> (r_i).....	60
3.3.4. Tratamentos espectrais.....	62
3.4. Técnicas instrumentais de referência.....	63
3.4.1. Titulação Potenciométrica.....	63
3.4.2. Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas Tandem (HPLC-MS/MS).....	65
3.4.3. Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID).....	6
3.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	71

3.5. Validação dos modelos de calibração.....	74
3.5.1. Exatidão.....	75
3.5.2. Precisão.....	75
3.5.3. Robustez.....	76
3.5.4. Linearidade.....	76
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
4.1. Materiais e reagentes.....	78
4.1.1. Equipamentos.....	78
4.2. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	79
4.2.1. Procedimento 1: Obtenção das curvas analíticas por IV para quantificação de amostras aquosas de aminas puras ³	80
4.2.2. Procedimento 2: Obtenção das curvas analíticas por IV para quantificação de amostras aquosas de misturas de aminas ⁵	85
4.2.2.1. Comparação entre as técnicas cromatográficas HPLC-MS/MS e GC-FID na análise das misturas de aminas.....	91
4.2.2.2. Procedimento para obtenção das curvas analíticas por GC-FID das aminas puras e quantificação das 15 misturas-padrão.....	92
4.2.3. Procedimento 3: Obtenção das curvas analíticas por IV para quantificação da porcentagem de CO _{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA.....	97
4.2.3.1. Análises dos carbamatos de MEA e DEA por espectroscopia de RMN de ¹ H.....	100
4.2.3.2. Análises dos carbamatos de MEA e DEA por espectroscopia no IV.....	102
4.2.4. PROCEDIMENTOS DE VALIDAÇÃO EXTERNA DAS CURVAS ANALÍTICAS.....	103
4.2.4.1. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação de amostras de aminas puras.....	103
4.2.4.2. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação das misturas de aminas.....	105
4.2.4.3. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação da porcentagem de CO _{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA.....	107
4.2.5. Dificuldades Analíticas.....	111
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
5.1. Curvas de calibração por IV das soluções aquosas de aminas puras (MEA, DEA e MDEA).....	114
5.1.1. Comparação quantitativa entre dados de pesagem e titulação potenciométrica.....	139

5.2. Curvas de calibração por IV para quantificação de MEA, DEA e MDEA em misturas.....	141
5.2.1. Resultados da quantificação das 15 misturas-padrão por GC-FID.....	144
5.3. Curvas de calibração por IV para quantificação da porcentagem de CO _{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA.....	158
5.4. RESULTADOS DA VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO.....	176
5.4.1. Resultados da validação externa dos modelos de calibração das aminas puras.....	176
5.4.2. Resultados da validação externa dos modelos de misturas de aminas.....	181
5.4.3. Resultados da validação externa dos modelos de calibração que quantificam a porcentagem de CO _{2(g)} absorvido por soluções de MEA e DEA.....	189
5.4.4. Resultados do processo de absorção de CO _{2(g)} por soluções aquosas de MEA e DEA em escala semipiloto.....	193
6. CONCLUSÕES.....	197
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199
APÊNDICE 1 – Trabalho apresentado oralmente no 3º Congresso Brasileiro de CO ₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado no Rio de Janeiro nos dias 28 e 29 de abril de 2015.....	210
APÊNDICE 2 – Trabalho apresentado oralmente na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia – SP nos dias 25 a 28 de maio de 2015.....	215

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas das alcanolaminas MEA, DEA e MDEA.....	32
TABELA 2 – Valores de pKa das alcanolaminas.....	33
TABELA 3 – Concentrações iniciais, em porcentagem em massa, e após diluição, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, das amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA.....	87
TABELA 4 – Condições analíticas do HPLC-MS/MS.....	87
TABELA 5 – Condições do gradiente de eluição no HPLC.....	88
TABELA 6 – Planejamento experimental do preparo das misturas-padrão de aminas.....	90
TABELA 7 – Condições analíticas empregadas na análise por IV das misturas-padrão.....	91
TABELA 8 – Condições cromatográficas do GC-FID.....	93
TABELA 9 – Rampa de temperatura da coluna analítica usada na separação das aminas presentes nas misturas.....	94
TABELA 10 – Tempos de reação de síntese dos carbamatos-padrão de MEA e DEA.....	99
TABELA 11 – Concentrações das amostras de MEA, DEA e MDEA, em porcentagem em massa, usadas na validação de seus respectivos modelos de calibração.....	103
TABELA 12 – Tempos de reação de síntese dos carbamatos de MEA e DEA.....	107
TABELA 13 – Condições do processo de absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ pelas alcanolaminas MEA e DEA.....	109
TABELA 14 – Concentrações, em porcentagem em massa, das amostras-padrão das soluções aquosas de aminas (MEA, DEA e MDEA) determinadas por titulação potenciométrica.....	117
TABELA 15 – Faixa de valores de pH no ponto de equivalência nas titulações ácido-base das soluções-padrão de MEA, DEA e MDEA.....	118
TABELA 16 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de MEA com concentrações de 5 a 50% (m/m).....	120
TABELA 17 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de DEA com concentrações de 5 a 50% (m/m).....	120
TABELA 18 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de MDEA com concentrações de 3 a 40% (m/m).....	121

TABELA 19 – Valores das constantes de dissociação (K_b) das alcanolaminas.....	123
TABELA 20 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos de calibração e tratamentos espectrais aplicados aos espectros.....	129
TABELA 21 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de calibração.....	131
TABELA 22 – Comparação entre valores de concentração das misturas obtidos por pesagem e HPLC-MS/MS.....	143
TABELA 23 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos binários de calibração por IV e tratamentos espectrais aplicados.....	152
TABELA 24 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos ternários de calibração por IV e tratamentos espectrais aplicados.....	152
TABELA 25 – Valores dos parâmetros de desempenho dos modelos de calibração das aminas em misturas binárias.....	155
TABELA 26 – Valores dos parâmetros de desempenho dos modelos de calibração das aminas em misturas ternárias.....	155
TABELA 27 – Comparação dos valores da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$, em massa, obtidos por pesagem e por RMN de ^1H nos diferentes tempos de reação de síntese dos carbamatos de MEA e DEA.....	162
TABELA 28 – Comparação quantitativa das espécies carbamato e MEA residual presentes no sistema de absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ em solução de MEA.....	165
TABELA 29 – Regiões e tratamentos usados nos conjuntos de espectros que compuseram os modelos de calibração de carbamatos de MEA e DEA...	169
TABELA 30 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de calibração 1 e 2.....	171
TABELA 31 – Valores de concentração, em porcentagem em massa, das amostras de validação de MEA, DEA e MDEA, seguidas de seus respectivos valores de pH no ponto de equivalência.....	177
TABELA 32 – Valores de concentração e pH no ponto de equivalência nas titulações das amostras de validação com concentração intermediária, com diferentes tempos de adição de ácido.....	178
TABELA 33 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 25 °C.....	179
TABELA 34 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 28 °C.....	180
TABELA 35 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 40 °C.....	180
TABELA 36 – Valores de concentração de referência, por pesagem e GC-FID, das amostras de misturas para a validação dos modelos.....	183
TABELA 37 – Resultados da validação externa dos modelos de calibração binários de MEA, DEA e MDEA.....	184

TABELA 38 – Resultados da validação externa dos modelos de calibração ternários de MEA, DEA e MDEA.....	185
TABELA 39 – Quantificação das amostras de validação externa por RMN de ^1H	189
TABELA 40 – Resultados da validação dos modelos de calibração 1 e 2 na temperatura de 25 °C.....	190
TABELA 41 – Comparação quantitativa experimental e por simulação da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por solução aquosa de MEA no processo de absorção química em escala semipiloto.....	194
TABELA 42 – Comparação quantitativa experimental e por simulação da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por solução aquosa de DEA no processo de absorção química em escala semipiloto.....	194

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Diagrama esquemático dos processos de absorção e adsorção empregados na captura do dióxido de carbono.....	28
FIGURA 2 – Esquema de um processo de absorção de CO ₂ em coluna recheada: (a) recheio estruturado; (b) recheio randômico ou aleatório do tipo Raschig; (c) recheio randômico ou aleatório do tipo Pall.....	30
FIGURA 3 – Estruturas químicas das alcanolaminas MEA, DEA e MDEA usadas em processos de absorção de CO _{2(g)}	31
FIGURA 4 – Fórmulas estruturais dos carbamatos de MEA e DEA: (a) 2-hidroxietilcarbamato, proveniente da reação do CO _{2(g)} com a MEA; (b) bis-(2-hidroxietilcarbamato), proveniente da reação do CO _{2(g)} com a DEA.....	36
FIGURA 5 – Representação do modelo “esfera-mola” de uma molécula durante a absorção de radiação na região do infravermelho, com movimentos de compressão (-d) e estiramento (+d) da ligação.....	43
FIGURA 6 – Curvas de energia potencial de um oscilador harmônico (1) e anarmônico (2).....	45
FIGURA 7 – Modos de vibração molecular: deformações de estiramento e angulares.....	48
FIGURA 8 – Organização dos dados espectrais na matriz X e dos dados da propriedade de interesse na matriz Y.....	53
FIGURA 9 – Representação diagramática do <i>boxplots</i>	61
FIGURA 10 – Representação de um espectrômetro de massas Tandem triploquadropolar (MS/MS).....	67
FIGURA 11 – Etapas seguidas para o preparo e quantificação por titulação potenciométrica das amostras-padrão das soluções aquosas de aminas puras (MEA, DEA e MDEA).....	80
FIGURA 12 – Titulador usado na determinação da concentração mássica dos padrões analíticos de aminas puras (MEA, DEA e MDEA), <i>Schott Instruments</i> , TitroLine Easy.....	81
FIGURA 13 – Etapas seguidas para a construção das curvas de calibração por espectroscopia no IV dos padrões analíticos de aminas puras (MEA, DEA e MDEA).....	82
FIGURA 14 – Injeção dos padrões analíticos na célula de amostragem para amostras líquidas no espectrofotômetro de IV, <i>Mettler Toledo</i> , React IR 45m.....	83
FIGURA 15 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas (HPLC-MS/MS), usado como técnica de referência na quantificação dos padrões analíticos de misturas de aminas, <i>AB Sciex 3200 Q Trap LC/MS/MS System</i>	85

FIGURA 16 – Etapas de preparo dos padrões analíticos e construção das curvas de calibração das soluções de aminas puras (MEA, DEA e MDEA) por HPLC-MS/MS.....	86
FIGURA 17 – Procedimento de preparo e quantificação das 15 amostras-padrão de misturas por HPLC-MS/MS para obtenção da curva analítica por IV.....	89
FIGURA 18 – Diagrama triangular empregado no preparo das amostras-padrão de misturas de aminas.....	90
FIGURA 19 – Cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama, <i>Shimadzu</i> , GC-17A.....	93
FIGURA 20 – Etapas de quantificação por GC-FID das 15 misturas-padrão...	94
FIGURA 21 – Decomposição do diagrama triangular para misturas para a obtenção das curvas analíticas específicas para quantificação das aminas em misturas binárias e ternárias.....	96
FIGURA 22 – Procedimento de síntese e análises por RMN de ^1H e IV dos carbamatos de MEA e DEA.....	97
FIGURA 23 – Frascos de vidro com tampa e ponteira usados na síntese dos carbamatos de MEA e DEA.....	98
FIGURA 24 – Aparato empregado no borbulhamento das soluções aquosas de MEA e DEA com gás o CO_2 , diluído em corrente gasosa e controle de vazão por rotâmetros.....	99
FIGURA 25 – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de ^1H usado nas análises dos carbamatos de MEA e DEA, <i>BRUKER</i> , modelo AIII 300, 7 Tesla.....	101
FIGURA 26 – Diagrama triangular empregado no planejamento do preparo das amostras de misturas-padrão para validação.....	105
FIGURA 27 – Célula para análise de amostras gasosas por IV.....	110
FIGURA 28 – Curvas de titulação das amostras-padrão de soluções de aminas puras com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,5 M: (a) solução de MEA 50%, (c) solução de DEA 50% e (e) solução de MDEA 40%. Os gráficos (b), (d) e (f) referem-se às curvas de 1º derivada das soluções de MEA 50%, DEA 50% e MDEA 40%, respectivamente.....	115
FIGURA 29 – Resultados das componentes da variância referentes à amostragem e à titulação nas quantificações de amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA.....	122
FIGURA 30 – Curvas de titulação potenciométrica das amostras-padrão das soluções de aminas puras com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,1 M, após modificações no método analítico: (a) solução aquosa com 39% de MEA; (b) solução aquosa com 26% de DEA; (c) solução aquosa com 29% de MDEA.....	124
FIGURA 31 – Espectros de IV dos padrões analíticos de MEA com concentrações na faixa entre 5 e 50% (m/m).....	126

FIGURA 32 – Espectros de IV dos padrões analíticos de DEA com concentrações na faixa entre 5 e 50% (m/m).....	127
FIGURA 33 – Espectros de IV dos padrões analíticos de MDEA com concentrações na faixa entre 3 e 40% (m/m).....	128
FIGURA 34 – Comparação entre os valores de concentração preditos, por espectroscopia no IV, em função dos valores de concentração de referência dos padrões analíticos de soluções de aminas puras.....	130
FIGURA 35 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de MEA, DEA e MDEA.....	132
FIGURA 36 – Gráficos dos valores de PRESS <i>versus</i> fatores e variabilidade dos dados <i>versus</i> fatores.....	134
FIGURA 37 – Gráficos de visualização dos <i>outliers</i> do modelo de MEA.....	135
FIGURA 38 – Gráficos de visualização de <i>outliers</i> do modelo de DEA.....	136
FIGURA 39 – Gráficos de visualização de <i>outliers</i> do modelo de MDEA.....	137
FIGURA 40 – Distribuição dos resíduos <i>versus leverage</i> após a remoção dos <i>outliers</i> dos conjuntos de amostras de MEA e DEA.....	138
FIGURA 41 – Avaliação do ajuste dos dados de concentração obtidos por titulação <i>versus</i> dados obtidos por pesagem.....	140
FIGURA 42 – Curvas de calibração por HPLC-MS/MS para quantificação de MEA, DEA e MDEA.....	142
FIGURA 43 – Distribuição dos resíduos provenientes da quantificação das misturas-padrão de aminas por HPLC-MS/MS e pesagem.....	143
FIGURA 44 – Cromatograma de padrão analítico contendo uma mistura de MEA, DEA, MDEA e acetona como padrão interno.....	145
FIGURA 45 – Curvas de calibração por GC-FID para quantificação de MEA, DEA e MDEA.....	146
FIGURA 46 – Distribuição dos resíduos referentes à quantificação por pesagem e por GC-FID em função da concentração determinada por pesagem.....	147
FIGURA 47 – Avaliação do ajuste dos dados de concentração obtidos por GC-FID <i>versus</i> dados de concentração obtidos por pesagem.....	149
FIGURA 48 – Espectros de IV dos padrões analíticos de misturas binárias e das composições puras.....	151
FIGURA 49 – Espectros de IV dos padrões analíticos de misturas ternárias e das composições puras.....	151
FIGURA 50 – Comparação entre os valores de concentração preditos de MEA, DEA e MDEA em misturas binárias, por espectroscopia no IV, em função dos valores de concentração de referência.....	153
FIGURA 51 – Comparação entre os valores de concentração preditos de MEA, DEA e MDEA em misturas ternárias, por espectroscopia no IV, em	

função dos valores de concentração de referência.....	154
FIGURA 52 – Comparação dos valores de RMSEP dos modelos binários e ternários obtidos com dados de pesagem e GC-FID.....	157
FIGURA 53 – Espectros de RMN de ^1H das amostras de carbamato de MEA: (a) espectro da solução de MEA inicial; (b) espectro de carbamato de MEA após 5 minutos de reação; (c) espectro de carbamato de MEA após 20 minutos de reação.....	159
FIGURA 54 – Espectros de RMN de ^1H das amostras de carbamato de DEA: (a) espectro da solução de DEA inicial; (b) espectro de carbamato de DEA após 10 minutos de reação; (c) espectro de carbamato de DEA após 27 minutos de reação.....	160
FIGURA 55 – Evolução da absorção do gás CO_2 em solução aquosa de MEA e DEA em diferentes tempos de reação. Representação gráfica dos dados apresentados na TAB. 27.....	163
FIGURA 56 – Concentração, em porcentagem molar, das espécies MEA residual e carbamato presentes no sistema MEA- CO_2 em função das diferentes cargas de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ adicionadas no sistema reacional.....	164
FIGURA 57 – Concentração, em porcentagem molar, das espécies DEA residual e carbamato presentes no sistema DEA- CO_2 em função das diferentes cargas de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ adicionadas ao sistema reacional.....	166
FIGURA 58 – Espectros de IV dos padrões analíticos de 2-hidroxietilcarbamato, em que cada espectro refere-se a um tempo de reação.....	167
FIGURA 59 – Espectros de IV dos padrões analíticos de bis-(2-hidroxietilcarbamato), em que cada espectro refere-se a um tempo de reação.....	167
FIGURA 60 – Comparação entre os valores de concentração do $\text{CO}_{2(\text{g})}$ absorvido por soluções de MEA e DEA, preditos por espectroscopia no IV, em função dos valores quantitativos de referência.....	170
FIGURA 61 – Gráficos da variabilidade dos dados explicada em cada fator nos modelos 1 e 2.....	172
FIGURA 62 – Detecção de <i>outliers</i> do modelo 1 por meio do gráfico de distribuição e gráficos <i>boxplots</i> dos parâmetros resíduos padronizados e <i>leverage</i>	173
FIGURA 63 – Detecção de <i>outliers</i> do modelo 2 por meio do gráfico de distribuição e gráficos <i>boxplots</i> dos parâmetros resíduos padronizados e <i>leverage</i>	174
FIGURA 64 – Distribuição dos resíduos nos modelos de calibração validados de MEA, DEA e MDEA.....	182
FIGURA 65 – Histogramas de distribuição dos resíduos nos modelos de calibração binários e ternários por pesagem para quantificação de MEA, DEA e MDEA.....	188

FIGURA 66 – Gráficos da distribuição dos resíduos nos modelos validados referentes à quantificação da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por solução de MEA (a) e (b) e DEA (c) e (d).....	192
FIGURA 67 – Quantificação por espectroscopia no IV da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA nos processos de absorção em coluna de vidro e escala semipiloto.....	196

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Am	Amina residual
AmH⁺	Amina protonada
AmCO₂⁻	Carbamato
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
CCS	Captura e armazenagem de carbono (do inglês, <i>Carbon Capture and Storage</i>)
Da	Dalton, unidade de massa usual em espectrometria de massas, significando a razão massa/carga da espécie química
DEA	Dietanolamina
DEAH⁺	Dietanolamina protonada
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FAR	Infravermelho distante (do inglês, <i>Far Infrared</i>)
FID	Detector por ionização de chama (do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i>)
GC	Cromatografia a gás (do inglês, <i>Gas Chromatography</i>)
GC-FID	Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (do inglês, <i>Gas Chromatography Flame Ionization Detector</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HPLC-MS/MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas Tandem (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>)
IV	Infravermelho
IV-TF	Infravermelho com Transformada de Fourier
MDEA	Metildietanolamina
MDEAH⁺	Metildietanolamina protonada
MEA	Monoetanolamina
MEAH⁺	Monoetanolamina protonada
MIR	Infravermelho médio (do inglês, <i>Middle Infrared</i>)
NIPALS	<i>Non-linear Iterative Partial Least Squares</i>
NIR	Infravermelho próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i>)
PLS	Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>)

PRESS	Soma dos quadrados do erro de predição (do inglês, <i>Predicted Residual Error Sum of Squares</i>)
R²	Coeficiente de ajuste da regressão
RMN de ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMSEC	Raiz da média quadrática dos erros de calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	Raiz da média quadrática dos erros de validação cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>)
RMSEP	Raiz da média quadrática dos erros de previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error Prediction</i>)
TEA	Trietanolamina

1. INTRODUÇÃO

Considerado como um dos gases que mais contribuem para a intensificação do efeito estufa, o dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais responsáveis pelo o aquecimento global e consequentes mudanças climáticas.

Estudos de monitoramento mostram que as emissões antropogênicas de gases do efeito estufa foram crescentes no período de 1970 a 2010, sendo que as emissões de CO₂ provenientes da combustão de combustíveis fósseis e de processos industriais contribuíram com aproximadamente 78 % do total das emissões gasosas (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2014).

As maiores taxas registradas ocorreram entre os anos de 2000 e 2010, período no qual as emissões de CO₂ apresentaram taxa similar à atingida em 40 anos. Tais níveis de emissão são atribuídos, em grande parte, ao crescimento econômico e populacional (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2014).

Segundo o INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (2007), em seu 4º relatório de avaliação sobre as mudanças climáticas, no século XX, a temperatura na superfície da Terra aumentou $0,74 \pm 0,18$ °C. Para que a temperatura global fosse aumentada em 2 °C, a concentração limite de CO₂ na atmosfera deveria ser de cerca de 400 µg L⁻¹, e, segundo Fle Queré *et al.*, (2014), essa concentração já foi ultrapassada em 2013.

No 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado em abril de 2015, muito foi discutido a respeito do cenário das emissões do gás CO₂ e sobre o comprometimento dos países com relação ao cumprimento das metas de redução estabelecidas em tratados internacionais. Nos países em franco desenvolvimento a tendência observada é o crescente aumento das emissões, impulsionado pela maior produção e consumo como consequência da melhoria de suas economias. No Brasil, até o ano de 2005, a maior parte das emissões do CO₂ foi atribuída ao desmatamento. A partir

de 2010, houve uma mudança nesse cenário, sendo a produção de energia a maior responsável pelas emissões.

Segundo o 1º relatório sobre emissões e remoções de gases do efeito estufa no período de 1990 a 2008, no Estado de São Paulo, as mais altas taxas de emissão de CO₂ foram devidas à queima de derivados do petróleo, tendo um aumento de 48 % no referido período. Ressalta-se ainda que o setor com maior participação no consumo de combustíveis fósseis foi o de transportes, sendo responsável por 54 % do total das emissões de CO₂. Em seguida, apareceu o setor industrial com 30 % do total das emissões do gás (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

Tal fato tem motivado uma intensa pesquisa, em nível mundial, cujo foco é no desenvolvimento de tecnologias que promovam a captura do CO₂ proveniente, principalmente, da combustão de combustíveis fósseis.

Dentre as tecnologias atualmente disponíveis, a captura do gás por meio da absorção química e com o emprego de solventes químicos é considerada o método mais efetivo.

Usualmente, esses processos são desenvolvidos com a finalidade de serem integrados a fontes estacionárias emissoras do gás CO₂ com concentrações volumétricas da ordem de aproximadamente 10 a 15 %, em mistura com os demais gases de combustão em uma corrente gasosa.

Tradicionalmente a absorção química ocorre em colunas de absorção verticais recheadas em um processo contra corrente, ocorrendo o contato entre a corrente gasosa e a solução absorvedora, que é introduzida pelo topo da coluna.

Os absorvedores mais comumente empregados em processos de absorção são as alcanolaminas, principalmente a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Ambas têm grande importância industrial e destacam-se por sua elevada afinidade por gases ácidos, apresentando alta taxa de reação com o CO₂ (BÖTTINGER *et al.*, 2008).

Um grande atrativo no emprego de soluções aquosas de alcanolaminas é a possibilidade do uso combinado de aminas terciárias com as primárias e secundárias, contribuindo para a maior eficiência na absorção química do gás e promovendo a diminuição da demanda energética no processo de dessorção. Nesse contexto, o emprego da metildietanolamina (MDEA) tem grande destaque em misturas com MEA e DEA.

A avaliação da eficiência de um processo de absorção é realizada pela determinação dos parâmetros de transferência de massa tanto da fase gás como da fase líquida. No entanto, observa-se com maior frequência que apenas o CO_2 na fase gasosa, na entrada e na saída do processo, é quantificado por espectroscopia no infravermelho (IV), sendo essa análise dificultada em função do estado físico do componente analisado. Uma situação ideal e com menos propensão a erros é a possibilidade de se quantificar o gás absorvido na fase líquida, notadamente sob a forma de carbamato.

Nos últimos anos tem ocorrido uma intensificação do emprego da espectroscopia no IV em análises quantitativas do $\text{CO}_{2(g)}$ dissolvido na fase líquida, sendo ainda restritas as publicações sobre os detalhes da metodologia analítica.

A espectroscopia no IV apresenta como uma das principais vantagens a possibilidade de ser empregada diretamente no processo de absorção permitindo o monitoramento *online* da reação química.

Quantificações por espectroscopia no IV requerem curvas de calibração específicas para cada composto analisado, sendo necessário o uso de uma técnica instrumental de referência que possa quantificar com alta precisão a concentração das amostras-padrão componentes das curvas analíticas.

Nesse contexto, o enfoque do presente trabalho foi o de quantificar, por meio da espectroscopia no IV, a concentração de soluções absorvedoras cuja composição foi constituída por apenas uma amina (MEA, DEA ou MDEA), também citadas ao longo do texto como amostras de aminas puras, e o teor de aminas em amostras compostas a partir da mistura de MEA, DEA e MDEA, além dos carbamatos de MEA e DEA, expressos em termos da porcentagem mássica de $\text{CO}_{2(g)}$ incorporado na fase líquida.

O planejamento inicial desse trabalho previa o uso da cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (HPLC-MS/MS) para a quantificação das amostras constituídas pela mistura de aminas e das amostras de carbamatos. No entanto, no decorrer do desenvolvimento experimental deparou-se com algumas dificuldades analíticas que levaram à substituição da HPLC-MS/MS pela cromatografia a gás (GC) e o uso da espectroscopia por RMN de ^1H para a quantificação dos carbamatos. O teor de um único tipo de amina em

amostras aquosas foi determinado pelo o emprego da titulação potenciométrica, utilizada como técnica de referência.

Ressalta-se que esse trabalho é uma sequência de outros estudos na área de absorção de CO₂ já finalizados e desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Foi originado a partir da necessidade de se implementar a metodologia analítica destinada à quantificação dos produtos gerados nos processos de absorção química. Os equipamentos analíticos e demais insumos laboratoriais foram subsidiados pela agência financiadora FAPESP em projeto anteriormente desenvolvido.

O cumprimento dos objetivos propostos foi possível pela parceria entre três institutos de pesquisa que deram o suporte técnico necessário para a realização da parte experimental. As análises por espectroscopia no IV, titulações e GC foram realizadas no departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. O CemsaLab – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN disponibilizou o equipamento necessário para a realização das análises por HPLC-MS/MS. As análises por espectroscopia de RMN de ¹H foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Diante da escassez de informações referentes a quantificações por espectroscopia no IV, principalmente de misturas de aminas e carbamatos, a relevância desse trabalho destaca-se por contribuir com o desenvolvimento de metodologias que compreendem desde o preparo de padrões analíticos e suas quantificações até a obtenção de curvas de calibração específicas para cada tipo de composto. Além disso, faz recomendações acerca de quais técnicas de referência são mais apropriadas considerando as características peculiares de cada tipo de amostra analisada, apresentando suas possibilidades e limitações.

No item 3 – Revisão da Literatura estão apresentados os tópicos relacionados à captura do gás CO₂ por meio da absorção química, as alcanolaminas comumente usadas como absorvedores e as técnicas instrumentais de análise. No item 4, Materiais e Métodos, tem-se a descrição dos materiais e equipamentos e o detalhamento dos procedimentos analíticos usados no preparo e quantificações das amostras-padrão. Na sequência, item 5, estão apresentados os resultados e discussões provenientes da quantificação das

amostras-padrão, das curvas de calibração por IV e os resultados do processo de validação.

2. OBJETIVOS

Desenvolver procedimentos analíticos com base na combinação de técnicas instrumentais de referência com a espectroscopia no infravermelho, visando à construção de curvas de calibração por IV para a quantificação de soluções aquosas compostas por apenas um tipo de amina, pela mistura de aminas e carbamatos provenientes do processo de absorção do gás CO₂.

Como objetivos específicos têm-se:

- a. Construir curvas de calibração por espectroscopia no IV específicas para a quantificação de amostras aquosas de MEA, DEA e MDEA com o emprego da titulação potenciométrica como técnica de referência;
- b. Construir curva de calibração por espectroscopia no IV para a quantificação de misturas aquosas de aminas (MEA, DEA e MDEA) com o emprego da GC-FID como técnica de referência;
- c. Construir curvas de calibração por espectroscopia no IV para a quantificação de carbamatos de MEA e DEA com o emprego da espectroscopia de RMN de ¹H como técnica de referência;
- d. Validar as curvas analíticas obtidas por espectroscopia no IV.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo inicia-se com uma abordagem resumida sobre os processos de absorção do gás CO_2 com o emprego de alcanolaminas como absorvedores. Por envolver reação química, tais processos também são conhecidos por absorção reativa.

A seguir, estão apresentadas as alcanolaminas estudadas nesse trabalho, seus mecanismos de reação com o $\text{CO}_{2(g)}$ e a formação das possíveis espécies químicas decorrentes da absorção.

A partir do subitem 3.2, com exceção da espectroscopia no infravermelho (IV), cuja fundamentação teórica foi discutida com mais detalhes, estão apresentados os aspectos gerais das técnicas analíticas que foram usadas como referência na quantificação das amostras-padrão constituintes das curvas de calibração.

Ainda no tópico de espectroscopia no IV é abordada, de forma resumida, a teoria de calibração multivariada, comumente empregada na construção de curvas analíticas.

No subitem 3.5, apresenta-se, de forma sucinta, o processo de validação e as figuras de mérito usadas na avaliação do desempenho dos modelos de calibração.

3.1. Processos de absorção do gás CO₂

As emissões antropogênicas do CO_{2(g)} são em grande parte provenientes da combustão de combustíveis fósseis e de processos industriais, notadamente os químicos, petroquímicos, indústria cimenteira, aço e alumínio (ROBINSON *et al.*, 2012; BOUGIE, ILIUTA, 2010).

Reduções significativas das emissões de gases que contribuem para o aumento do efeito estufa envolvem uma mudança na abordagem de produção e no consumo de energia, caracterizando-se como um processo mais demorado. Por outro lado, reduções das emissões em curto prazo são de extrema importância e requerem o desenvolvimento e a implantação de tecnologias que promovam a remoção imediata de tais poluentes (ROBINSON *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, um grande número de publicações relacionadas ao desenvolvimento de tecnologias de controle de gases vem sendo divulgado. Dentre essas tecnologias, a captura seguida pelo armazenamento do CO_{2(g)} (CCS, do inglês, *Carbon Capture and Storage*) é provavelmente a que apresenta o maior desempenho na redução das emissões provenientes de fontes estacionárias, sendo particularmente interessante devido à sua flexibilidade operacional e adaptabilidade a novas instalações (ADEOSUN, ABU-ZAHRA, 2013).

A CCS baseia-se na separação do CO₂ presente em uma corrente de gases de combustão, em mistura com outros componentes, com sua posterior compressão e armazenagem (RICHNER e PUXTY, 2012). A integração de tecnologias de captura pós-combustão oferece alto potencial de redução das emissões. Segundo Conway *et al.*, (2011), tecnologias de captura são uma abordagem promissora, capazes de proporcionar reduções em curto prazo das emissões de CO₂.

Atualmente, existe uma ampla gama de tecnologias para a captura de CO_{2(g)} baseadas em diferentes processos físicos e químicos, incluindo: absorção, adsorção, membranas, processos criogênicos e sistemas microbiológicos (RAO, RUBIN, 2002).

Na FIG. 1 está apresentado um diagrama esquemático que demonstra processos de absorção química e adsorção de CO₂.

FIGURA 1 – Diagrama esquemático dos processos de absorção e adsorção empregados na captura do dióxido de carbono
 Fonte: Adaptado pela autora de Yu *et al.*, 2012.

Dentre essas, a técnica mais consolidada para a captura do CO₂ baseia-se na absorção química do gás por solventes químicos. A reação ocorre a temperaturas relativamente baixas, tipicamente 40 °C, e pressão próxima à atmosférica, havendo a possibilidade de regeneração térmica do solvente pelo emprego de temperaturas mais elevadas em um processo de dessorção (RODRIGUEZ-FLORES, 2011). Segundo Matsuzaki *et al.*, (2013), “a absorção química é atualmente uma das tecnologias mais promissoras para a captura de CO₂”. É um processo já bem estabelecido e intensamente empregado na remoção do CO₂ presente em correntes gasosas, a alta pressão, na manufatura de gás hidrogênio, amônia, gás natural sintético e no tratamento de gás natural (ASTARITA *et al.*, 1983).

A absorção gasosa é uma operação unitária difusional em que um ou vários componentes da mistura gasosa de alimentação se dissolve no líquido. Comumente, operações de absorção são representadas como uma sequência de estágios de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa (NASSER JÚNIOR, 2009).

Um processo de absorção tradicional ocorre, normalmente, pelo contato entre o gás e a solução absorvedora em colunas de absorção verticais e cilíndricas, nas quais são instalados em seu interior dispositivos de contato, tais como pratos ou recheios, sendo esses últimos classificados em estruturados ou randômicos. Além de garantir uma alta superfície de contato entre as fases, os dispositivos de contato promovem a turbulência necessária para que ocorra a transferência de massa e energia, permitindo que sejam atingidos baixos níveis de $\text{CO}_{2(g)}$ na saída do processo (NASSER JÚNIOR, 2009; HOFF, 2003).

O desempenho do processo de absorção pode ser determinado não somente pela escolha adequada do líquido absorvedor como também pelas condições do processo. Assim, a seleção adequada dos dispositivos de contato é uma etapa primordial, influenciando diretamente na eficiência da absorção.

De forma geral, colunas providas de pratos são adequadas quando a reação química envolvida requer apreciável tempo de residência e quando as capacidades de alimentação são elevadas. A desvantagem do uso de pratos é a elevada perda de carga da fase gasosa, resultando em elevado consumo energético (NASSER JÚNIOR, 2009).

A reconhecida vantagem do uso de recheios, cuja principal característica é a elevada área superficial, é sua baixa perda de carga quando comparada aos pratos. Recheios estruturados têm grandes espaços vazios resultando em perdas de carga desprezíveis. No entanto, por imporem menor tempo de residência à fase líquida, resultam na diminuição da eficiência, ao contrário do que se observa com os recheios randômicos (NASSER JÚNIOR, 2009).

Na FIG. 2, tem-se uma representação de um processo de absorção convencional. O líquido absorvedor tem um fluxo descendente que percola por entre o recheio ou pratos da coluna, em contracorrente ao fluxo ascendente de uma mistura gasosa contendo o gás CO_2 proveniente de um processo de combustão. Segundo Dey e Aroonwilas (2006), a absorção por solução aquosa de alcanolamina é uma técnica comercialmente disponível para a captura de CO_2 em correntes gasosas com concentração de aproximadamente 10-12 % em volume.

FIGURA 2 – Esquema de um processo de absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ em coluna recheada: (a) recheio estruturado; (b) recheio randômico ou aleatório do tipo Raschig; (c) recheio randômico ou aleatório do tipo Pall
 Fonte: Adaptado pela autora de HOFF, 2003.

De acordo com Hoff (2003), um solvente químico ideal é aquele que apresenta uma alta taxa de reação com o gás CO_2 , além de requerer baixo consumo energético em seu processo de regeneração. Nesse contexto, as alcanolaminas, por apresentarem as propriedades desejadas, são amplamente empregadas em processos de absorção de gases ácidos como o CO_2 e o H_2S .

Segundo Ciftja *et al.*, (2014) “a absorção química com o emprego de aminas é a tecnologia mais viável para a captura do CO_2 , com grande potencial para ser empregada futuramente”.

3.1.1. Alcanolaminas usadas em processos de absorção de CO₂

O emprego de alcanolaminas como absorventes de gases ácidos iniciou-se pelo estudo e aplicação da trietanolamina (TEA), que foi a primeira alcanolamina disponível comercialmente usada em plantas de tratamento de gases. Posteriormente, deu-se início ao estudo das demais alcanolaminas atualmente usadas em processos de absorção (KOHL, NIELSEN, 1997).

No presente trabalho foram estudadas as alcanolaminas MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina) e MDEA (metildietanolamina), cujo emprego em processos de absorção tem se intensificado nos últimos anos, notadamente em misturas. Suas reações de absorção e dessorção com o gás CO₂ têm sido cada vez mais estudadas para a identificação de potenciais melhorias na eficiência da reação (JACKSON *et al.*, 2009). Na FIG. 3 estão apresentadas suas estruturas químicas.

FIGURA 3 – Estruturas químicas das alcanolaminas MEA, DEA e MDEA usadas em processos de absorção de CO_{2(g)}

Fonte: Adaptado pela autora de HOFF, 2003.

As aminas são classificadas em primárias, secundárias e terciárias, de acordo com número de átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio. A MEA é uma amina primária, apresentando dois hidrogênios ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. A DEA é uma amina secundária, tendo apenas um hidrogênio ligado ao nitrogênio, e a MDEA é uma amina terciária, não havendo a ligação N-H em sua estrutura.

As alcanolaminas contêm dois grupos funcionais em sua estrutura molecular: amino e álcool, o que lhes proporciona características e capacidade de sofrer reações comuns a ambos os grupos. A presença do grupo hidróxi (-OH) promove a redução da pressão de vapor e o aumento de sua solubilidade em água. O grupo amino (-NH) fornece alcalinidade, favorecendo a reação com o CO₂ (KOHL, NIELSEN, 1997).

A MEA é a mais simples das etanolaminas, sintetizada pela reação do óxido de eteno com amônia, Reação (3.1). A DEA é obtida a partir da reação do óxido de eteno com MEA, Reação (3.2). A síntese da MDEA, também um amino álcool, ocorre a partir da reação do óxido de eteno com a mono-metiletanolamina, Reação (3.3).

Na TAB. 1 estão apresentadas algumas propriedades físico-químicas da MEA, DEA e MDEA.

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas das alcanolaminas MEA, DEA e MDEA

PROPRIEDADE	MEA	DEA	MDEA
Massa molecular (u.m.a)	61,08	105,14	119,16
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	1,019	1,100	1,041
Solubilidade em água (% em massa a 20 °C)	Completa	96,4	Completa
Ponto de ebulição a 760 mmHg (°C)	170	268	247,3
Ponto de congelamento (°C)	10,5	28,0	-21,0

Fonte: KOHL e NIELSEN, (1997); OXITENO, (2000).

Referente ao caráter básico das aminas, comumente, aminas secundárias apresentam maior basicidade quando comparadas com as primárias e terciárias. No entanto, a MEA, quando comparada com as demais alcanolaminas em questão, é a que apresenta a maior basicidade, sendo atribuída ao menor efeito estérico causado pelo grupo alquila, possibilitando a maior disponibilidade do par de elétrons não-ligantes do átomo de nitrogênio, o que a torna mais reativa frente a eletrófilos.

Na TAB. 2 estão apresentados os valores do cologaritmo da constante de acidez (pK_a) das alcanolaminas.

TABELA 2 – Valores de pK_a das alcanolaminas

Amina	pK_a (25 °C)
MEA	9,50
DEA	8,88
MDEA	8,57

Fonte: VAIDYA, KENIG, 2007.

A reatividade das referidas alcanolaminas com o $CO_{2(g)}$ ocorre na seguinte ordem: MEA > DEA > MDEA, sendo que a constante cinética das reações é de 7000, 1200 e $3,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$ a 25 °C para MEA, DEA e MDEA, respectivamente (YU *et al.*, 2012).

3.1.2. Reações entre alcanolaminas primárias e secundárias com o gás CO_2

O mecanismo químico envolvido na reação entre gás carbônico e soluções aquosas de alcanolaminas é muito complexo e, embora tenha sido estudado há décadas, ainda apresenta controvérsias quanto aos seus detalhes (ASTARITA *et al.*, 1983; KHAN, MAHMUD, s.d; XIE *et al.*, 2010).

O CO_2 é um ácido de Lewis quando dissolvido em água, sofrendo uma reação de hidratação levando à formação de ácido carbônico – Reação (3.4):

No entanto, a quantidade de CO₂ que sofre hidratação é muito menor quando comparada àquela dissolvida fisicamente em água.

O ácido carbônico ioniza em meio aquoso, formando íons bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻), conforme Reações (3.5) e (3.6).

A distribuição das espécies HCO₃⁻ e CO₃²⁻ é dependente do pH do meio reacional, sendo que a formação de íons carbonato ocorre apenas em soluções fortemente alcalinas (ASTARITA *et al.*, 1983). A informação sobre o pH do sistema e o pKa das possíveis espécies presentes permite a determinação daquela que se apresenta em maior quantidade (HOFF, 2003).

Alcanolaminas primárias e secundárias podem reagir com quaisquer espécies presentes no sistema (CO_{2(aq)}, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻), sendo essencialmente uma reação ácido-base de Lewis (CANN *et al.*, 2009).

A reação entre soluções aquosas de alcanolaminas e CO_{2(g)} tem como produto principal o íon carbamato. De acordo com Vaidya, Kenig, (2007), há duas revisões abrangentes sobre essa reação, em que são propostos dois mecanismos distintos: (a) formação intermediária de *zwitterion*, e (b) formação de ácido carbâmico, conforme descrições nos itens 3.1.2.1 e 3.1.2.2.

3.1.2.1. Mecanismo por formação de *zwitterion*

O mecanismo explicado pela formação de *zwitterion* foi proposto originalmente por Caplow (1968), que sugeriu a reação direta do CO_{2(g)} com alcanolaminas primária e secundária, resultando na formação do *zwitterion* como um composto intermediário. Subsequentemente, o *zwitterion* é desprotonado por outra molécula de amina resultando na formação do carbamato e amina protonada, conforme Reações (3.7) e (3.8):

Em que:

Na reação com a MEA: $R_1 = CH_2-CH_2-OH$ e $R_2 = H$

Na reação com a DEA: R_1 e $R_2 = CH_2-CH_2-OH$

Resultados obtidos em estudos de cinética apontaram a baixa estabilidade e curto tempo de vida do *zwitterion*, tratando-se essencialmente de uma espécie de transição (HOFF, 2003).

Ressalta-se que, de acordo com Versteeg *et al.*, (1996), o mecanismo de reação entre o $CO_{2(g)}$ e a alcanolamina não é tão simples quanto o sugerido nas Reações (3.7) e (3.8).

Danckwerts (1979) reintroduziu o mecanismo inicialmente proposto por Caplow (1968), descrevendo a reação entre o $CO_{2(g)}$ e a alcanolamina via formação de *zwitterion*, seguido da remoção de um próton por uma base presente na solução, podendo ser a água, íons OH^- e a própria alcanolamina, representados nas Reações (3.9) e (3.10) pela letra B (VERSTEEG *et al.*, 1996).

3.1.2.2. Mecanismo por formação de ácido carbâmico

O segundo mecanismo de reação foi proposto por Danckwerts, Mcneil, (1967) e sugere que o $CO_{2(g)}$ reage diretamente com a amina primária e secundária para formar ácido carbâmico, de acordo com a Reação (3.11). O hidrogênio proveniente do ácido é instantaneamente neutralizado por uma segunda molécula de amina, conforme Reação (3.12) (HOFF, 2003).

Segundo Hoff (2003), Vaidya, Kenig, (2007) e Cann *et al.*, (2009), o mecanismo de formação de *zwitterion* é o mais usado para explicar os dados até agora publicados na literatura sobre as relações cinéticas de reação do $CO_{2(g)}$ com alcanolaminas primárias e secundárias.

Atualmente, alguns pesquisadores têm utilizado programas computacionais a fim de compreender com maior clareza a cinética e os mecanismos envolvidos nessas reações. Esses estudos podem ser encontrados, dentre outros, em trabalho publicado por Matsuzaki *et al.*, (2013), que apresentou os possíveis mecanismos e espécies envolvidas na reação do $CO_{2(g)}$ com solução aquosa de MEA.

Segundo Matsuzaki *et al.*, (2013), estudos teóricos recentes confirmam que a formação intermediária de *zwitterion* é o mecanismo mais adequado para a explicação da formação de carbamato.

Na FIG. 4 estão apresentadas as fórmulas estruturais dos carbamatos provenientes da reação do $CO_{2(g)}$ com MEA e DEA.

FIGURA 4 – Fórmulas estruturais dos carbamatos de MEA e DEA: (a) 2-hidroxietilcarbamato, proveniente da reação do $CO_{2(g)}$ com a MEA; (b) bis-(2-hidroxietilcarbamato), proveniente da reação do $CO_{2(g)}$ com a DEA

De acordo com a estequiometria das reações, tanto no mecanismo envolvendo *zwitterion* quanto naquele em que ocorre a formação de ácido carbâmico, a quantidade máxima de gás absorvido é de 0,5 mol de CO_2 por mol de amina, caso apenas o íon carbamato seja formado (ASTARITA *et al.*, 1983).

Adicionalmente ao carbamato, para ambos os mecanismos, tem-se a presença de amina protonada, não se tratando de uma base de Lewis, e, portanto, não sendo reativa.

Em adição às reações anteriormente mencionadas, ressalta-se a hidrólise do carbamato, revertendo-se a amina protonada e bicarbonato, Reação (3.13).

Outra importante reação é a formação do íon bicarbonato no sistema amina-H₂O-CO₂ conforme Reações (3.14) e (3.15) a seguir:

A taxa de formação de bicarbonato pode ser negligenciada, pois a estabilidade do carbamato é bastante elevada, sendo dominante seu mecanismo de formação (ASTARITA *et al.*, 1983; HOFF, 2003).

3.1.2.3. Mecanismo de reação com alcanolaminas terciárias

Por apresentarem impedimento estérico em relação ao grupo amino, as aminas terciárias, tais como a MDEA, não reagem com o CO_{2(g)} para a formação de carbamato (BOUGIE, ILIUTA, 2010).

Segundo Ramachandran *et al.*, (2006), uma solução aquosa de MDEA, devido à ausência da ligação N-H, necessária para a formação do íon carbamato, não reage diretamente com o CO_{2(g)}.

Um limitado número de autores reportou a ocorrência dessa reação em valores mais altos de pH, aproximadamente 13, no entanto, em condições nas quais o valor de pH é mais baixo, em torno de 11, a taxa de reação pode ser negligenciada (VERSTEEG *et al.*, 1996).

De acordo com Astarita *et al.*, (1983), aminas terciárias atuam como uma base produzindo íons hidroxila, com os quais o $\text{CO}_{2(g)}$ pode reagir formando o bicarbonato, segundo as Reações (3.16) e (3.17).

Em que:

Na reação com a MDEA: R_1 e $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ e $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

Uma possível explicação para a formação de íons bicarbonato é que a amina terciária atua como um “catalisador” – Reação (3.18). Sugere-se a formação intermediária do *zwitterion* que, em meio aquoso, forma íons bicarbonato pela hidratação do CO_2 por meio do efeito “catalítico” básico do amino álcool terciário (ASTARITA *et al.*, 1983):

O mecanismo apresentado na Reação (3.18) é o mais aceito atualmente, mesmo havendo alguma controvérsia (HOFF, 2003).

3.1.3. Misturas de alcanolaminas em processos de absorção do gás CO_2

Soluções aquosas de aminas usadas como absorvedores oferecem a possibilidade de sua regeneração térmica pelo processo de dessorção, cuja viabilidade está intimamente correlacionada à estabilidade do carbamato, podendo requerer maior tempo e alto consumo de energia (BOUGIE, ILIUTA, 2010).

O uso exclusivo de aminas primárias e secundárias na absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ resulta em alto consumo energético no processo de dessorção, pois o calor de reação para a formação do carbamato é elevado (RAMACHANDRAN *et al.*, 2006). Aminas terciárias, cuja reação com o $\text{CO}_{2(g)}$ tem a formação preferencial de

bicarbonato, exige menor consumo de energia na dessorção do $\text{CO}_{2(g)}$, sendo a energia para sua formação menor quando comparada à do carbamato (VAIDYA, KENIG, 2007).

Considerando a viabilidade do processo, o baixo consumo energético torna-se uma exigência, o que justifica o uso combinado de aminas. Trata-se, tipicamente, de composições de aminas terciárias em misturas com primárias e secundárias (VERSTEEG *et al.*, 1996; GLASSCOCK, *et al.*, 1991).

Segundo IDEM *et al.*, (2006), *“misturas de aminas são usadas para maximizar as propriedades desejáveis de cada uma individualmente [...]. Em estudos recentes, foram relatadas reduções substanciais no consumo de energia no processo de regeneração de misturas de aminas, quando comparadas com sistemas que empregam apenas um tipo de amina”*.

Outra vantagem do uso de misturas é o aumento da eficiência da reação de absorção devido a um mecanismo específico de desprotonação do *zwitterion*. Nesse caso, a desprotonação é realizada preferencialmente pela amina terciária, proporcionando maior disponibilidade e consumo de amina primária e secundária no sistema reacional, resultando em maior formação de carbamato.

A MDEA, usualmente empregada em misturas com MEA e DEA, produz absorventes com excelentes características que apresentam as vantagens de cada tipo de amina (RODRIGUEZ-FLORES, 2011).

3.1.4. Quantificações dos produtos provenientes do processo de absorção por espectroscopia no IV

Para que os parâmetros de transferência de massa e a eficiência de um processo de absorção possam ser determinados, é necessária a quantificação da concentração inicial da solução absorvedora, além das concentrações de CO_2 na fase gás na entrada do processo e daquele absorvido na fase líquida.

Diversos trabalhos reportados na literatura quantificam os compostos no sistema amina- H_2O - CO_2 tendo por base a gravimetria conjuntamente com dados de equilíbrio líquido-vapor, em sistemas de absorção totalmente fechados e com parâmetros de pressão, temperatura e quantidade de reagentes controlados. No entanto, tais experiências apresentaram tempos de resposta relativamente

lentos, sendo indiretas as informações sobre a formação de carbamato, estando, portanto, sujeitas a erros (CANN *et al.*, 2009).

Em alguns processos industriais a determinação da transferência de massa é exclusivamente realizada pela quantificação do CO₂ na fase gás, que, quando comparada com sua determinação na fase líquida, está sujeita a maiores imprecisões devido ao próprio estado físico do composto, refletindo em dificuldades analíticas e amostragem.

Determinações da quantidade de CO₂ absorvido por meio da quantificação da fase líquida vêm ganhando destaque nessa área de estudo, sendo normalmente realizadas com o emprego de técnicas analíticas instrumentais, cujos resultados apresentam alta precisão e confiabilidade.

Segundo Cann *et al.*, (2009), a espectroscopia no IV é uma técnica promissora para análise de CO_{2(g)} absorvido em aminas, sendo que a grande vantagem é a possibilidade de ser empregada diretamente no processo de absorção para o monitoramento *online* da reação. A partir de uma curva analítica é possível realizar a quantificação com rapidez, sendo imediata a resposta no tocante à concentração dos compostos.

O desenvolvimento de novas fontes de radiação e acessórios permite o uso da espectroscopia no IV em campo, propiciando a realização de medidas quantitativas *in loco* por meio de sondas conectadas ao equipamento portátil por meio de fibras ópticas (DIAS, 2011). Esta técnica é considerada uma ferramenta de análise não destrutiva, destacando-se como uma segunda vantagem o fato de não ser necessário um preparo específico da amostra previamente a sua análise.

De acordo com Richner, Puxty, (2012), espectroscopia no IV com transformada de Fourier (IV- TF) é uma técnica analítica amplamente utilizada em química para o monitoramento em linha. Autores como Richner, Puxty, (2012) e Jackson *et al.*, (2009), reportaram o uso da espectroscopia no IV na análise de soluções aquosas de MEA e DEA e de seus respectivos carbamatos na fase líquida.

Uma situação muito adequada para a definição da eficiência do processo é a possibilidade de se quantificar os compostos tanto na fase líquida quanto na fase gás, de forma a se obter o balanço de massa completo do processo.

3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia no IV é uma das técnicas analíticas instrumentais mais importantes utilizadas na área da Química. Trata-se de uma técnica já bem estabelecida sendo aplicada no estudo da elucidação de estruturas moleculares e na análise quantitativa de compostos.

As radiações infravermelhas foram descobertas por William Herschel em 1800, porém, somente voltou a interessar os cientistas no final do século XIX, devido às dificuldades técnicas e ausência de bases teóricas referentes ao tema. A radiação infravermelha situa-se na faixa de número de onda entre 14290 e 10 cm⁻¹, sendo, em termos energéticos, inferior à luz visível e superior às micro-ondas (MURADIAN, 1980).

Por se tratar de uma extensa faixa, a região do IV é subdividida em três sub-regiões: (a) infravermelho próximo (NIR), que compreende os números de onda entre 14290 e 4000 cm⁻¹, (b) infravermelho médio ou fundamental (MIR), compreendido entre 4000 e 400 cm⁻¹, e (c) infravermelho distante (FAR), que abrange a faixa espectral entre 400 e 10 cm⁻¹, sendo esta região associada ao movimento rotacional das moléculas.

O IV médio é o mais comumente empregado na elucidação estrutural dos grupos funcionais, pois é nessa região que aparecem as bandas de absorção devidas às vibrações fundamentais das ligações químicas nas moléculas.

A radiação no IV é um movimento ondulatório formado por um campo elétrico e um campo magnético, ambos perpendiculares entre si, podendo ser caracterizado tanto pela sua frequência de oscilação (ν), como pelo seu comprimento de onda (λ), que se relacionam de acordo com a Equação (1.1):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Em que:

c = velocidade da luz (2,997925 x 10⁸ m/s)

De acordo com a teoria corpuscular, a energia (E) associada a uma radiação eletromagnética é proporcional à sua frequência, de forma que, quanto menor o comprimento de onda, maior a quantidade de energia, conforme a Equação (1.2): (BARBOSA, 2008).

$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (1.2)$$

Em que:

h = constante de *Planck* ($6,6262 \times 10^{-34}$ J.s)

Sendo a frequência (ν) uma medida do número de ondas que passam a cada segundo por determinado ponto, pode alcançar valores da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz (BARBOSA, 2008). Assim, torna-se usual o emprego do chamado número de ondas, representado por ν e expresso por cm^{-1} , conforme Equação (1.3):

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

3.2.1. Processo de absorção da radiação no infravermelho

A espectroscopia no IV baseia-se na absorção de energia pelas moléculas, sendo essa radiação suficiente somente para promover um aumento dos níveis de energia vibracional e rotacional molecular, tratando-se de um processo quantizado.

A absorção da radiação ocorre pela excitação das moléculas que atingem um nível mais elevado de energia vibracional, uma vez que não são uma estrutura rígida e que apenas estariam na posição estática a zero Kelvin (MURADIAN, 1980; PAVIA *et al.*, 2013). Segundo Pereira (2006), “as amplitudes dessas vibrações são de poucos nanômetros e serão aumentadas se alguma energia, por exemplo, a de um fóton de um dado comprimento de onda (λ) for transferida para a molécula”.

Para que ocorra a absorção da radiação infravermelha, duas condições devem ser satisfeitas: a primeira refere-se à variação do momento dipolar, sendo uma condição necessária, pois cria um campo elétrico oscilante que se acopla ao campo eletromagnético da luz incidente, causando a amplitude das vibrações. De acordo com Barbosa, (2008), “a intensidade de um pico de absorção no espectro de IV é diretamente proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar”. A segunda condição faz referência à frequência da radiação incidente, que deve corresponder exatamente à frequência fundamental da vibração molecular.

A região do IV médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental ($v = 0$) e o primeiro estado vibracional excitado ($v = 1$), originando as bandas de absorção fundamentais.

Na FIG. 5 tem-se uma representação do processo de absorção de radiação IV por uma molécula diatômica, com diferentes massas atômicas, m_1 e m_2 . A posição (A) representa a molécula em equilíbrio e as posições (B) e (C) representam o alongamento mínimo e máximo da vibração, respectivamente; k é a constante de força de ligação da molécula e d , $-d$ e $+d$ são a distância interatômica.

FIGURA 5 – Representação do modelo “esfera-mola” de uma molécula durante a absorção de radiação na região do infravermelho, com movimentos de compressão ($-d$) e estiramento ($+d$) da ligação

Fonte: Adaptado pela autora de SILVA, s.d.

Para moléculas diatômicas, o mecanismo de absorção da radiação pode ser explicado pelo modelo mecânico clássico, também chamado de

oscilador harmônico ideal. “Uma perturbação de uma das massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração denominada movimento harmônico simples” (SKOOG *et al.*, 2002).

Nesse sistema a energia potencial (E) envolvida é uma função do deslocamento dos átomos, conforme Equação (1.4): (PASQUINI, 2003).

$$E = \frac{1}{2} \times ky^2 \quad (1.4)$$

Em que:

k = constante de força da ligação
 y = deslocamento dos átomos

No entanto, o modelo mecânico clássico admite duas restrições: a primeira refere-se ao fato de o modelo não descrever completamente o comportamento das partículas atômicas, pois não considera a presença dos números quânticos vibracionais, que são quantizados. Assim, o modelo que realmente explica a energia de vibração é dado pela Equação (1.5), que considera não somente a frequência vibracional como também o número quântico vibracional (SKOOG *et al.*, 2002).

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_m \quad (1.5)$$

Em que:

h = constante de *Planck*
 ν = número quântico vibracional
 ν_m = frequência vibracional

A segunda restrição do modelo mecânico clássico é que os níveis energéticos vibracionais são igualmente espaçados, sendo permitidas somente transições cujo número quântico vibracional varie de uma unidade, o que implica em $\Delta \nu$ assumir um valor de ± 1 . Dessa forma, seria observado no espectro de IV apenas um único pico de absorção, correspondente a uma determinada vibração molecular.

Na realidade, o que ocorre é que quando dois átomos se aproximam, a repulsão das cargas produz uma força que age na mesma direção da força de restauração, tendo como consequência um aumento da energia potencial, sendo maior do que o previsto pelo oscilador harmônico. O mesmo ocorre no movimento de estiramento, onde a distância interatômica se aproxima da distância em que ocorre a dissociação, havendo uma estabilização da energia potencial – FIG. 6.

FIGURA 6 – Curvas de energia potencial de um oscilador harmônico (1) e anarmônico (2)

Fonte: Adaptado pela autora de SKOOG *et al.*, 2002.

Assim, é possível afirmar que o comportamento das moléculas reais é mais próximo do modelo de um oscilador anarmônico. Apenas apresentam comportamento harmônico quando sua energia potencial é baixa, em torno da posição de equilíbrio.

Em um oscilador anarmônico, ocorre tanto a transição fundamental ($\Delta v = \pm 1$), quanto transições onde $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 , uma vez que os níveis de energia não são igualmente espaçados. Tais transições dão origem ao aparecimento de bandas harmônicas, ou não-fundamentais, que aparecem em números de onda 2 ou 3 vezes maior do que aqueles correspondentes às bandas fundamentais.

Em um espectro de IV, observam-se, também, a ocorrência de bandas de combinação e bandas de diferença, sendo resultado da soma ($\bar{\nu}_{dif} = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$) ou da subtração ($\bar{\nu}_{dif} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$) de bandas. Tanto as bandas harmônicas quanto

as de combinação e diferença são de baixa intensidade na região do infravermelho médio e mais frequentes em espectros de IV na região do NIR.

3.2.2. Frequência de vibração molecular

Os átomos que compõem a molécula oscilam ou vibram constantemente em torno das ligações moleculares em níveis de energia específicos, cuja frequência é definida pela força das ligações e pelas massas dos átomos envolvidos.

Uma vez que as moléculas diatômicas são descritas em termos de um oscilador harmônico clássico, torna-se particularmente fácil conhecer o número de ondas (ν) no qual ocorre a vibração fundamental, resultando em uma banda fundamental de absorção. Tais bandas são originadas pela excitação do estado fundamental para o primeiro estado excitado de menor energia (PAVIA *et al.*, 2013). Na Equação (1.6) é estabelecida a relação entre a constante de força da ligação, as massas atômicas (em gramas) e a frequência de vibração molecular.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.6)$$

Em que:

$\bar{\nu}$ = frequência de vibração molecular, em cm^{-1}

c = velocidade da luz (cm/s)

k = constante de força da ligação

μ = massa reduzida dos átomos $\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$

A constante k varia em função do tipo de ligação. No geral, a constante de força nas ligações triplas é o triplo da constante das ligações simples. O mesmo ocorre nas constantes de ligações duplas, que são o dobro das de ligação simples. Segundo Pavia *et al.*, 2013, “...*ligações triplas são mais fortes do que duplas ou simples entre os mesmos dois átomos e têm frequências de vibração mais altas*”. O mesmo ocorre no caso das massas dos átomos envolvidos nas ligações. Quanto maior a massa atômica, menor será a frequência de absorção

da ligação. No caso de moléculas poliatômicas a Equação (1.6) não é diretamente aplicada, pois contempla apenas a vibração de dois átomos.

Segundo Muradian (1980), “*é possível obter uma ideia aproximada de certos modos normais de vibração de uma molécula complexa, decompondo-a em unidades ou grupos atômicos muito simples, cujas vibrações normais são conhecidas*”. Determinados grupos atômicos presentes em moléculas distintas apresentam picos de absorção em frequências aproximadas, o que indica certa individualidade dentro da molécula. Isso porque a força das ligações químicas de tais grupos se mantém praticamente iguais ao passar de uma molécula a outra, dando origem às bandas de absorção características. As regiões nas quais ocorre a vibração dos grupos funcionais específicos são conhecidas como regiões de frequência de grupos ou regiões de impressão digital.

3.2.3. Tipos de vibração molecular

Os tipos mais simples de vibração, ou modos vibracionais, ativos no infravermelho, são divididos em dois tipos: estiramento e dobramento ou deformação.

De acordo com SILVERSTEIN *et al.*, (2006), “*as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramento e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. Vibrações de deformação angular envolvem alterações dos ângulos de ligação em relação a um conjunto arbitrário de coordenadas da molécula*”.

As vibrações de estiramento podem ser simétricas ou assimétricas, ocorrendo em frequências mais baixas e mais altas, respectivamente. Quando comparadas às vibrações de deformação, ocorrem em frequências mais altas.

As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: tesoura ou *scissoring*, balanço ou *rocking*, sacudida ou *wagging* e torção ou *twisting*, conforme ilustradas na FIG. 7 (SKOOG *et al.*, 2002).

FIGURA 7 – Modos de vibração molecular: deformações de estiramento e angulares

Fonte: SILVERSTEIN *et al.*, 2006.

3.2.4. Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

O emprego da técnica de IV foi intensificado após o aparecimento de espectrofotômetros com transformada de Fourier (TF). Basicamente, existem dois tipos de espectrofotômetros: os dispersivos e aqueles com transformada de Fourier. Os dispersivos são equipamentos mais antigos e, devido a algumas limitações, estão sendo intensamente substituídos por espectrofotômetros de IV com transformada de Fourier (IV-TF). Ambos produzem espectros de IV idênticos, porém, o IV-TF apresenta algumas vantagens com relação aos dispersivos.

Em equipamentos de IV-TF toda a radiação incidente interage com a amostra sem que seus comprimentos de onda sejam previamente separados. No entanto, entre a amostra e o detector é posicionado o componente óptico básico

do IV-TF, chamado de interferômetro. Trata-se de um conjunto específico de espelhos planos, fixos e móveis, onde a radiação proveniente da fonte é refletida e transmitida entre eles, recombina-se e sofre interferência (retardo óptico). Por isso, a técnica é chamada de método interferométrico. O resultado é a obtenção de interferogramas que apresentam a intensidade registrada no detector em função do tempo (BARBOSA, 2008; DIAS, 2011).

A transformada de Fourier permite a decomposição da radiação registrada no detector em suas diferentes frequências, além da informação sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda (DIAS, 2011; PAVIA *et al.*, 2013). Os resultados são a transformação de interferogramas em espectros que correlacionam absorbância *versus* número de onda.

A grande vantagem de instrumentos IV-TF é a rapidez de obtenção de dezenas de interferogramas que são acumulados e transformados em espectros no domínio da frequência por meio da operação matemática chamada Transformada de Fourier (BARBOSA, 2008; PAVIA *et al.*, 2013; SMITH, 2011).

O uso dessa tecnologia permite a obtenção de um espectro de fundo (*background*), de gases ou solventes ativos no infravermelho, os quais agem como interferentes na análise de determinado composto. O *software* usado na aquisição dos espectros promove a subtração do *background* produzindo um espectro do composto em análise com uma alta razão sinal/ruído.

Somando-se a maior sensibilidade ou maior razão sinal/ruído, outras vantagens podem ser citadas: (a) rápida obtenção dos espectros, permitindo seu emprego em estudos de cinética de reações químicas; (b) requer quantidades pequenas de amostras; (c) maior precisão nas medidas do número de onda, atingindo precisões de até $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2008).

De acordo com Ribeiro (2007), o uso de instrumentos que se baseiam na tecnologia IV-TF para a análise e quantificação de compostos requer o emprego de calibração e ajustes iniciais, em que a relação matemática entre os valores de concentração e os dados espectrais é feita pelo emprego de métodos multivariados.

3.3. Análise quantitativa por espectroscopia no IV

Adicionalmente à elucidação de estruturas moleculares, a espectroscopia no IV é uma técnica que permite a quantificação de espécies químicas em compostos puros e em misturas.

A quantificação é realizada por meio de uma curva de calibração, que, do ponto de vista da quimiometria, está relacionada com a construção de um modelo matemático que correlaciona o sinal analítico fornecido pelo equipamento com a propriedade conhecida da amostra (TEÓFILO, 2013; DIAS, 2011).

Em espectroscopia no IV o modelo é obtido a partir de duas informações: determinação do valor da propriedade de interesse da amostra, que normalmente é a concentração, e a resposta instrumental, que nesse caso é a absorbância. Ambas permitem o cálculo dos parâmetros do modelo matemático que, na sequência, é validado com vistas a avaliar sua capacidade preditiva.

Frequentemente empregam-se dois tipos de modelos para construção de curvas de calibração: univariado e multivariado. Segundo Ferreira (2015), a calibração univariada é a forma mais simples de se construir um modelo através da regressão linear. Esse é o exemplo clássico da Lei de *Beer* (Equação 1.7), que correlaciona a absorbância (A) à concentração (c) da espécie, em mol L^{-1} .

$$A = \epsilon bc \quad (1.7)$$

Em que:

ϵ = coeficiente de absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = caminho óptico (cm)

Na calibração univariada o valor de absorbância é considerado em apenas um único comprimento de onda, sendo essa sua grande desvantagem. Neste caso, a precisão dos resultados obtidos somente será satisfatória se não houver a presença de interferentes que possam resultar em uma modelagem inadequada. De acordo com Teófilo (2013), “*é um método que necessita de total seletividade da resposta frente ao analito ou propriedade de interesse*”.

No caso da quantificação de sistemas mais complexos, onde há um maior número de espécies químicas, é necessária a utilização de um método de

calibração que considere o valor da absorvância dos compostos em mais de um número de onda, ou seja, quando a relação considera mais de uma variável. Em tais situações recomenda-se o emprego da calibração multivariada, que se mostra superior exatamente quando a univariada é falha (DIAS, 2011).

A utilização de valores de absorvância em mais de um número de onda possibilita a extração de maior número de informações da amostra em estudo.

Algumas vantagens da calibração multivariada com relação à univariada são destacadas: redução do ruído, calibração na presença de interferentes, manipulação de interferentes e controle de amostras anômalas (TEÓFILO, 2013).

De uma forma geral, a calibração multivariada envolve as seguintes etapas:

- a. Preparo e quantificação de amostras-padrão de calibração: obtenção de um conjunto de amostras representativas, cujo valor da propriedade de interesse seja conhecido e previamente determinado por meio de uma técnica de referência. Tais amostras compõem o conjunto de calibração ou treinamento (amostras *training*);
- b. Registro do sinal analítico: obtenção da informação espectroscópica de cada amostra-padrão de calibração;
- c. Pré-tratamento dos dados: aplicação de tratamentos espectrais, caso seja necessário, visando a minimização de possíveis sinais indesejados nos espectros de IV;
- d. Construção do modelo: etapa de seleção de espectros e atribuição dos valores de referência àqueles pertencentes ao conjunto de calibração, que, na sequência, são correlacionados pelo algoritmo de cálculo multivariado.
- e. Validação do modelo: aplicação do modelo de calibração na quantificação de amostras de validação interna e externa. A validação interna é realizada pela predição dos valores de amostras pertencentes ao conjunto de previsão ou teste (amostras *test*). A validação externa é aplicada em amostras externas e independentes daquelas usadas no conjunto de calibração, cujo valor da propriedade de interesse seja conhecido;

f. Previsão de novas amostras: aplicação do modelo validado na quantificação de amostras cuja concentração seja desconhecida (TEÓFILO, 2013).

Os principais métodos empregados para a calibração multivariada reportados pela literatura são: Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*), Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), Regressão em Componentes Principais (PCR, do inglês *Principal Components Regression*) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*).

Neste trabalho foi empregado o método PLS para a construção das curvas de calibração com o uso do algoritmo NIPALS (do inglês, *Non-linear Iterative Partial Least Squares*).

3.3.1. Método dos Mínimos Quadrados Parciais - PLS

O método de cálculo pelos mínimos quadrados parciais foi inicialmente desenvolvido por Herman Wold nos anos de 1970 e aplicado na área de economia. Mais tarde, Svante Wold e Harold Martens desenvolveram a versão quimiométrica com aplicação em sistemas químicos (FERREIRA, 2015; DIAS, 2011).

De acordo com Ferreira (2015), “a regressão por quadrados mínimos parciais é de longe o método de regressão mais popular em Quimiometria”. Amplamente utilizado em calibração multivariada, permite a construção de modelos de calibração que prevêem o valor de determinada propriedade através da informação espectral.

A metodologia de cálculo do método PLS baseia-se em matrizes nas quais os dados espectrais (variáveis independentes) e as variáveis de resposta (variáveis dependentes) são organizados, de acordo com a FIG. 8.

Na matriz X, de dimensão $n \times m$, as colunas representam os comprimentos de onda nos quais os espectros foram registrados e as linhas representam as amostras, sendo que cada elemento componente da matriz refere-se ao valor da absorbância registrado no comprimento de onda m . Na

matriz Y, com dimensão n, tem-se a propriedade de interesse, que, nesse caso, é a concentração.

$$\begin{array}{c}
 \lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \dots \quad \lambda_m \\
 \mathbf{X} = \begin{vmatrix} \mathbf{X}_{11} & \mathbf{X}_{12} & \dots & \mathbf{X}_{1m} \\ \mathbf{X}_{21} & \mathbf{X}_{22} & \dots & \mathbf{X}_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathbf{X}_{n1} & \mathbf{X}_{n2} & \dots & \mathbf{X}_{nm} \end{vmatrix} \qquad \mathbf{Y} = \begin{vmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{y}_n \end{vmatrix} \\
 \text{Variáveis independentes} \qquad \text{Variável dependente}
 \end{array}$$

FIGURA 8 – Organização dos dados espectrais na matriz X e dos dados da propriedade de interesse na matriz Y

Fonte: Adaptado pela autora de VASCONCELOS, 2011.

Na análise espectroscópica são obtidos muitos valores de absorbância em diferentes números de onda, em que, por uma análise mais detalhada é possível identificar uma alta colinearidade entre algumas variáveis, significando que uma mesma informação é fornecida por diferentes variáveis (FERREIRA, 2015).

Uma das formas de se resolver a colinearidade é o uso de métodos de compressão de dados, que, basicamente consistem na obtenção de poucas combinações lineares das variáveis independentes originais, nas quais a matriz X sofre um rearranjo (TEÓFILO, 2013; DIAS, 2011). Como definido por Ferreira (2015), “[...] a motivação do método é aproximar o espaço das medidas originais por um de dimensão reduzida [...]”.

De acordo com Teófilo, (2013), além do problema de colinearidade, a compressão de dados permite lidar com ruídos experimentais e com pequenas não-linearidades.

Comprimir os dados significa projetá-los em um espaço de dimensão reduzida sem que as relações entre as amostras sejam afetadas.

Na etapa de compressão ocorre uma reorientação do sistema de forma a criar novos eixos e incluir as variáveis realmente relevantes nos modelos, com o agrupamento daquelas que fornecem informações semelhantes. É possível representar as informações fornecidas por muitas variáveis por meio de um número reduzido de “fatores”, também conhecidos por variáveis latentes ou

componentes principais, obtidos através de combinações lineares das variáveis originais (FERREIRA *et al.*, 1999; DIAS, 2011; TEÓFILO, 2013).

Segundo Ferreira *et al.*, (1999) e (2015), uma propriedade importante dos fatores é que, além de não serem colineares, são ortogonais entre si, tendo a função de descrever o máximo de variância do conjunto de dados usando o menor número possível de eixos. Cada fator descreve uma determinada quantidade de informação dos dados originais, sendo que o primeiro é capaz de descrever o máximo de variância, seguido pelo segundo fator que descreve a segunda maior variância no espaço ortogonal ao primeiro, e assim sucessivamente.

A metodologia de cálculo envolvida no método PLS se inicia por um pré-processamento dos dados originais, que nesse caso é o de “centrar os dados na média”. Consiste em determinar o valor médio da primeira variável da matriz de dados X e subtraí-lo de cada valor individual dessa variável. O procedimento repete-se em todas as variáveis da matriz.

Na sequência iniciam-se os cálculos das combinações lineares, como será descrito a seguir. Ao final de cada sequência de cálculo a matriz X é reconstruída com a informação de um fator, que, subsequentemente é subtraída da matriz X que a antecede. A informação residual é extraída nas etapas seguintes pelo uso de mais fatores (DIAS, 2011).

No cálculo PLS as matrizes X e Y são decompostas através do algoritmo NIPALS em outras duas matrizes, sendo que a primeira é a matriz de “escores” (do inglês, *scores*) e a segunda é chamada matriz de “pesos” ou *loadings* (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; DIAS, 2011), de acordo com as Equações (1.8) e (1.9):

$$X = TP^T + E = \sum t_i p_i^T + E_x \quad (1.8)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_i q_i^T + E_y \quad (1.9)$$

Em que:

T e U = matrizes de escores

P e Q = matrizes de loadings

E e F = erros residuais

E_x e E_y = erros residuais

Índice T = refere-se à transposta da matriz

i = representa o número de fatores (1, 2,...)

Em termos geométricos os escores são as novas coordenadas das amostras quando projetadas no novo sistema de eixos e os loadings representam a relação das variáveis espectrais no sistema original e no novo sistema definido pelos fatores (FERREIRA, 2015; RODRIGUEZ-FLORES, 2015).

O próximo passo na metodologia de cálculo é fazer uma correlação linear entre as matrizes X e Y por meio de suas matrizes de escores para cada fator, expressa pela Equação (1.10):

$$u_i = b_i \cdot t_i + e \quad (1.10)$$

Em que:

u = elemento da matriz U

i = representa o número de fatores (1, 2,...)

b = coeficiente de regressão linear

t = elemento da matriz T de escores

e = erro do modelo

Os coeficientes de regressão linear “b” são obtidos através da Equação (1.11) para cada fator:

$$b_i = \frac{u_i^T \cdot u_i}{t_i^T \cdot t_i} \quad (1.11)$$

Em que:

u e t = elementos das matrizes U e T, respectivamente

i = representa o número de fatores (1, 2,...)

Índice T = refere-se à transposta da matriz

A partir dos coeficientes de regressão “b” é possível escrever a relação linear entre os blocos X e Y, descrita pela Equação (1.12):

$$Y = tbQ + F \quad (1.12)$$

De acordo com Rodriguez-Flores (2015), o modelo final no método PLS consiste em correlacionar de forma linear as matrizes de escores e loadings pelo coeficiente “b”.

3.3.2. Ferramentas de avaliação do desempenho dos modelos multivariados

De acordo com Naes *et al.*, (2002), o desempenho de modelos obtidos por métodos de calibração multivariada pode ser avaliado por meio de alguns parâmetros estatísticos inerentes ao modelo, descritos a seguir:

RMSEC – Root Mean Square Error of Calibration: é a raiz da média quadrática dos erros de calibração, sendo definida pela Equação (1.13):

$$RMSEC = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{N - A - 1}} \quad (1.13)$$

Em que:

$\hat{y}_i$ = concentração da amostra i do conjunto de calibração estimada pelo modelo

y_i = valor da concentração de referência da amostra i

N = número total de amostras do conjunto de calibração

A = número de parâmetros estimados pelo modelo

É uma medida indicativa do quanto o modelo se ajusta ao conjunto dos dados de referência, compreendendo em seu cálculo somente as amostras pertencentes ao conjunto de calibração.

Trata-se, essencialmente, de uma estimativa do erro do modelo e não do erro de predição. Por este motivo, em alguns casos, os valores de RMSEC

podem apresentar uma grande diferença dos valores de RMSEP (NAES *et al.*, 2002).

Devido ao uso de dados centrados na média o conjunto de dados perde um grau de liberdade, conforme verificado no denominador da Equação (1.13).

RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*: raiz da média quadrática dos erros de previsão. É um parâmetro que mensura o erro de previsão do modelo de forma autêntica, pois mede a concordância entre os valores de concentração estimados das amostras do conjunto de teste, não consideradas no conjunto de calibração, com os valores de referência (NAES *et al.*, 2002; DIAS, 2011; RODRIGUEZ-FLORES, 2015), sendo definido pela Equação (1.14):

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{N_p}} \quad (1.14)$$

Em que:

$\hat{y}_i$ = concentração da amostra i do conjunto teste estimada pelo modelo

y_i = valor da concentração de referência da amostra i

N_p = número de amostras no conjunto teste

Segundo Naes *et al.*, (2002), conceitualmente, testes de predição são os métodos de validação mais simples que estimam a capacidade de predição do modelo. Quanto menor o valor de RMSEP maior a exatidão com relação aos valores de referência.

Adicionalmente, os valores de RMSEP são um bom indicativo para a escolha do número de fatores empregados no modelo de regressão, sendo que o número ótimo de fatores é aquele que produz um menor valor de RMSEP (FERREIRA, 2015).

O número de amostras usadas no conjunto de previsão é um parâmetro importante. Como regra geral, pode-se admitir que um terço dos dados deve ser usado como amostras teste e o restante empregados no conjunto de calibração (NAES *et al.*, 2002).

RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross Validation*: raiz da média quadrática dos erros de validação cruzada. É uma etapa de validação interna do modelo, também chamada de validação interna cruzada.

Nessa abordagem ocorre a remoção individual e de forma sucessiva de cada amostra do conjunto de calibração. A cada remoção é construído um modelo de calibração sem a amostra removida, que, na sequência, tem seu valor de concentração estimado por esse modelo e comparado com o valor de referência. Tal método é conhecido por *leave-one-out*, sendo essa sequência de remoção realizada para cada fator individualmente.

A seguir, determinam-se os erros residuais de cada amostra comparados aos valores de referência e os erros totais, que são expressos pelo parâmetro PRESS (soma dos quadrados dos erros de predição, do inglês, *Predicted Residual Error Sum of Squares*), conforme Equação (1.15):

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^I (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (1.15)$$

Em que:

$\hat{y}_i$ = concentração da amostra i do conjunto teste estimada pelo modelo

y_i = valor da concentração de referência da amostra i

A partir do valor de PRESS torna-se possível o cálculo do RMSECV, descrito pela Equação (1.16):

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\text{PRESS}}{I}} \quad (1.16)$$

Em que:

I = número de amostras de calibração

Esse procedimento repete-se sempre compreendendo um número maior de fatores, o que torna o RMSECV um parâmetro apropriado na escolha adequada do número de fatores a serem usados no modelo, que, normalmente será aquele que apresentar o menor valor de PRESS.

Adicionalmente, por não considerar as amostras que têm seu valor estimado pelo modelo de regressão no conjunto de calibração, o RMSECV pode ser usado para avaliar a capacidade de predição dos modelos (FERREIRA, 2015).

3.3.3. Ferramentas para detecção de amostras anômalas (*outliers*)

A alta capacidade preditiva e o bom desempenho dos modelos estão diretamente correlacionados à qualidade das amostras componentes do conjunto de calibração, sendo necessário assegurar que formem um conjunto homogêneo (FERREIRA, 2015). A inclusão de amostras cujo comportamento é atípico, frente ao conjunto total de dados, normalmente resulta em um baixo desempenho de predição.

Na literatura dispõe-se de diferentes métodos estatísticos que têm por finalidade a identificação de amostras anômalas, também conhecidas por *outliers*. Em métodos de calibração que usam análise de fatores, como na multivariada, duas importantes ferramentas são empregadas na detecção de *outliers*: *leverage* (influência ou alavancagem) e resíduo de *Student* (FERREIRA, 2015).

3.3.3.1. *Leverage* ou Alavancagem (h_i)

Parâmetro que indica a influência de uma determinada amostra i sobre o conjunto total de dados, mostrando sua capacidade de influenciar na estimativa dos coeficientes de regressão e no ajuste do modelo, assumindo valores entre zero e um (FERREIRA, 2015; DIAS, 2011; DESIGNER-EXPERT, 1993).

Amostras cujos valores de *leverage* são altos apresentam-se mais distantes do valor central dos dados e exercem maior influência sobre o conjunto, sendo destacadas e consideradas como *outliers*. Quanto maior o número de amostras consideradas no modelo, menor a influência proveniente de cada uma individualmente. O valor de *leverage* de uma amostra em particular é determinado pela Equação (1.17).

$$h_i = \frac{1}{N} + \hat{t}_i^T (T^T T)^{-1} t_i \quad (1.17)$$

Em que:

h_i = *leverage*

T = matriz de escores

t_i = valor do escore da amostra i

$1/N$ = contribuição devida ao intercepto no modelo linear

Índice “ T ” = refere-se a matriz transposta

3.3.3.2. Resíduos de *Student* (r_i)

Ferramenta de detecção e confirmação de *outliers* cuja análise é realizada por meio da avaliação dos resíduos normalizados, também conhecidos por resíduos de *Student* e calculados pela Equação (1.18) (DIAS, 2011).

$$r_i = \frac{\hat{e}_i}{\sigma_y \sqrt{1 - h_i}} \quad (1.18)$$

Em que:

r_i = resíduo de student da amostra i

$\hat{e}_i$ = resíduo da amostra i

σ_y = desvio padrão

h_i = *leverage* da amostra i

Segundo Ferreira (2015), a detecção de *outliers* é realizada de forma conveniente por meio da inspeção gráfica dos resíduos de *Student* em função dos valores de *leverage* para cada amostra.

Uma segunda ferramenta estatística que pode ser empregada conjuntamente com os gráficos de resíduos padronizados *versus leverage* é o *boxplots*, também conhecido por *box-and-whisker*¹ *plots*. É particularmente útil para uma melhor visualização dos dados, contribuindo para a detecção de *outliers* (MINITAB, 2000).

¹ *Whisker* também pode ser chamado de bigode

É uma forma conveniente de se descrever graficamente a distribuição de um conjunto de dados no qual a visualização é realizada através de quartis, conforme representação diagramática apresentada na FIG. 9.

FIGURA 9 – Representação diagramática do *boxplots*

Fonte: MINITAB, 2000. Adaptado pela autora.

O *boxplots* consiste em uma caixa onde os limites inferior e superior são o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente. A mediana representa o segundo quartil e as linhas estendendo-se verticalmente a partir dos limites inferior e superior da caixa são os bigodes ou *whiskers*, cuja função é indicar a variabilidade fora dos quartis inferior e superior.

Os limites inferior e superior dos bigodes são estimados pelas Equações (1.19) e (1.20), respectivamente: (MINITAB, 2000).

$$LI = Q_1 - 1,5 \times (Q_3 - Q_1) \quad (1.19)$$

$$LS = Q_3 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1) \quad (1.20)$$

Em que:

LI = limite inferior

LS = limite superior

Q_1 = quartil 1

Q_3 = quartil 3

Outliers são os pontos fora dos limites inferior e superior que, usualmente, são traçados por asteriscos.

A simetria da distribuição dos dados pode ser avaliada pela localização da mediana, sendo que, quanto mais próxima da média do conjunto de dados, maior é a simetria da distribuição.

3.3.4. Tratamentos espectrais

Usualmente ferramentas de pré-processamento são aplicadas aos espectros em uma etapa anterior a modelagem multivariada dos dados. Têm como finalidade reduzir as variações indesejáveis nos espectros que influenciam diretamente nos resultados finais (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; FERREIRA, 2015).

No presente trabalho foram aplicados apenas dois tipos de tratamentos espectrais: correção da linha de base e suavização ou alisamento.

A correção da linha de base (*baseline*) é uma ferramenta que permite corrigir desvios na linha base e a eliminação de ruídos espectrais na região selecionada, podendo ser realizada pelo emprego de derivadas ou apenas pelo ajuste de uma função à linha base (FERREIRA, 2015).

A ferramenta de suavização, também conhecida por *smoothing*, é normalmente usada para reduzir o nível de ruído dos espectros, proporcionando o aumento da razão sinal/ruído (SMITH, 2011).

A suavização com o uso do algoritmo de *Savitzky-Golay* é um dos métodos mais aplicados. Consiste em calcular a média ponderada de um intervalo de dados de comprimento n , conhecido por *smoothing window*, em que o intervalo é escolhido pelo usuário, como por exemplo, 7 pontos. Os pesos da média ponderada são obtidos por um ajuste polinomial e o valor central do intervalo é substituído pela média calculada. A janela se move por todo o espectro e a cada intervalo a metodologia de cálculo é repetida até que todo o espectro tenha sido alisado (SMITH, 2011; DIAS, 2011; FERREIRA, 2015).

3.4. Técnicas instrumentais de referência

Neste item está descrito o funcionamento de cada técnica analítica instrumental que foi usada nesse estudo como referência na quantificação dos padrões analíticos, com citações científicas que, similarmente, empregaram as mesmas técnicas na análise e quantificação de alcanolaminas e carbamatos.

3.4.1. Titulação Potenciométrica

Os métodos de análise potenciométrica baseiam-se na medida da força eletromotriz de uma pilha ou célula galvânica, constituída pela combinação de dois eletrodos: o de referência e o indicador. O eletrodo de referência apresenta um potencial estável e reproduzível em relação à solução, e o eletrodo indicador apresenta um potencial variável, de acordo com a atividade da espécie química em solução (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000).

A análise potenciométrica é classificada em direta e relativa. O método direto é empregado principalmente na determinação do pH de uma solução com o uso de um eletrodo de referência e um segundo eletrodo indicador, cujo potencial medido é em função da concentração do íon.

“O uso de um medidor de pH ou medidor de íon seletivo para medir a concentração dos íons hidrogênio ou algum outro íon na solução é, claramente, um exemplo de potenciometria direta” (VOGEL, 1981).

A deficiência da potenciometria direta é que apresenta baixa seletividade, podendo a medida do potencial do eletrodo ser afetada por outros íons presentes na solução (DAY, UNDERWOOD, 1967).

Um segundo método, a potenciometria relativa, também conhecida por titulação potenciométrica, é usada na determinação da concentração de um analito. Baseia-se na titulação com a medição simultânea do potencial em função das sucessivas adições de um titulante (EWING, 1972). O método é menos influenciado por demais substâncias presentes em solução, apresentando-se mais seletivo quando comparado à potenciometria direta, além de não requerer demasiado controle das condições experimentais (DAY, UNDERWOOD, 1967).

Assemelha-se à titulação convencional, tratando-se, portanto, de uma técnica de referência primária. Como vantagens, apresenta a possibilidade de ser

empregada na análise de soluções turvas e fortemente coloridas, além de dispensar o uso de indicadores, favorecendo o aumento da precisão das medidas (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000).

Em uma titulação potenciométrica automática, normalmente conectada a um microprocessador, tanto os dados de volume do titulante quanto os referentes à medida do potencial, expressos em termos de pH, são coletados e plotados em um gráfico.

A parte gráfica consiste em traçar uma curva lançando-se os valores de pH no eixo da ordenada em função do volume de titulante, na abscissa. Nas imediações do ponto de equivalência verifica-se uma variação brusca no valor do pH (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000).

Métodos gráficos mais precisos na detecção do volume estequiométrico baseiam-se no uso das curvas diferenciais (primeira e segunda derivadas). A primeira derivada é obtida pela razão entre a variação do pH pela variação do volume entre medidas sucessivas ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), de modo que, a máxima variação de $\Delta\text{pH}/\Delta V$, correlacionada a um determinado volume, refere-se ao ponto de equivalência da titulação. A segunda derivada ($\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$) pode ser calculada a partir da razão da diferença das primeiras derivadas sucessivas pela variação de volume (ΔV).

Na literatura científica, tem-se a publicação de alguns estudos referentes ao emprego da titulação potenciométrica na análise quantitativa de alcanolaminas. Em artigo publicado por Chang (1958), a titulação potenciométrica foi realizada com um titulador automático, eletrodo de vidro como indicador e de calomelano como referência. Uma solução aquosa de MEA 70 % (m/m) foi titulada com ácido clorídrico (HCl) com concentração de 2,182 N, em que o ponto de equivalência foi determinado em pH 7. No mesmo estudo, foram apresentadas curvas de titulação de solução de MEA após reação com o gás CO_2 , nas quais foram detectados dois pontos de inflexão, o primeiro em pH 7, referente ao consumo de MEA residual e à protonação do carbamato, e o segundo em pH 4, associado apenas a liberação de CO_2 do carbamato. Os resultados de titulação apresentaram uma exatidão de 2 % quando comparados com a concentração teórica dessas amostras preparadas gravimetricamente.

Wagner, Lew, (1954), empregaram titulação potenciométrica para determinar a quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por solução aquosa de mono, di e

trietanolamina. O método proposto baseou-se na reação do carbamato com uma mistura de hidróxido de sódio e acetato de sódio, com a posterior titulação potenciométrica indireta do excesso de hidróxido com ácido acético em solução alcoólica. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos pelo método Knorr².

Semelhante ao método proposto por Chang (1958), Einbu *et al.*, (2012) quantificaram soluções aquosas de MEA por titulação potenciométrica, porém, com uso de ácido sulfúrico com concentração de 0,2 M.

A titulação potenciométrica pode ser aplicada tanto em titulações do tipo ácido-base, óxido-redução, precipitação e formação de complexos quanto na determinação de mais de uma espécie em mistura, contanto que suas reações com o titulante não ocorram simultaneamente e apresentem diferentes pontos de equivalência (DAY, UNDERWOOD, 1967).

3.4.2. Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas Tandem (HPLC-MS/MS)

Ao longo dos anos, métodos cromatográficos vêm sendo amplamente aplicados nas mais diversas áreas de estudo, experimentando um constante aprimoramento desde o início de seu desenvolvimento.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), cromatografia é um método de separação no qual os componentes são distribuídos em duas fases, uma estacionária e outra fase móvel (SOUZA, 2008).

A cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) é um importante membro dentre as técnicas de separação analítica (COLLINS *et al.*, 2006). Baseia-se na separação seletiva dos constituintes em uma amostra em função de seus diferentes graus de interação com as fases estacionária e móvel, que nesse caso é um líquido (ARDREY, 2003).

A análise por HPLC é realizada pela dissolução da amostra em um solvente adequado e introduzida por válvulas injetoras na coluna cromatográfica,

² Método gravimétrico que, por meio de um aparato específico, mede a massa de CO₂ liberada de uma amostra por ataque ácido.

de forma manual ou automática, sendo essa última mais eficiente por apresentar alta reprodutibilidade.

A fase móvel é introduzida na coluna de separação por uma bomba peristáltica com um fluxo contínuo sob alta pressão (até 400 bar), promovendo o arraste da amostra ao longo da coluna. A composição da fase móvel pode ser constituída por apenas um tipo de solvente ou por uma mistura (solventes orgânicos e água). Seu bombeamento pode ocorrer por um sistema isocrático, no qual o fluxo e composição permanecem constantes, ou sistema por gradiente, com variação da composição, sendo possível o controle do fluxo individual e a alteração da concentração de cada solvente. (SOUZA, 2008; ARDREY, 2003; CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000; LEBRE, 2000).

A escolha adequada das fases móvel e estacionária promove uma alta separação dos compostos, com diferentes velocidades e tempos de eluição (LEBRE, 2000). Após a eluição os compostos seguem para o detector.

Dentre os diversos tipos de detectores, normalmente empregados conjuntamente com a HPLC, destaca-se o espectrômetro de massas, que, por meio de um interfaceamento especial é acoplado ao cromatógrafo.

Nesse trabalho as análises das amostras constituídas pela mistura de aminas foram realizadas por HPLC acoplada a um espectrômetro de massas Tandem triploquadrupolo, conhecido também por MS/MS, com ionização por *eletrospray* (ESI).

De acordo com Hoffmann, Stroobant, (2007), a ionização por ESI, além de apresentar alta sensibilidade, é facilmente acoplada à HPLC e permite a análise de moléculas pequenas e polares, como é o caso das alcanolaminas em estudo.

Após serem separadas no cromatógrafo, as substâncias são bombeadas diretamente para a fonte de ionização. Segundo Crotti *et al.*, (2006), *“a fonte de ionização por eletrospray pode ser considerada como uma célula eletrolítica à corrente controlada”*. O potencial elétrico, em kilovolts (kV), aplicado na ponta de um capilar metálico promove a migração de cargas para a interface capilar/solução formando uma dupla camada elétrica. Na ponta do capilar com alta tensão ocorre a formação de um *spray* eletrostático, gerando nesse momento a formação de minúsculas gotas com cargas positivas ou negativas (CROTTI *et al.*, 2006; SOUZA, 2008).

As microgotas sofrem ação de um fluxo de N_2 aquecido (gás nebulizante) que promove a diminuição das gotas e a evaporação do solvente com o consequente aumento da densidade de cargas e da repulsão eletrostática, resultando na fissão das gotas (fissão Coulômbica). O processo de evaporação do solvente se repete até a completa dessolvatação das moléculas, com transferência de cargas para o analito e formação de íons na fase gasosa (MARTINS-JUNIOR, 2005; SOUZA, 2008).

Os íons são então levados para dentro do analisador de massas, cuja finalidade é a separação desses íons de acordo com as razões massa/carga (m/z) por meio da aplicação de campos eletromagnéticos que controlam suas trajetórias. O filtro de massas quadrupolo focaliza todos os íons em um intervalo específico de razão massa/carga, e então, os direciona para a saída. Os íons assim transmitidos atingem o detector (VEGA-BUSTILLOS *et al.*, 2003).

Um analisador de massas Tandem triploquadrupolo ou MS/MS pode ser entendido como espectrometria de massas de modo sequencial envolvendo três estágios (SOUZA, 2008). O sistema é composto por três quadrupolos dispostos em série. Os quadrupolos Q_1 e Q_3 funcionam como um filtro de massas. Em Q_1 ocorre a seleção do íon precursor que sofrerá fragmentação por dissociação induzida por colisão (CID) por um gás inerte, podendo ser o nitrogênio (N_2) ou argônio (Ar). A colisão ocorre na câmara de colisão Q_2 , gerando os íons fragmentos que são analisados em Q_3 , conforme ilustração na FIG. 10.

FIGURA 10 – Representação de um espectrômetro de massas Tandem triploquadrupolar (MS/MS)

Fonte: Adaptado pela autora de SOUZA, 2008.

O emprego da técnica HPLC-MS/MS na análise de aminas tem sido cada vez mais reportado na literatura. A norma ASTM D7599-09 refere-se ao procedimento para a determinação de alcanolaminas por injeção direta em cromatógrafo líquido com o emprego do espectrômetro de massas Tandem como detector.

Jackson *et al.*, (2011) reportaram o estudo sobre a análise qualitativa e quantitativa de algumas aminas e seus respectivos carbamatos após reação com $\text{CO}_{2(g)}$, dentre os quais foram obtidos e analisados carbamatos de MEA e de DEA. O estudo foi desenvolvido com o uso de um espectrômetro de massas triploquadrupolar com ionização por *electrospray*.

Campo *et al.*, (2010) e Sabatino *et al.*, (2012) publicaram estudos sobre a detecção e quantificação de alcanolaminas, inclusive presentes em misturas, empregando a técnica de HPLC-MS/MS com ionização por *electrospray*. Os resultados apresentaram alta reprodutibilidade e precisão. No entanto, ressalta-se que as concentrações de tais compostos apresentaram-se em níveis de $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Lepaumier *et al.*, (2011) quantificaram por HPLC-MS/MS, com fonte de ionização por *electrospray*, a monoetanolamina remanescente da degradação de uma solução absorvedora.

3.4.3. Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (GC-FID)

Similarmente à HPLC, a cromatografia a gás (GC) é um método físico-químico de separação de uma mistura de componentes e recebe esse nome em função do estado físico da fase móvel, tratando-se de um gás que promove o arraste dos componentes ao longo da coluna (COLLINS *et al.*, 2006).

A técnica baseia-se na separação seletiva dos diferentes constituintes em uma amostra entre duas fases imiscíveis: uma fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida, e uma fase móvel gasosa, também conhecida por gás de arraste (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000; COLLINS *et al.*, 2006). De acordo com Ciola, (1985) “o mecanismo de separação ocorre devido a uma sequência de estágios de partição ou adsorção dos constituintes da amostra entre duas fases imiscíveis (móvel e estacionária)”.

Segundo Cienfuegos, Vaitsman, (2000), o gás de arraste deve ser selecionado de acordo com o detector. Os gases mais comumente empregados são o nitrogênio e o hélio, ambos com alto grau de pureza.

A amostra é injetada por meio de um sistema de injeção, manual ou automático, suficientemente aquecido, onde ocorre a vaporização instantânea da amostra e seu arraste até a coluna, na qual se encontra acondicionada a fase estacionária e por onde a fase móvel flui constantemente. A temperatura no injetor deve ser suficiente para causar somente a vaporização da amostra, não ocasionando sua decomposição térmica.

A injeção da amostra pode ser realizada por duas formas: com divisão de fluxo, também conhecida por *split*, e sem divisão de fluxo ou *splitless*. No modo *split* apenas uma fração da amostra injetada é introduzida na coluna, sendo aplicada para amostras com alta concentração do analito. No modo de injeção sem divisão *splitless* toda a amostra injetada é introduzida na coluna, sendo usualmente empregada na análise de traços (OLIVEIRA, 2012).

As colunas usadas na cromatografia são classificadas em empacotadas e capilares. A escolha adequada da coluna depende essencialmente da finalidade, dimensão, suporte sólido e fase estacionária (CIOLA, 1985). Quando comparadas com as empacotadas, as colunas capilares apresentam menor diâmetro e maior comprimento, oferecendo maior resolução e sensibilidade, com menor tempo de análise.

O sistema de aquecimento da coluna pode ser isotérmico ou com variações de temperatura, sendo a máxima temperatura limitada pela fase estacionária. A temperatura na coluna é elevada durante a separação dos compostos a fim de se aumentar a pressão de vapor dos componentes, diminuindo o tempo de retenção durante a eluição, no entanto, implica diretamente na diminuição da resolução dos picos (COLLINS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2012).

No final da coluna, após a separação, os constituintes chegam ao detector, que indica e mede a quantidade dos componentes individuais. Segundo Ciola, (1985), “*conceituamos detector em GC um dispositivo que transforma num sinal elétrico conveniente a variação da composição do gás de arraste ao sair da coluna cromatográfica*”.

A temperatura do detector deve ser igual ou maior daquela empregada na coluna, de modo a assegurar que os componentes permaneçam na fase gasosa. Algumas características importantes nos detectores são a seletividade, sensibilidade, ruído, quantidade mínima detectável e faixa linear de trabalho (COLLINS *et al.*, 2006).

Nas análises cromatográficas das aminas em misturas realizadas nesse trabalho foi usado o detector por ionização de chama (FID). É um detector muito utilizado devido aos seus níveis de detectabilidade e resposta quase universal, além de apresentar baixa sensibilidade à água, possibilitando seu emprego em análises de amostras aquosas.

De acordo com Supap *et al.*, (2006), o uso da cromatografia gasosa com detectores convencionais FID e condutividade térmica (DCT) é um dos métodos mais antigos empregados na análise de alcanolaminas.

O gás de arraste que sai da coluna juntamente com a amostra são ionizados por uma chama alimentada por hidrogênio e ar, ocorrendo a formação de íons que são coletados por eletrodos, estabelecendo-se uma diferença de potencial. Quando apenas o gás de arraste passa pela chama é gerada uma pequena corrente. No entanto, a passagem das moléculas da amostra gera uma corrente maior, que é amplificada e captada pelo registrador (COLLINS *et al.*, 2006; CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000).

Em algumas publicações no campo da análise quantitativa de aminas a etapa de derivatização é altamente recomendada. Segundo Campo *et al.*, (2010), a análise de etanolaminas por GC é problemática devido a sua alta polaridade, natureza básica e baixa volatilidade, sendo necessária para sua identificação em fase aquosa uma extensiva preparação da amostra, envolvendo sua extração, concentração e derivatização.

No entanto, verificou-se que o uso da cromatografia a gás para a análise de aminas sem a necessidade de qualquer tratamento na amostra foi relatado por diversos autores.

Supap *et al.*, (2006) sugeriram e empregaram a GC para a detecção e quantificação de solução aquosa de MEA e de seus produtos de degradação nos sistemas MEA/H₂O/O₂ e MEA/H₂O/O₂/CO₂. Para tanto, foi usado um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas como detector. Foram testadas três colunas capilares com diferentes polaridades na separação dos constituintes: HP-Innowax

(alta polaridade), HP-35MS (polaridade intermediária) e HP-5MS (apolar). A temperatura do injetor foi de 250 °C com a injeção de 1 µL de amostra. A temperatura inicial na coluna foi de 100 °C, seguindo uma taxa de aquecimento de 7 °C por minuto, até um máximo de 250 °C.

Lepaumier *et al.*, (2009 e 2011) também sugeriram a cromatografia a gás para a identificação e quantificação dos principais compostos provenientes da degradação térmica e oxidativa de MEA.

Robbins, Bullin, (1984) propuseram o uso da cromatografia a gás com detector DCT na análise de soluções de alcanolaminas (MEA, DEA e TEA). Para tal finalidade, foi empregada uma coluna empacotada Tenax-GC que apresenta baixa polaridade. A temperatura no injetor foi de 270 °C e a taxa de aquecimento da coluna foi de 20 °C por minuto.

Mesmo havendo vários estudos que recomendam a prévia derivatização das aminas para posterior análise por GC, tratando-se em sua maioria de estudos mais antigos, as publicações mais recentes indicam a análise direta das amostras no GC, sendo uma metodologia relativamente fácil de ser estabelecida, além de apresentar alta seletividade e reprodutibilidade analítica.

3.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) é uma técnica que se baseia na absorção de radiação eletromagnética na região da radiofrequência por núcleos que apresentam momento angular de *spin* e momento magnético. A frequência da radiação é compreendida na faixa entre 60 e 800 MHz. Segundo Pavia *et al.*, (2013), “o fenômeno de ressonância nuclear ocorre quando núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de *spin* em relação ao campo aplicado”.

Nas análises por RMN a amostra é colocada em um tubo de vidro cilíndrico suspenso entre duas faces dos pólos de um ímã. O tubo de vidro gira em torno de seu próprio eixo, garantindo que o campo magnético incida em toda a amostra de forma uniforme. Acoplado ao sistema, tem-se um gerador de radiofrequência que fornece a energia eletromagnética necessária para alterar as

orientações de *spin* dos núcleos. O instrumento gera um pulso de energia curto e de alta potência, induzindo todos os núcleos de determinado átomo a entrarem em ressonância ao mesmo tempo. Quando o pulso é interrompido, os núcleos excitados entram em um processo de relaxamento, voltando ao estado de *spin* original e emitindo a radiação eletromagnética. A emissão da radiação é então detectada e o instrumento a registra como um sinal (PAVIA *et al.*, 2013).

Apesar de diversos núcleos serem capazes de apresentar ressonância magnética, existe um interesse especial por ressonâncias dos átomos de hidrogênio (^1H) e carbono-13 (^{13}C), além de serem as técnicas mais comumente disponíveis.

Partindo-se do princípio de que nem todos os núcleos de um mesmo átomo em uma molécula têm exatamente a mesma frequência de ressonância, por estarem em ambientes químicos diferentes, tem-se como resultado, diferentes frequências de ressonância. Dessa forma, a interpretação de um espectro de RMN leva à informação sobre a estrutura química do composto. Segundo Böttinger *et al.*, (2008), mesmo componentes quimicamente similares podem ser distinguidos pela análise por RMN.

Uma grande vantagem da RMN é que as áreas dos picos são diretamente proporcionais ao número de núcleos que contribuem para os sinais, possibilitando a quantificação dos compostos. É uma técnica especialmente atraente para análises quantitativas de compostos cujas substâncias puras não são disponíveis, além de a quantificação ser independente de uma curva de calibração (BÖTTINGER *et al.*, 2008; PERINU *et al.*, 2014).

Por não ser necessário qualquer tipo de manipulação prévia nas amostras, pois os carbamatos são compostos facilmente hidrolisáveis, a RMN de ^1H mostra-se como uma técnica muito adequada para análise de carbamatos, uma vez que as amostras são analisadas exatamente da forma como são obtidas.

No entanto, a RMN de ^1H não detecta espécies como o carbonato e bicarbonato, possivelmente presentes na solução mesmo que em baixas concentrações. Tal fato justifica o emprego conjunto de ambas as técnicas, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , conforme relatado em diversos estudos. De acordo Böttinger *et al.*, (2008), a combinação entre espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C torna possível o estudo da maioria dos componentes em solução, propiciando a análise qualitativa e quantitativa. Em sua publicação, Böttinger *et al.*, (2008) relataram

que o tempo para a obtenção de apenas um espectro do isótopo de ^{13}C levou mais de oito horas para ser obtido., com um total de 512 *scans*, sendo um *scan* por minuto.

Entretanto, ressalta-se que apenas o emprego da RMN de ^1H nas análises dos carbamatos de MEA e DEA realizadas nesse trabalho foi suficiente para determinar a quantidade total de gás CO_2 absorvido pelas alcanolaminas.

Comumente, em análises por RMN de ^1H , é necessário o uso de um composto de referência. Normalmente utiliza-se o tetrametilsilano (TMS), cujo deslocamento químico (δ), em ppm, é igual a zero por convenção. Seu uso tem por finalidade a comparação entre seu deslocamento químico com o da espécie analisada, sendo uma informação importante na elucidação da estrutura molecular do composto. Outra prática é o uso de solventes que não contenham hidrogênios que possam interferir no processo, como por exemplo, o tetracloreto de carbono (CCl_4) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Um diferencial do presente estudo, realizado com base na publicação de Böttinger *et al.*, (2008), foi o fato de não ter sido empregado o TMS como referência. Apenas a determinação das áreas dos picos foi suficiente para a quantificação do gás CO_2 absorvido. Além disso, foi utilizada água como solvente.

Nos últimos anos houve um aumento de publicações científicas sobre o emprego da técnica na análise de soluções de alcanolaminas usadas na absorção química de CO_2 , principalmente no estudo de cinética das reações e na determinação de parâmetros termodinâmicos. Segundo Perinu *et al.*, (2014), apesar da potencial importância prática da espectroscopia de RMN na análise de sistemas amina- H_2O - CO_2 , tem-se ainda um número limitado de estudos relatados na literatura.

3.5. Validação dos modelos de calibração

A validação é um processo pelo qual é possível avaliar o desempenho de um modelo de calibração nas condições em que será aplicado. A norma ASTM E1665 – 05 define a validação de um modelo como sendo um processo pelo qual as diferenças entre as estimativas do modelo com o método de referência são determinadas, avaliando-se, também, a concordância entre as estimativas.

O processo de validação deve ser realizado sempre que um procedimento analítico é proposto ou desenvolvido (VALDERRAMA, 2005). Tal processo transcorre com o emprego de amostras de validação, previamente quantificadas, e não pertencentes ao conjunto de amostras de calibração.

As amostras de validação devem ser preparadas e analisadas seguindo exatamente o mesmo procedimento empregado no preparo e análise das amostras constituintes do conjunto de calibração, além de serem quantificadas com a mesma técnica de referência, exatamente sob as mesmas condições analíticas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2009).

A finalidade de um processo de validação é garantir que o modelo possa quantificar com alto grau de confiança uma propriedade de interesse em amostras cujo valor seja desconhecido.

É realizada com base no cálculo e análise de parâmetros conhecidos por figuras de mérito, que certificam que o modelo é confiável (BRAGA *et al.*, 2004). As principais figuras de mérito são: exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, linearidade, razão sinal/ruído, limite de detecção e quantificação, robustez e intervalos de confiança.

A decisão sobre quais parâmetros de validação devem ser avaliados, segundo recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (2007), deve ser tomada em função do tipo de estudo. Dessa forma, considerando a aplicação dos modelos de calibração obtidos nesse trabalho, as figuras de mérito avaliados no processo validação foram a exatidão, precisão, robustez e linearidade.

3.5.1. Exatidão

A exatidão expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo e o valor de referência, tido como verdadeiro (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 1995). Em calibração multivariada, normalmente a exatidão é calculada através raiz da média quadrática dos erros de previsão (RMSEP), conforme Equação (1.21):

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (1.21)$$

Em que:

y_i = valor de referência da amostra i

$\hat{y}_i$ = valor estimado médio das amostras i de validação

n = número de amostras de validação

3.5.2. Precisão

Expressa o grau de concordância entre uma série de medidas obtidas de uma amostra homogênea, sob condições determinadas, indicando a dispersão das medidas.

A precisão pode ser expressa em termos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. No caso da repetibilidade, são requeridas um mínimo de 9 determinações, em no mínimo três níveis de concentrações que abranjam o intervalo especificado no modelo (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 1995 e 1996).

Na validação dos modelos o parâmetro precisão foi expresso em termos de repetibilidade, sendo mais adequado considerando a aplicação das curvas analíticas. A precisão é calculada pela Equação (1.22).

$$\text{Precisão} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(\hat{y}_{ij} - \hat{\bar{y}}_i)^2}{n(m-1)}} \quad (1.22)$$

Em que:

$\hat{y}_{ij}$ = valor estimado pelo modelo de cada replicata i para cada amostra de validação j

$\hat{\bar{y}}_i$ = média dos valores das replicatas estimados pelo modelo

n = número de amostras de validação

m = número de replicatas

3.5.3. Robustez

É um parâmetro que indica o quanto um modelo é robusto quando da ocorrência de variações nas condições analíticas. Segundo o Food and Drug Administration (1996), a robustez deve mostrar a confiabilidade de uma análise com variações dos parâmetros do método.

Em calibração multivariada, a robustez consiste em testar o desempenho do modelo frente a variações e averiguar o grau de significância (VALDERRAMA, 2005). A avaliação da robustez possibilita a recomendação dos cuidados que devem ser incluídos nos procedimentos analíticos, assegurando a validade do modelo.

No caso das análises por IV, o único parâmetro identificado que poderia influenciar na quantificação foi a temperatura na qual os espectros são obtidos.

Assim, a robustez dos modelos foi avaliada por meio da variação da temperatura no momento de coleta dos espectros, sendo de: (a) 25 °C, mesma temperatura que os espectros das amostras de calibração foram obtidos; (b) 28 °C e (c) 40 °C.

3.5.4. Linearidade

Segundo Braga e Poppi, (2004), “*em modelos de calibração multivariada uma medida quantitativa da linearidade não corresponde a uma tarefa simples, ou mesmo possível*”. Assim, gráficos de distribuição dos resíduos podem indicar se os dados seguem um comportamento linear por meio de sua aleatoriedade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo inicia-se pela a apresentação dos materiais, reagentes e equipamentos empregados no desenvolvimento experimental do trabalho.

Na sequência, tem-se a descrição de três procedimentos analíticos que compreendem desde o preparo das amostras-padrão, também citadas no texto como padrões analíticos, até suas quantificações e obtenção dos modelos de calibração por IV. Ao longo do texto, os termos curvas analíticas e modelos de calibração foram usados como sinônimos de curvas de calibração.

A quantificação das amostras-padrão aquosas constituídas apenas por um tipo de aminas (MEA, DEA ou MDEA) foi realizada por titulação potenciométrica e os padrões analíticos compostos pela mistura de aminas foram analisados e quantificados por técnicas cromatográficas, HPLC-MS/MS e GC-FID. A quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções de MEA e DEA, expressa em termos de porcentagem em massa, foi determinada quantitativamente por espectroscopia de RMN de ^1H .

Vale ressaltar que este trabalho foi uma parceria entre três laboratórios de pesquisa, sendo que as análises por titulação potenciométrica, IV e cromatografia a gás foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da USP. As análises por HPLC-MS/MS foram feitas no CemsaLab – IPEN, e as de RMN de ^1H foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

No subitem 4.2.4 estão descritos os procedimentos realizados para a validação externa dos modelos de calibração por IV e as simulações e condições dos processos de absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ realizados em escala semipiloto.

4.1. Materiais e reagentes

- a. Frascos de vidro com tampa de polietileno;
- b. Vidrarias e acessórios de laboratório: béqueres, balões volumétricos, provetas, seringas para injeção de amostras, pipetas de Pasteur, *vials* para cromatografia com capacidade para 2 mL, dentre outros;
- c. Micropipetas com faixa de volumes de 0,5 a 10 μ L, 10 a 100 μ L e 100 a 1000 μ L, *Sartorius*;
- d. Eletrodo de pH combinado e integrado ao sensor de temperatura, sistema de referência Ag/AgCl, *Shott Instruments*, modelo Blue Line 28 pH;
- e. Coluna cromatográfica para HPLC-MS/MS, Luna 3 μ HILIC 200A, 50 x 3,00 mm, *Phenomenex*;
- f. Coluna cromatográfica para GC-FID, DB-5MS, 30 x 0,25 mm, fase estacionária com fenil arileno, *Agilent J&W Scientific*;
- g. MEA PS, *Sigma Aldrich*, grau de pureza de 99,77 %;
- h. MEA PS, *Oxíteno*, grau de pureza de 99,80 %;
- i. DEA PA, *Sigma Aldrich*, grau de pureza de 99,40 %;
- j. DEA PA, *Oxíteno*, grau de pureza de 99,70 %;
- k. MDEA PA, *Merck*, grau de pureza de 99,90 %;
- l. Acetona PA, *Synth*;
- m. Solução de ácido clorídrico, $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$, com concentração de 0,5 M e 0,1 M, com fator de correção conhecido, *Nalgon*;
- n. Soluções tampão para calibração pH 4,0 e pH 7,0, *Synth*;
- o. Gás CO_2 com concentração de 99 % (mol/mol), *Air Liquide*;
- p. Reagentes auxiliares (acetonitrila, ácido fórmico, $\text{N}_{2(\text{g})}$ 99,999 %, $\text{N}_{2(\text{liq})}$, He, H_2 e ar sintético).

4.1.1. Equipamentos

- a. Balança analítica, *Shimadzu*, modelo AUY 220, com quatro casas decimais e precisão de 0,0001 g;
- b. Agitador magnético, *Quimis*, modelo Q221M;
- c. Agitador vortex, *Quimis*;

- d. Bomba de vácuo e pressão, *Quimis*, modelo Q355B;
- e. Titulador automático *Schott Instruments*, modelo TitroLine Easy, acoplado a um microprocessador com o software *Titro*, versão 2.0, usado na aquisição de dados;
- f. Espectrofotômetro por Infravermelho *Mettler Toledo*, modelo React 45m IR, com Transformada de Fourier, ATR (Reflectância Total Atenuada) e duas células de amostragem: (1) célula com sonda de diamante e controle de temperatura para análise de amostras líquidas; (2) célula para análise de amostras gasosas com controle de temperatura, sendo conectada ao equipamento por meio de uma fibra óptica. Analisador acoplado a um microprocessador com o software *iC-IR™*, versão 4.2.26.0, para aquisição e processamento de espectros, construção de modelos de calibração univariado e multivariado e quantificação;
- g. Espectrômetro de Massas *AB Sciex 3200 Q Trap LC/MS/MS System* acoplado ao cromatógrafo líquido marca *Agilent Technologies 1290 Infinity*. Acompanha o software *Analyst*, versão 1.5.2, para aquisição, processamento e quantificação;
- h. Cromatógrafo a gás *Shimadzu*, modelo GC 17A, com detector por ionização de chama (FID), acoplado a um microprocessador com o software *CLASS GC 10*, Shimadzu, usado na aquisição, processamento e quantificação;
- i. Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear, *BRUKER*, modelo AIII 300, 7 Tesla, 300 MHz. Para o processamento e quantificação dos espectros foi usado o software MestReNova, versão 6.0.2-5475.

4.2. METODOLOGIA ANALÍTICA

Nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3, a seguir, estão descritos três procedimentos analíticos distintos empregados no preparo e quantificação das amostras-padrão constituintes das diferentes curvas de calibração por IV, visando a quantificação de amostras compostas por apenas um tipo de amina e pela mistura de aminas, bem como a determinação da porcentagem mássica de CO_{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA.

4.2.1. Procedimento 1: Obtenção das curvas analíticas por IV para quantificação de amostras aquosas de aminas puras³

As soluções aquosas de MEA, DEA e MDEA, usadas como padrões analíticos na construção de suas respectivas curvas de calibração, foram preparadas por gravimetria em uma faixa de concentrações que compreendeu aquelas normalmente empregadas em processos de absorção, entre 3 e 50 % (m/m).

Na FIG. 11 tem-se o fluxograma onde estão apresentadas as etapas seguidas para o preparo e quantificação dos padrões. Na sequência, cada etapa está descrita com mais detalhes.

FIGURA 11 – Etapas seguidas para o preparo e quantificação por titulação potenciométrica das amostras-padrão das soluções aquosas de aminas puras (MEA, DEA e MDEA)

a. Pesagem em balança analítica⁴ da amina pura em frasco de vidro tampado, seguida pela pesagem da água destilada no mesmo frasco, de acordo com a concentração teórica preestabelecida;

³ O termo “amostras aquosas de aminas puras” significa amostras constituídas por apenas um tipo de amina (MEA, DEA ou MDEA).

⁴ Ressalta-se que, previamente às pesagens das amostras-padrão, a balança analítica foi calibrada com um peso padrão com massa de 200 g. Durante as sucessivas pesagens foram feitas verificações frequentes da exatidão da balança.

- b. Homogeneização da amostra em agitador magnético por um tempo mínimo de 10 minutos e acondicionamento sob refrigeração, quando necessário.

Após o preparo, a concentração exata de cada padrão analítico, em porcentagem em massa, foi determinada por titulação potenciométrica com base no método proposto por Chang (1958), conforme descrição a seguir:

- Homogeneização da amostra em agitador magnético por um tempo mínimo de 10 minutos;
- Pesagem de uma alíquota da amostra, em balança analítica, com massa de aproximadamente 1,000 g em frasco de vidro tampado;
- Adição de 10 mL de água destilada à alíquota;
- Agitação magnética da amostra no próprio titulador, com imersão do eletrodo de pH integrado ao sensor de temperatura;
- Titulação com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,5 M e fator de correção conhecido, sob as seguintes condições de análise: (a) adição de 0,05 mL de $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ a cada cinco segundos, (b) velocidade de agitação constante das amostras e (c) temperatura ambiente, entre 20 e 25 °C;
- Aquisição dos valores de pH, volume de titulante e temperatura com o software *Titro*, versão 2.0;
- Cálculos para determinação da concentração dos padrões.

O titulador integrado ao microprocessador utilizado nas determinações titulométricas está apresentado na FIG.12.

FIGURA 12 – Titulador usado na determinação da concentração mássica dos padrões analíticos de aminas puras (MEA, DEA e MDEA), *Schott Instruments*, TitroLine Easy
Fonte: Autoria própria

Conforme apresentado na TAB. 16, no item Resultados e Discussão, foram obtidos desvios relativamente altos dos valores de pH no ponto de equivalência das titulações replicatas de uma mesma amostra.

Dessa forma, optou-se em construir projetos estatísticos hierárquicos a partir dos quais foi possível fazer a decomposição das componentes da variância decorrentes dos parâmetros que pudessem ter influenciado em tais imprecisões, que nesse caso foram a amostragem e a própria titulação (análise).

A análise estatística dos referidos projetos foi feita para cada conjunto de padrões analíticos de MEA, DEA e MDEA com o *software* estatístico Minitab 16, versão 16.1.0. Após a decomposição, tornou-se possível atuar de modo a diminuir a contribuição de cada parâmetro ou mesmo justificar essas fontes de variação, considerando todo o procedimento, desde o preparo das amostras até a titulação.

Após o preparo e quantificação dos padrões analíticos iniciaram-se as análises por IV, de acordo com as etapas apresentadas resumidamente no fluxograma da FIG. 13.

FIGURA 13 – Etapas seguidas para a construção das curvas de calibração por espectroscopia no IV dos padrões analíticos de compostos por aminas puras (MEA, DEA e MDEA)

Previamente às análises por IV, procedeu-se à estabilização do espectrofotômetro de IV. O equipamento possui um detector de radiação MCT (*Mercuric Cadmium Telluride*), que apresenta alta sensibilidade e capacidade condutiva, operando à temperatura do nitrogênio (N_2) líquido, de $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, é necessário carregá-lo com N_2 líquido até que a temperatura do detector seja atingida. Outro parâmetro importante é purga do equipamento, sendo realizada pela injeção de N_2 gasoso com alta pureza, 99,999 %, com vazão de 5 L min^{-1} , a fim de se garantir uma atmosfera inerte no sistema óptico de leitura, prevenindo a presença e a detecção de picos de H_2O e CO_2 .

A injeção das amostras-padrão na célula de líquido foi realizada diretamente no equipamento, empregando-se uma seringa de vidro com volume na faixa de 1 a 5 mL, como ilustrado na FIG. 14, não havendo a necessidade de diluição ou qualquer tipo de tratamento prévio nas amostras.

FIGURA 14 – Injeção dos padrões analíticos na célula de amostragem para amostras líquidas no espectrofotômetro de IV, *Mettler Toledo*, React IR 45m

Fonte: Autoria própria

O software *iC-IR™*, versão 4.2.26.0, utilizado para a aquisição e processamento dos espectros permite ajustar as condições analíticas adequadas. Nessas análises as seguintes condições foram empregadas:

- (a) varredura na região espectral compreendida na faixa entre 4000 e 650 cm^{-1} ;
- (b) seleção da maior resolução: 4 cm^{-1} ;
- (c) aquisição dos espectros com o acúmulo de 32 *scans*;
- (d) temperatura da análise: $25 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Para cada padrão analítico foram coletados um total de 15 espectros de IV que foram tratados e processados adequadamente com o uso das ferramentas espectrais disponíveis no *software iC-IRTM*.

Outra ferramenta espectral oferecida pelo *software* é a opção da coleta de um espectro de *background*, que, posteriormente é descontado como solvente dos espectros das amostras sob análise. No caso das soluções aquosas das aminas, o *background* descontado foi o da água, obtendo-se um maior sinal analítico, uma vez que a água absorve intensamente a radiação infravermelha.

Posteriormente à aquisição dos espectros, procedeu-se à construção das curvas de calibração com o emprego do algoritmo NIPALS pelo método de calibração multivariada PLS, em que as seguintes etapas foram seguidas:

- a. Seleção de espectros que compuseram o conjunto de calibração (amostras *training*) e o conjunto de teste (amostras *test*);
- b. Atribuição dos valores de concentração obtidos por titulação potenciométrica a cada espectro de IV, tanto para amostras *training* quanto para as *test*;
- c. Seleção das regiões espectrais;
- d. Aplicação de tratamentos espectrais, quando necessário;
- e. Obtenção dos modelos de calibração.

Ressalta-se que, o uso e o tipo de tratamento espectral aplicado aos espectros que compuseram as curvas analíticas foram estabelecidos em função da avaliação dos parâmetros estatísticos dos modelos, principalmente com relação ao valor de predição (RMSEP).

As curvas de calibração obtidas para cada amina e seus respectivos parâmetros estatísticos estão apresentados no item Resultados e Discussão.

4.2.2. Procedimento 2: Obtenção das curvas analíticas por IV para a quantificação de amostras aquosas de misturas de aminas⁵

Similarmente ao preparo dos padrões analíticos compostos por aminas puras, os padrões de misturas de aminas também foram preparados por gravimetria. No entanto, a concentração exata de cada amina na mistura não pôde ser determinada via titulação potenciométrica, pois não há diferenciação entre os pontos de equivalência dos compostos. É possível obter-se apenas a basicidade total da amostra.

Tal impossibilidade analítica justificou o uso da HPLC-MS/MS como técnica de referência na quantificação dos padrões compostos pelas misturas de aminas. O equipamento usado nas análises cromatográficas foi o *AB Sciex 3200 Q Trap LC/MS/MS*, mostrado na FIG. 15.

FIGURA 15 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas (HPLC-MS/MS), usado como técnica de referência na quantificação dos padrões analíticos de misturas de aminas, *AB Sciex 3200 Q Trap LC/MS/MS System*

Fonte: Cemsalab, IPEN⁶.

⁵ O termo “amostras aquosas de misturas de aminas” significa amostras constituídas pela mistura de MEA, DEA e MDEA.

⁶ Equipamento pertencente ao Centro de Espectrometria de Massas do IPEN. Fotografia disponível em: <<http://www.cemsalab.com.br/index.php/atuacao/cemsa-na-midia/15-a-espectrometria-de-massas-em-laboratorio-de-analises-clinicas-passado-presente-e-futuro>>. Acesso em 10 de julho de 2015.

Previamente às análises cromatográficas das amostras-padrão de misturas, foi necessária a obtenção de curvas de calibração por HPLC-MS/MS específicas para a quantificação de cada uma das referidas amins nas composições.

As etapas de preparo dos padrões analíticos que compuseram essas curvas estão apresentadas no fluxograma da FIG. 16, sendo posteriormente detalhadas.

FIGURA 16 – Etapas de preparo dos padrões analíticos e construção das curvas de calibração das soluções de amins puras (MEA, DEA e MDEA) por HPLC-MS/MS

Seis padrões analíticos de amins puras, daqueles empregados na obtenção das curvas por espectroscopia no IV conforme descrição no item 4.2.1, foram selecionados aleatoriamente. Tais amostras foram diluídas volumetricamente e compuseram as curvas de calibração por HPLC-MS/MS.

A faixa de concentrações, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, na qual os padrões foram diluídos foi previamente determinada. Na TAB. 3 estão apresentadas as concentrações iniciais e após a diluição de cada padrão selecionado.

TABELA 3 – Concentrações iniciais, em porcentagem em massa, e após diluição, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, das amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA

Concentração inicial das soluções-padrão de MEA (% m/m)	Concentração inicial das soluções-padrão de DEA (% m/m)	Concentração inicial das soluções-padrão de MDEA (% m/m)	Concentração das soluções após diluição ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
5,22	4,88	2,83	0,10
15,20	9,80	4,99	0,30
21,29	20,17	14,82	0,50
35,20	34,40	22,96	0,80
40,37	46,94	29,48	1,20
50,59	49,71	39,46	1,50

Ressalta-se que cada amostra-padrão, após diluição, foi composta pelas três aminas conjuntamente, perfazendo um total de seis padrões analíticos. O procedimento seguido para a diluição e análises por HPLC-MS/MS foi:

1. Diluição volumétrica dos padrões em água Milli-Q com o emprego de micropipetas e homogeneização em agitador vortex a cada diluição;
2. Realização da última diluição diretamente no *vial* com capacidade para 2 mL, colocado diretamente no equipamento de HPLC-MS/MS;
3. Análise em triplicata dos padrões no HPLC-MS/MS;
4. Obtenção dos cromatogramas e dos espectros de massas;
5. Construção das curvas de calibração para quantificação de cada amina.

As condições analíticas usadas no cromatógrafo e no espectrômetro de massas foram estabelecidas em testes preliminares com base na norma ASTM D 7599-09, conforme TAB 4.

TABELA 4 – Condições analíticas do HPLC-MS/MS

Cromatógrafo Líquido	
Temperatura do injetor	23,64 °C
Temperatura da coluna	25 °C
Vazão da fase móvel	600 $\mu\text{L min}^{-1}$
Volume de injeção da amostra	5 μL
Espectrômetro de Massas	
Fonte	<i>Eletrospray</i> , modo positivo
Temperatura da fonte	400 °C
Gás de colisão e pressão	Nitrogênio

A separação cromatográfica das aminas foi realizada pela coluna analítica Luna 3 μ HILIC 200A, *Phenomenex*, com dimensões de (50 x 3,00) mm, e as condições do gradiente de eluição são apresentadas na TAB. 5.

TABELA 5 – Condições do gradiente de eluição no HPLC

Tempo (min)	Fluxo ($\mu\text{L min}^{-1}$)	Fase A (%)	Fase B (%)
0	600	10	90
0,30	600	10	90
5,00	600	40	60
5,01	600	10	90
8,00	600	10	90

Em que: Fase A = água + 0,1 % de ácido fórmico;
Fase B = acetonitrila + 0,1 % de ácido fórmico

O espectrômetro de massas foi operado no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) com ionização por *eletrospray* no modo positivo, com indicação dos íons precursores e fragmentos nos quadrupolos Q_1 e Q_3 , respectivamente. No caso da MEA, foi monitorado o pico do íon molecular com razão massa/carga de 62,0 Da. Para a DEA, monitorou-se a fragmentação de 106,1>88,0 Da e para a MDEA de 120,1>58,1 Da.

A obtenção das curvas analíticas específicas para a quantificação das aminas por HPLC-MS/MS foi procedida pelo preparo dos padrões analíticos de misturas de aminas que compuseram a curva de calibração por IV.

O fluxograma na FIG. 17 resume as etapas seguidas para a construção do modelo de calibração por IV para quantificação de misturas, considerando o preparo das 15 misturas-padrão e análises por HPLC-MS/MS e IV.

FIGURA 17 – Procedimento de preparo e quantificação das 15 misturas-padrão de misturas por HPLC-MS/MS para obtenção da curva analítica por IV

No total, 15 padrões analíticos de misturas de aminas foram obtidos por gravimetria, preparados segundo um planejamento experimental triangular para misturas. Esse planejamento foi obtido pelo uso do *software Designer Expert*, versão 6.0.5, como pode ser visto na FIG. 18.

FIGURA 18 – Diagrama triangular empregado no preparo das amostras-padrão de misturas de aminas

Esse conjunto de amostras compreendeu composições contendo apenas um tipo de amina (misturas 1, 2, 3, 11, 12 e 13); composições binárias (misturas 4, 5, 6, 14 e 15) e composições ternárias (misturas 7, 8, 9 e 10). Os termos binários e ternários referem-se apenas à quantidade de aminas na mistura, excedendo-se a água. Do total das 15 misturas, cinco delas foram repetições das primeiras (misturas 11 a 15, destacadas na cor azul no diagrama). Na TAB. 6 tem-se o planejamento experimental codificado das misturas.

TABELA 6 – Planejamento experimental do preparo das misturas-padrão de aminas

Ordem Padrão	Ordem de realização dos experimentos	MEA	DEA	MDEA
1	9	1,000	0,000	0,000
2	1	0,000	1,000	0,000
3	7	0,000	0,000	1,000
4	3	0,500	0,500	0,000
5	5	0,000	0,500	0,500
6	4	0,500	0,000	0,500
7	10	0,667	0,167	0,167
8	6	0,167	0,667	0,167
9	15	0,167	0,167	0,667
10	8	0,333	0,333	0,333
11	13	1,000	0,000	0,000
12	14	0,000	0,000	1,000
13	12	0,000	1,000	0,000
14	11	0,500	0,500	0,000
15	2	0,000	0,500	0,500

O preparo gravimétrico dos 15 padrões de misturas compreendeu as mesmas etapas empregadas no preparo dos padrões de aminas puras:

- a. Pesagem das aminas e da água destilada em frasco fechado, perfazendo uma massa total de aproximadamente 10 g;
- b. Homogeneização da amostra.

Na sequência, os padrões de misturas foram diluídos volumetricamente e analisados por HPLC-MS/MS, sob as condições analíticas apresentadas nas TAB. 4 e 5.

Simultaneamente às quantificações por HPLC-MS/MS, os padrões foram, também, analisados por IV. Para cada mistura foram coletados, pelo menos 15 espectros, segundo as condições analíticas apresentadas na TAB. 7.

TABELA 7 – Condições analíticas empregadas na análise por IV das misturas-padrão

Parâmetro	
Faixa do número de onda:	4000 – 650 cm^{-1}
Resolução:	4 cm^{-1}
Número de <i>scans</i> /espectro:	32
Temperatura da célula de líquido:	25 $\pm$ 0,5 °C

4.2.2.1. Comparação entre as técnicas cromatográficas HPLC-MS/MS e GC-FID na análise das misturas de aminas

Diante dos resultados quantitativos das 15 misturas-padrão obtidas por HPLC-MS/MS, optou-se em repetir a quantificação empregando-se como técnica de referência a GC-FID.

Uma modificação na metodologia foi realizada com relação à diluição das amostras, que, ao invés de ter sido feita volumetricamente, optou-se em fazê-la por gravimetria.

Similarmente às análises por HPLC-MS/MS, inicialmente, fez-se necessário o preparo de padrões analíticos com concentrações predeterminadas para cada amina, propiciando a obtenção de suas respectivas curvas de calibração por GC-FID. Em etapa posterior, o teor das aminas constituintes das 15 misturas-padrão foi determinado, conforme procedimento descrito no item 4.2.2.2 a seguir.

4.2.2.2. Procedimento para obtenção das curvas analíticas por GC-FID das aminas puras e quantificação das 15 misturas-padrão

As amostras-padrão usadas na construção das curvas de calibração por GC-FID foram preparadas gravimetricamente em uma faixa linear de concentrações, de 750 a 1800 $\mu\text{g g}^{-1}$.

No total, cinco padrões-analíticos com as três aminas conjuntamente foram preparados e, pelo fato de as injeções das amostras no cromatógrafo terem sido realizadas manualmente, utilizou-se acetona como padrão interno. Ressalta-se que a pureza de cada amina, previamente determinada por titulação potenciométrica, foi considerada no preparo dos padrões.

A seguir descreve-se a metodologia empregada no preparo e análise dos padrões analíticos:

- a. Preparo da solução diluente (água Milli-Q + acetona) pela pipetagem de 1000 μL de acetona em 1000 mL de água, seguida de sua homogeneização em agitador magnético;
- b. Pesagem, em balança analítica, de cada amina e da solução diluente em balão volumétrico com capacidade para 25 mL com tampa;
- c. Homogeneização da solução;
- d. Injeção dos padrões no GC-FID;
- e. Obtenção dos cromatogramas e construção das curvas analíticas para quantificação de cada amina individualmente.

Ressalta-se que, durante o processo de pesagem das amostras foram realizadas verificações frequentes da exatidão da balança analítica, com referência a um peso padrão com massa de 200 g.

O equipamento usado nas análises foi um cromatógrafo *Shimadzu*, modelo GC-17A, mostrado na FIG. 19.

FIGURA 19 – Cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama, *Shimadzu*, GC-17A
Fonte: Autoria própria

As análises cromatográficas foram realizadas sob as condições analíticas apresentadas na TAB. 8.

TABELA 8 – Condições cromatográficas do GC-FID

Temperatura do injetor:	250 °C
Razão <i>split</i> :	1:10
Temperatura do detector:	250 °C
Gás de arraste:	Hélio
Pressão da coluna (kPa):	134
Vazão da coluna (mL min ⁻¹):	1,8
Velocidade linear (cm s ⁻¹):	38,4
Fluxo total (mL min ⁻¹):	27
Tempo total de análise:	19,78 min

O volume de amostra injetado no cromatógrafo foi de 0,5 µL para cada amostra e a separação das aminas foi realizada pela coluna capilar DB-5MS

(baixa polaridade), com dimensões de (30 x 0,25) mm. A rampa de temperatura usada na coluna para a eluição e separação dos compostos está apresentada na TAB. 9.

TABELA 9 – Rampa de temperatura da coluna analítica usada na separação das aminas presentes nas misturas

	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Início	-	60	3,0
1	9,0	130	9,0

As áreas dos picos referentes a cada amina foram normalizadas de acordo com a área de referência do padrão interno.

Seguidamente à obtenção das curvas de calibração por GC-FID, específicas para cada amina, prosseguiu-se para as quantificações das 15 misturas-padrão, conforme etapas apresentadas no fluxograma da FIG. 20.

FIGURA 20 – Etapas de quantificação por GC-FID das 15 misturas-padrão

Os padrões de misturas foram diluídos gravimetricamente a uma concentração final de aproximadamente $1200 \mu\text{g g}^{-1}$ e as análises no cromatógrafo foram realizadas com um mínimo de cinco replicatas por padrão.

Assim como nas análises por HPLC-MS/MS, os valores quantitativos obtidos por GC-FID foram atribuídos aos seus respectivos espectros de IV, possibilitando a construção da curva analítica de misturas.

Como apresentado na FIG. 19, as 15 misturas-padrão foram preparadas segundo um diagrama triangular. Pretendeu-se, dessa forma, construir uma única curva de calibração cuja capacidade preditiva fosse adequada para quantificar, simultaneamente, tanto misturas binárias quanto ternárias. No entanto, verificou-se que o emprego conjunto de espectros de misturas binárias, ternárias e composições puras (vértices do diagrama) em uma única curva de calibração resultou em altas imprecisões quantitativas decorrentes da interferência espectral.

Assim, optou-se em fazer uma decomposição do diagrama de forma a se construir dois tipos de curvas analíticas: (1) curvas compostas apenas por espectros de misturas binárias; (2) curvas compostas somente por espectros de misturas ternárias, de modo que ambas fossem seletivas com relação ao tipo de mistura a ser quantificada.

Três curvas de calibração aplicadas somente na quantificação de misturas binárias foram construídas, sendo que cada curva foi obtida a partir do mesmo conjunto de espectros, porém, considerando regiões espectrais distintas, tornando-as específicas para a quantificação de apenas um tipo de amina.

O mesmo procedimento foi realizado no caso das curvas constituídas por misturas ternárias, em que também foi obtido um total de três curvas analíticas, específicas para a quantificação de apenas um tipo de amina em misturas ternárias.

Nesse caso específico, as curvas analíticas para quantificações de misturas binárias e ternárias foram construídas com dados quantitativos obtidos por ambas as técnicas de referência, GC-FID e pesagem, perfazendo um total de 12 curvas de calibração. O fluxograma mostrado na FIG. 21 resume a decomposição do diagrama triangular em que as amostras puras, identificadas no diagrama como misturas 1, 2, 3, 11, 12 e 13 (vértices do triângulo), foram consideradas em todos os modelos.

Para cada curva analítica, além do uso de dados centrados na média, foram empregados tratamentos espectrais para a diminuição de ruídos espectrais, a fim de se obter o menor erro de predição possível (RMSEP).

FIGURA 21 – Decomposição do diagrama triangular para misturas para a obtenção das curvas analíticas específicas para quantificação das aminas em misturas binárias e ternárias

4.2.3. Procedimento 3: Obtenção das curvas analíticas por IV para quantificação da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA

A obtenção das curvas analíticas que quantificam carbamatos, expresso em termos da quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvida por soluções de MEA e DEA, iniciou-se pela síntese desses compostos, conforme apresentado no fluxograma da FIG. 22.

FIGURA 22 – Procedimento de síntese e análises por RMN de ^1H e IV dos carbamatos de MEA e DEA

A etapa de síntese iniciou-se pelo preparo de soluções aquosas de MEA e DEA, com massa total de aproximadamente 400 g e concentração teórica

pré-estabelecida de 30 % (m/m), para ambas as soluções⁷. A concentração exata das soluções iniciais de MEA e DEA foi determinada com o uso de suas respectivas curvas de calibração validadas, conforme descrito no item 4.2.4.1.

Posteriormente, procedeu-se à separação de sete alíquotas da solução inicial em frascos de vidro com tampa e entrada para ponteira, como apresentado na FIG. 23.

FIGURA 23 – Frascos de vidro com tampa e ponteira usados na síntese dos carbamatos de MEA e DEA

Fonte: Autoria própria.

A massa de cada alíquota foi de aproximadamente 40 g, determinadas em balança analítica. A seguir, procedeu-se à síntese dos carbamatos pelo borbulhamento com o gás CO_2 , cuja concentração inicial foi de 99 % (mol/mol). Antes de entrar em contato com a solução, o $\text{CO}_{2(g)}$ foi diluído em uma corrente de ar, como ilustrado na FIG. 24.

A fim de se obter uma mesma condição de borbulhamento em todas as alíquotas, com referência à vazão de gás, fez-se um controle das vazões do $\text{CO}_{2(g)}$ e do ar com o emprego de rotâmetros, posicionados entre as fontes de gás e a entrada do frasco.

⁷ A descrição do procedimento de preparo e quantificação de carbamatos refere-se tanto ao carbamato de MEA quanto ao de DEA.

FIGURA 24 – Aparato empregado no borbulhamento das soluções aquosas de MEA e DEA com gás o CO_2 , diluído em corrente gasosa e controle de vazão por rotômetros

Fonte: Autoria própria.

Durante o processo de borbulhamento, a solução presente em cada frasco permaneceu em agitação constante e a síntese dos carbamatos foi realizada em sete diferentes tempos de reação, apresentados na TAB. 10.

TABELA 10 – Tempos de reação de síntese dos carbamatos-padrão de MEA e DEA

Carbamato de MEA	Tempo de reação (min)	Carbamato de DEA	Tempo de reação (min)
Frasco 1	1,5	Frasco 1	2,5
Frasco 2	5	Frasco 2	5
Frasco 3	10	Frasco 3	10
Frasco 4	20	Frasco 4	20
Frasco 5	27	Frasco 5	27
Frasco 6	33	Frasco 6	33
Frasco 7	38	Frasco 7	40

Imediatamente após a reação, a massa final da solução foi determinada em balança analítica.

No decorrer das sínteses alguns cuidados foram tomados, como por exemplo, a utilização de frascos com tampa e o emprego de um borbulhamento brando, a fim de se evitar ao máximo possíveis perdas causadas pelo arraste da solução. Somando-se a esses cuidados, tem-se o fato de as reações serem exotérmicas, não sendo possível um controle sobre essa característica da reação, o que provavelmente acarretou em perda de água. Ainda assim, a pesagem das amostras foi realizada a fim de se obter um referencial.

Após as sínteses, as amostras foram analisadas por espectroscopia de RMN de ^1H (técnica de referência) e por espectroscopia no IV, conforme descritos nos itens 4.2.3.1. e 4.2.3.2 a seguir.

4.2.3.1. Análises dos carbamatos de MEA e DEA por espectroscopia de RMN de ^1H

Os carbamatos de MEA e DEA foram diretamente analisados por espectroscopia de RMN de ^1H , sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento prévio nas amostras, evitando a hidrólise dos compostos. Os espectros de RMN de ^1H foram registrados sem o uso de referência interna, acumulando 32 *scans*, em um espectrômetro BRUKER, conforme FIG. 25.

As amostras foram transferidas para tubos cilíndricos de vidro com auxílio de pipetas de Pasteur, com quantidade padronizada, medida com auxílio de um padrão de medição específico da técnica. Os tubos foram inseridos em um ímã supercondutor no equipamento de RMN, onde giram rapidamente a fim de se garantir homogeneidade magnética para todas as moléculas na amostra. As amostras foram irradiadas com um pulso de radiofrequência (RF) e a resposta registrada no detector. O decaimento dos sinais espectrais em função do tempo foi tratado por transformada de Fourier, gerando o espectro final.

Usualmente, para análises por RMN, utilizam-se solventes deuterados a fim de se evitar eventuais sinais do hidrogênio presente na estrutura molecular do solvente, e para garantir que o campo magnético não sofra variações (*locking*) ao longo do período de análise. No caso das análises dos carbamatos, esse

procedimento não foi adotado, sendo possível a determinação das quantidades de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido a partir da integração da área do pico correspondente ao somatório da amina residual mais a amina protonada $[\text{Am} + \text{AmH}^+]$, e da área do carbamato (AmCO_2^-), em que: $[\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + [\text{AmCO}_2^-] = 100 \%$. Esse procedimento foi adotado com base no trabalho apresentado por Böttinger *et al.*, (2008).

FIGURA 25 – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de ^1H usado nas análises dos carbamatos de MEA e DEA, *BRUKER*, modelo AIII 300, 7 Tesla
Fonte: Central Analítica do IQ-USP, 2015⁸.

Após a aquisição dos espectros, os mesmos foram tratados e quantificados com o uso do *software* MestReNova, versão 6.0.2-5475.

Os resultados da quantidade de gás CO_2 absorvido, em porcentagem em massa, nos diferentes tempos de reação foram usados como valores de referência para a construção das curvas de calibração por espectroscopia no IV.

⁸ Equipamento pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Fotografia disponível em: <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=34>. Acesso em 14 de julho de 2015.

4.2.3.2. Análises dos carbamatos de MEA e DEA por espectroscopia no IV

As análises por IV dos carbamatos foram realizadas logo após os mesmos terem sido sintetizados, assim evitando alguma possível degradação dos compostos.

O procedimento de análise foi exatamente igual àquele empregado no caso das soluções aquosas das aminas puras (item 4.2.1). A seguir, tem-se um resumo da metodologia:

- a. Análises por meio da injeção diretamente na célula de líquido do equipamento de IV, sem a necessidade de diluição ou qualquer tipo de tratamento prévio nas amostras;
- b. Aquisição de 15 espectros de IV para cada amostra de carbamato;
- c. Construção das curvas analíticas: (i) seleção de amostras *training* e *test*; (ii) atribuição dos valores de referência a cada espectro de IV, e (iii) seleção da região espectral e aplicação de tratamentos espectrais adequados, quando necessário.

As condições analíticas empregadas nas análises por IV dos carbamatos de MEA e DEA foram exatamente as mesmas apresentadas na TAB. 7.

Assim como nas análises das soluções de aminas puras, o tipo de tratamento espectral aplicado aos espectros foi estabelecido em função da avaliação dos parâmetros estatísticos dos modelos, notadamente com relação ao valor de RMSEP.

4.2.4. PROCEDIMENTOS DE VALIDAÇÃO EXTERNA DAS CURVAS ANALÍTICAS

Neste item são descritos os procedimentos empregados no processo de validação dos modelos de calibração por IV das soluções aquosas de aminas puras, das misturas de aminas e da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvida por soluções de MEA e DEA.

4.2.4.1. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação de amostras de aminas puras

O procedimento de validação externa das curvas analíticas obtidas para a quantificação de soluções aquosas de MEA, DEA e MDEA, iniciou-se pelo preparo de amostras de validação, sendo realizado exatamente da mesma forma na qual os padrões analíticos que compuseram as curvas foram preparados, conforme descrição no item 4.2.1.

As concentrações mássicas das amostras de validação foram diferentes daquelas dos padrões analíticos, porém, dentro da faixa compreendida em cada modelo.

No total foram preparadas três amostras com diferentes níveis de concentração para cada amina, conforme apresentadas na TAB. 11.

TABELA 11 – Concentrações das amostras de MEA, DEA e MDEA, em porcentagem em massa, usadas na validação de seus respectivos modelos de calibração.

	MEA	DEA	MDEA
Concentração (% em massa)	8	8	4
	24	24	18
	30	30	34

A seguir foram feitas as quantificações por titulação potenciométrica, cuja metodologia de análise foi modificada em função dos resultados obtidos nos

projetos hierárquicos. A mudança foi com relação à concentração molar do ácido clorídrico, que passou de 0,5 M para 0,1 M.

As condições analíticas foram: adição de 0,05 mL de $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,1 M a cada cinco segundos e velocidade de agitação constante das amostras.

Cada amostra-padrão foi submetida à titulação com quatro replicatas e o valor médio foi considerado como referência no processo de validação.

A seguir todas as amostras foram analisadas por IV sendo coletados 15 espectros por amostra, sob as mesmas condições analíticas às quais as amostras de calibração foram submetidas: varredura na região espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 *scans* por espectro.

As amostras de validação foram quantificadas com seus respectivos modelos de calibração e, em função de seus valores de referência e da análise dos parâmetros estatísticos de cada modelo, os mesmos foram ajustados a fim de se obter a maior exatidão possível e o menor erro de predição.

As figuras de mérito avaliadas foram: exatidão, precisão, robustez e linearidade. A exatidão, expressa como RMSEP, foi calculada a partir da comparação entre a média dos valores dos 15 espectros de IV com o valor médio de referência (titulação), segundo a Equação (1.21), e a precisão foi obtida em termos de repetibilidade, de acordo com a Equação (1.22), ambas apresentadas no item Revisão da Literatura. Para a avaliação da robustez procedeu-se à variação da temperatura na qual os espectros foram coletados, sendo de: $25,0 \pm 0,5$ °C; $28,0 \pm 0,2$ °C e $40,0 \pm 0,2$ °C. A linearidade foi avaliada por meio da análise gráfica da distribuição dos resíduos em cada modelo de calibração.

4.2.4.2. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação das amostras compostas pela mistura de aminas

As amostras para a validação externa de misturas foram preparadas segundo um diagrama triangular que compreendeu misturas binárias (1, 2, 3, 4, 5 e 6) e ternárias (7, 8, 9 e 10), conforme ilustrado na FIG. 26.

FIGURA 26 – Diagrama triangular empregado no planejamento do preparo das amostras de misturas-padrão para validação
Fonte: CORNELL, 1990.

Assim como descrito no item 4.2.2, o preparo das misturas foi realizado por gravimetria. Primeiramente procedeu-se à pesagem da amina em frasco de vidro com tampa, seguida da pesagem da água destilada e homogeneização por um tempo mínimo de 10 minutos. A massa total de cada composição foi de aproximadamente 10 g.

As misturas foram analisadas por IV sob as mesmas condições analíticas apresentadas na TAB. 7 e, para cada amostra, foram coletados 15 espectros. Devido à avaliação do parâmetro robustez, além das análises à temperatura de $25,0 \pm 0,5$ °C, os espectros foram, também, adquiridos a $28,0 \pm 0,2$ °C e $40,0 \pm 0,2$ °C.

Na sequência, as misturas foram diluídas gravimetricamente com solução diluente (água Milli-Q e acetona) a uma concentração final de aproximadamente $1200 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo analisadas e quantificadas por GC-FID. As condições cromatográficas foram exatamente as mesmas empregadas nas análises das amostras-padrão, apresentadas nas TAB. 8 e 9. Cada amostra de validação foi analisada por GC com cinco replicatas.

O valor médio das replicatas foi considerado como referência e, nesse caso, tanto os resultados quantitativos obtidos por GC-FID quanto os dados de pesagem foram considerados como referência no processo de validação dos modelos de misturas por IV.

A validação compreendeu a avaliação da exatidão, realizada pela comparação da média dos valores dos 15 espectros com os de referência (pesagem e GC-FID); precisão, em termos de repetibilidade; robustez, com a variação da temperatura e linearidade, avaliada pela distribuição dos resíduos.

A exatidão, expressa como RMSEP, e a precisão foram obtidos segundo as Equações (1.21) e (1.22).

4.2.4.3. Procedimento de validação das curvas analíticas por IV para quantificação da porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA

A validação externa iniciou-se pelo preparo de duas amostras-padrão de carbamato de MEA e de DEA, com o mesmo procedimento descrito no item 4.2.3.

As reações de síntese ocorreram em tempos diferentes daqueles usados no preparo das amostras que compuseram as curvas analíticas, porém, no mesmo intervalo considerado, de acordo como apresentado na TAB. 12.

TABELA 12 – Tempos de reação de síntese dos carbamatos de MEA e DEA

Carbamato de MEA	Tempo de reação (min)	Carbamato de DEA	Tempo de reação (min)
Amostra 1	2,5	Amostra 1	4,0
Amostra 2	6,0	Amostra 2	15,0

Na sequência as amostras foram submetidas às análises por RMN de ¹H e IV, segundo as metodologias e condições analíticas descritas nos itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2, respectivamente.

Similarmente à validação dos modelos anteriormente descritos, os ajustes das curvas analíticas foram realizados com base nos valores fornecidos pela técnica de referência, nesse caso, a RMN de ¹H.

As figuras de mérito avaliadas foram a exatidão, precisão, robustez e linearidade. Para tanto, foram coletados 15 espectros para cada amostra de carbamato, em diferentes condições de temperatura: 25,0 ± 0,5 °C, 28,0 ± 0,2 °C e 40,0 ± 0,2 °C.

Como complemento à validação dos modelos que quantificam o CO_{2(g)} absorvido por soluções de MEA e DEA, e com o propósito de verificar sua aplicabilidade na quantificação de amostras provenientes de processos de absorção, foram realizados dois ensaios em escala semipiloto em uma unidade

de absorção. Esta unidade está instalada no Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas – LSTM, no Departamento de Engenharia Química da USP.

Consiste em uma coluna de vidro, com diâmetro de 9,58 cm e altura total de 100 cm, suportada por uma estrutura metálica. Na entrada inferior da coluna (fundo), tem-se um ventilador que impulsiona a corrente gasosa para seu interior (ar + CO_{2(g)}), permitindo o contato com a solução absorvedora.

Trata-se de uma coluna recheada com anéis de *Raschig* de vidro com diâmetro de 13 mm. A introdução das soluções de amina ocorreu pelo topo da coluna e a corrente gasosa pelo fundo, sendo caracterizado como um processo contracorrente, de acordo com o esquema ilustrativo apresentado na FIG. 2.

Simultaneamente aos ensaios de absorção na coluna, com MEA e DEA, foram realizadas simulações de ambos os processos com o *software* Aspen ONE, versão V 8.7⁹.

O *software* executa as simulações considerando o modelo termodinâmico para líquidos NRTL (*non-random two-liquid model*), a equação de estado RK (*Redlich-Kwong*) para vapor, as constantes de cinética de reações em função da concentração e as taxas de absorção em função do absorvedor usado.

As condições de simulação foram muito semelhantes àquelas efetivamente empregadas no processo em escala semipiloto, excedendo-se apenas quanto ao recheio utilizado, que no simulador foi o de cerâmica com um diâmetro de 13 mm.

Na TAB. 13 estão descritas as condições de operação empregadas nos ensaios realizados.

⁹ *Software* de simulação de processos em engenharia química.

TABELA 13 – Condições do processo de absorção de CO_{2(g)} pelas alcanolaminas MEA e DEA

Parâmetro	Processo de absorção de CO ₂ com solução aquosa de MEA	Processo de absorção de CO ₂ com solução aquosa de DEA
Altura do recheio:	70 cm	70 cm
Tipo de recheio:	Anéis de <i>Raschig</i> com diâmetro de 13 mm	Anéis de <i>Raschig</i> com diâmetro de 13 mm
Vazão de líquido:	1,10 L min ⁻¹	0,78 L min ⁻¹
Vazão de gás:	2 L s ⁻¹	2 L s ⁻¹
Concentração do líquido:	27,39 % (m/m)*	31,82 % (m/m)*
Temperatura do líquido na entrada:	29,8 °C	30,2 °C
Composição do gás CO ₂ na entrada do processo:	9,30 % (mol/mol)**	9,54 % (mol/mol)**
Temperatura do gás na entrada:	19,5 °C	19,0 – 19,8 °C
Pressão atmosférica:	706,6 mmHg	706,5 mmHg

* soluções quantificadas por seus respectivos modelos de calibração por IV

**média da quantificação de 33 espectros de IV de CO_{2(g)}

Durante os processos realizaram-se monitoramentos e quantificações *online* da concentração de CO₂ na corrente gasosa de entrada e saída. A amostragem foi feita por uma sonda de IV para amostras gasosas, e a quantificação realizada a partir de uma curva analítica preexistente para tal finalidade.

A amostra gasosa entra pelo orifício inferior da sonda, aquecida à temperatura de 105 °C, e sai por arraste da própria corrente de gás pelo o orifício superior, conforme apresentado na FIG. 27.

Segundo NASSER JÚNIOR (2009), “*para que a efetividade de qualquer tipo de recheio seja maximizada, há necessidade de que a fase líquida “molhe” a superfície do recheio*”.

Assim, a coleta das amostras, no fundo da coluna, ocorreu somente a partir de cinco minutos após os processos terem sido iniciados, prosseguindo-se a cada três minutos. No total, foram coletadas sete amostras de carbamato de MEA e nove amostras de carbamato de DEA.

FIGURA 27 – Célula para análise de amostras gasosas por IV

O tempo total de processo foi de 23 e 30 minutos para a solução de MEA e DEA, respectivamente, sendo este último maior em função da menor vazão de líquido.

Apesar de o Aspen realizar a quantificação individual das demais espécies possivelmente presentes no sistema, a comparação quantitativa foi realizada apenas com relação à quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido, além da concentração de amina residual, obtida por meio de cálculo teórico.

Por terem sido realizadas quantificações dos reagentes e produtos, respectivamente na entrada e na saída do processo, somando-se à possibilidade de comparação desses resultados com os obtidos nas simulações, esses ensaios puderam ser considerados como uma segunda validação dos modelos de calibração, cujos resultados estão apresentados em Resultados e Discussão.

4.2.5. Dificuldades Analíticas

A maior dificuldade analítica encontrada durante o desenvolvimento desse trabalho foi a quantificação de carbamatos de MEA e DEA para a posterior obtenção das curvas de calibração por IV. A indisponibilidade comercial de padrões analíticos desses compostos foi o fator que impossibilitou o preparo gravimétrico de amostras-padrão com concentração conhecida e confiável.

Dessa forma, procedeu-se ao preparo dos carbamatos por meio da reação das soluções de MEA e DEA com o gás CO_2 , sendo, na sequência, quantificados por titulação potenciométrica de acordo com a metodologia proposta por Chang (1958).

Devido ao tamponamento causado pelas espécies químicas presentes no sistema amina- H_2O - CO_2 , o primeiro ponto de viragem não é bem definido, sendo difícil a determinação exata do ponto onde ocorre a maior variação de pH. Isso implicou em altos erros analíticos tanto na determinação da concentração de amina residual quanto na de carbamato, além da falta de reprodutibilidade das análises. Concluiu-se, portanto, que o emprego da titulação não é apropriado para a quantificação desses compostos.

Com base na publicação de Jackson *et al.* (2011), que reportou análises de carbamatos de MEA e DEA por HPLC-MS/MS, iniciaram-se os testes analíticos com o uso dessa técnica, visando seu emprego como referência na quantificação dos carbamatos. Por ser uma técnica cujo funcionamento tem por base a detecção das razões massa/carga dos compostos, somado a sua alta seletividade, seu emprego seria totalmente adequado e justificado, pois as massas moleculares dos compostos em estudo são diferentes, não se tratando de isômeros.

Por não haver padrões sintéticos de carbamatos, suas quantificações por HPLC-MS/MS seriam realizadas indiretamente, ou seja, conhecendo-se o teor de amina inicial na solução absorvedora e sua concentração após a síntese do carbamato, determinada por HPLC-MS/MS, seria possível calcular, por meio da estequiometria da reação, a quantidade de carbamato formado ou de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido. No entanto, foram obtidos como resultados apenas os picos cromatográficos e espectros de massas cujas áreas e intensidades foram praticamente as mesmas quando da análise das soluções iniciais de aminas,

antes de reagirem com o $\text{CO}_{2(g)}$. Não houve detecção de sinais referentes aos carbamatos, sendo um indicativo da ocorrência de hidrólise causada pela alta diluição, que foi da ordem de 300.000 vezes.

A comprovação da hidrólise foi realizada por meio de testes por titulação potenciométrica, em que diferentes volumes de água destilada, isenta de CO_2 , foram adicionados a uma quantidade fixada de amostra de carbamato, além da titulação do carbamato puro, sem adição de água. Os fatores de diluição empregados foram de até 200 vezes para os carbamatos de MEA e de 250 vezes para os de DEA.

Mesmo havendo imprecisões na detecção dos pontos de viragem foi possível verificar, em função do maior fator de diluição, o aumento da concentração de amina residual e a diminuição da quantidade de carbamato.

Para evitar a hidrólise, optou-se em utilizar metanol tanto como solvente de diluição quanto na fase móvel na coluna cromatográfica, porém, essa substituição prejudicou a separação dos compostos.

Com base na publicação de Böttinger *et al.*, (2008), as quantificações das amostras de carbamatos foram realizadas por espectroscopia de RMN de ^1H , que apresenta vantagens como o fato de não ter sido necessária uma curva analítica para a quantificação do composto de interesse e a não necessidade de qualquer tipo de tratamento ou manipulação nas amostras. Tais possibilidades fazem da RMN de ^1H uma técnica muito adequada para análise desses compostos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão apresentados os resultados referentes à quantificação dos padrões analíticos e os modelos de calibração, na seguinte ordem: modelos para quantificação de amostras compostas apenas por uma amina (MEA, DEA ou MDEA), modelos para quantificação de aminas em misturas e modelos que quantificam o $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções de MEA e DEA.

Ao longo da discussão sobre os resultados de titulação foram propostas modificações na metodologia analítica a fim de se obter o menor erro possível na determinação da concentração dos padrões.

Os resultados referentes à concentração das aminas em misturas, quantificadas por HPLC-MS/MS, estão apresentados no item 5.2, onde foram identificados os parâmetros que contribuíram para o alto erro analítico.

Na sequência, apresentam-se os resultados quantitativos das mesmas misturas-padrão, porém, obtidos por GC-FID. Por meio dessas análises foi possível confirmar a fonte de erro nas quantificações realizadas por HPLC-MS/MS.

As quantificações por RMN de ^1H e as curvas de calibração das amostras de carbamatos de MEA e DEA, cuja resposta foi em termos de porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido, estão apresentados no item 5.3.

No item 5.4 têm-se os resultados da validação externa dos modelos e dos ensaios de absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ por soluções de MEA e DEA realizados em escala semipiloto.

5.1. Curvas de calibração por IV das soluções aquosas de aminas puras (MEA, DEA e MDEA)

As amostras-padrão de soluções aquosas das aminas puras foram preparadas gravimetricamente e suas concentrações mássicas determinadas por titulação potenciométrica. A faixa de concentrações dos padrões de MEA e DEA foi entre 5 e 50 % (m/m) e os padrões de MDEA ficaram compreendidos entre 3 e 40 % (m/m).

No total foram estabelecidas nove concentrações distintas para ambos os conjuntos de amostras de MEA e DEA, e, para cada concentração, amostras individuais em triplicata foram preparadas com aproximadamente 30 g de solução (amina + água destilada). O mesmo procedimento foi adotado para a MDEA, porém, foram estabelecidas oito concentrações.

O pH inicial dos padrões analíticos das três aminas, considerando todas as concentrações, variou de 10,1 a 12,0 e cada padrão foi titulado pelo menos três vezes.

Trata-se de titulações de ácido forte com bases fracas que apresentam apenas um ponto de viragem. As reações de neutralização do ácido clorídrico com a MEA, DEA e MDEA estão apresentadas nas reações (5.1), (5.2) e (5.3), respectivamente.

Na FIG. 28, como ilustração de todas as análises realizadas, estão apresentadas as curvas de titulação potenciométrica de pH *versus* volume, seguidas das respectivas curvas de 1º derivada ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), a partir das quais foi possível determinar com exatidão o volume do titulante necessário para a neutralização.

(a) Curva de titulação potenciométrica – MEA

(b) Curva da 1° derivada - MEA

(c) Curva de titulação potenciométrica – DEA

(d) Curva da 1° derivada - DEA

(e) Curva de titulação potenciométrica - MDEA

(f) Curva da 1° derivada - MDEA

FIGURA 28 – Curvas de titulação das amostras-padrão de soluções de aminas puras com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,5 M: (a) solução de MEA 50 %, (c) solução de DEA 50 % e (e) solução de MDEA 40 %. Os gráficos (b), (d) e (f) referem-se às curvas de 1° derivada das soluções de MEA 50 %, DEA 50 % e MDEA 40 %, respectivamente

Verifica-se que, acima do pH 8,00, tem-se uma curva suave, sem variações bruscas de pH, atribuída às propriedades tamponantes entre a amina (Am) e a amina protonada (AmH^+), sendo que a protonação ocorre pela própria água e pela adição de $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$, de acordo com as reações (5.4) e (5.5). Esse mesmo comportamento também foi observado por EIMER (2014), que apresentou uma curva de titulação de uma amostra aquosa de MEA com concentração de 0,12 M, titulada com ácido clorídrico 0,12 M.

Na TAB. 14 têm-se os valores da concentração de cada amostra-padrão determinados na titulação, em porcentagem em massa, seguidos de seus respectivos desvios padrão.

Na sequência, TAB. 15, estão apresentadas as faixas dos valores de pH medidos no ponto de equivalência nas reações ácido-base de todas as amostras-padrão.

TABELA 14 – Concentrações, em porcentagem em massa, das amostras-padrão das soluções aquosas de aminas (MEA, DEA e MDEA) determinadas por titulação potenciométrica

Amostra-padrão	Concentração de MEA (% em massa)	Concentração de DEA (% em massa)	Concentração de MDEA (% em massa)
1	5,34±0,03	4,88±0,01	2,73±0,15
	5,31±0,01	5,61±0,02	2,97±0,04
	5,23±0,02	5,39±0,03	3,00±0,02
2	10,31±0,05	10,16±0,04	5,01±0,02
	10,42±0,02	9,80±0,03	4,99±0,04
	10,27±0,03	9,88±0,06	5,25±0,01
3	15,25±0,02	14,37±0,06	9,84±0,06
	15,31±0,04	15,50±0,06	9,87±0,05
	15,44±0,05	15,04±0,04	10,10±0,03
4	21,41±0,05	20,17±0,07	14,86±0,04
	21,25±0,03	21,00±0,05	14,82±0,04
	21,44±0,05	21,34±0,05	15,68±0,01
5	28,95±0,04	26,97±0,03	17,59±0,06
	28,80±0,05	27,37±0,03	18,08±0,03
	28,43±0,05	27,98±0,17	17,36±0,00
6	35,48±0,03	34,40±0,03	23,25±0,05
	35,23±0,04	34,73±0,07	22,96±0,03
	35,55±0,04	36,03±0,10	23,00±0,05
7	40,36±0,04	40,32±0,04	29,55±0,05
	40,43±0,04	39,30±0,08	29,85±0,06
	40,60±0,04	41,05±0,06	29,47±0,06
8	45,54±0,02	46,94±0,07	40,12±0,03
	45,46±0,05	47,32±0,09	39,46±0,06
	45,49±0,03	47,30±0,04	40,03±0,02
9	50,57±0,06	50,30±0,08	-
	50,66±0,06	49,71±0,26	-
	50,64±0,08	50,97±0,09	-

TABELA 15 – Faixa de valores de pH no ponto de equivalência nas titulações ácido-base das soluções-padrão de MEA, DEA e MDEA

Concentração das amostras-padrão de MEA (% em massa)	Faixa de variação do pH	Concentração das amostras-padrão de DEA (% em massa)	Faixa de variação do pH	Concentração das amostras-padrão de MDEA (% em massa)	Faixa de variação do pH
5,34	5,91-7,70	4,88	5,34-7,62	2,73	5,78-7,75
5,31	6,71-8,00	5,61	7,21-7,45	2,97	7,64-7,70
5,23	7,86-7,95	5,39	7,17-7,74	3,00	7,59-7,69
10,31	6,35-7,56	10,16	6,46-7,39	5,01	6,52-7,49
10,42	5,80-7,06	9,80	7,18-7,37	4,99	5,82-6,98
10,27	6,91-7,52	9,88	7,12-7,22	5,25	6,29-6,76
15,25	6,52-7,30	14,37	5,99-7,38	9,84	6,48-6,85
15,31	6,58-7,57	15,50	6,08-7,02	9,87	6,11-6,83
15,44	5,73-7,45	15,04	6,93-7,22	10,10	6,56-7,16
21,41	6,24-7,37	20,17	6,41-7,02	14,86	6,67-6,79
21,25	6,61-7,27	21,00	6,99-7,10	14,82	6,66-6,88
21,44	6,64-7,29	21,34	5,26-6,72	15,68	5,17-6,99
28,95	5,78-7,11	26,97	6,34-6,79	17,59	5,85-6,91
28,80	6,69-7,07	27,37	6,01-7,06	18,08	5,87-6,64
28,43	4,90-7,01	27,98	5,87-6,89	17,36	6,47-6,70
35,48	5,77-7,10	34,40	6,80-6,86	23,25	5,94-6,86
35,23	5,79-6,99	34,73	6,38-6,81	22,96	6,15-6,48
35,55	6,48-7,11	36,03	5,99-6,68	23,00	6,48-6,72
40,36	5,92-6,74	40,32	6,07-6,73	29,55	6,11-6,78
40,43	6,17-6,96	39,30	6,01-6,64	29,85	6,30-6,62
40,60	5,62-6,96	41,05	6,39-6,82	29,47	5,55-6,67
45,54	5,55-6,86	46,94	5,61-6,61	40,12	4,92-6,47
45,46	6,14-6,82	47,32	5,86-6,68	39,46	5,55-6,53
45,49	6,53-6,83	47,30	6,55-6,74	40,03	5,85-6,26
50,57	5,05-7,09	50,30	5,27-6,73	-	-
50,66	5,07-6,76	49,71	6,62-6,67	-	-
50,64	5,83-6,81	50,97	6,05-6,48	-	-

Como pode ser observado na TAB. 15, os valores de pH apresentaram alta variação no ponto de equivalência nas medidas replicatas de uma mesma amostra-padrão. Por se tratar de repetições, o esperado seria a obtenção de maior precisão entre as medidas. Esse mesmo comportamento foi observado nos padrões analíticos de MEA, DEA e MDEA, em toda a faixa de concentrações.

Tais resultados conduziram ao estudo da determinação da variação causada pela amostragem e pela titulação por meio de projetos estatísticos hierárquicos.

Os projetos propostos para os conjuntos de amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA, bem como seus resultados, estão apresentados respectivamente nas TAB. 16, 17 e 18.

TABELA 16 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de MEA com concentrações de 5 a 50 % (m/m)

Amostra-padrão*	1			2			3			4			5		
Fonte	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão
Amostragem	0,003	87,64	0,056	0,005	75,51	0,070	0,009	85,08	0,095	0,010	83,86	0,101	0,067	96,33	0,259
Titulação	0,000	12,36	0,021	0,002	24,49	0,040	0,002	14,92	0,040	0,002	16,14	0,044	0,003	3,67	0,051
TOTAL	0,004	100	0,060	0,007	100	0,081	0,011	100	0,103	0,012	100	0,110	0,070	100	0,264
Amostra-padrão*	6			7			8			9			Comp. var. = componente da variação		
Fonte	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão			
Amostragem	0,025	94,58	0,160	0,016	91,75	0,127	0,001	54,06	0,033	0,002	33,62	0,044			
Titulação	0,001	5,42	0,038	0,001	8,25	0,038	0,001	45,94	0,030	0,004	66,38	0,062			
TOTAL	0,027	100	0,164	0,018	100	0,133	0,002	100	0,045	0,006	100	0,076			

* Cada amostra-padrão, identificadas nessa tabela por numerais, refere-se às triplicatas com concentrações similares, assim como apresentadas na TAB. 15.

TABELA 17 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de DEA com concentrações de 5 a 50 % (m/m)

Amostra-padrão*	1			2			3			4			5		
Fonte	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão
Amostragem	0,138	99,74	0,371	0,036	95,45	0,189	0,324	99,11	0,569	0,355	99,17	0,596	0,272	94,77	0,521
Titulação	0,000	0,26	0,019	0,002	4,55	0,041	0,003	0,89	0,054	0,003	0,83	0,054	0,014	4,95	0,119
TOTAL	0,138	100	0,372	0,038	100	0,194	0,327	100	0,572	0,358	100	0,598	0,287	100	0,535
Amostra-padrão*	6			7			8			9			Comp. var. = componente da variação		
Fonte	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão	Comp.var.	% do total	Desvio Padrão			
Amostragem	0,742	99,32	0,861	0,777	99,51	0,882	0,044	89,99	0,211	0,390	93,33	0,625			
Titulação	0,005	0,68	0,071	0,004	0,49	0,062	0,005	10,01	0,070	0,028	6,67	0,167			
TOTAL	0,747	100	0,864	0,781	100	0,884	0,049	100	0,222	0,418	100	0,647			

* Cada amostra-padrão, identificadas nessa tabela por numerais, refere-se às triplicatas com concentrações similares, assim como apresentadas na TAB. 15.

TABELA 18 – Resultados do projeto hierárquico da decomposição da variância nas parcelas de amostragem e titulação das amostras-padrão de MDEA com concentrações de 3 a 40 % (m/m)

Amostra-padrão*	1			2			3			4		
Fonte	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão
Amostragem	0,022	96,31	0,149	0,021	96,64	0,146	0,020	90,41	0,143	0,235	99,58	0,485
Titulação	0,001	3,69	0,029	0,001	3,36	0,027	0,002	9,59	0,046	0,001	0,42	0,031
TOTAL	0,023	100	0,151	0,022	100	0,148	0,022	100	0,150	0,236	100	0,486
Amostra-padrão*	5			6			7			8		
Fonte	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão	Componente da variação	% do total	Desvio padrão
Amostragem	0,134	98,92	0,366	0,027	93,81	0,164	0,039	92,57	0,197	0,129	98,83	0,359
Titulação	0,001	1,08	0,038	0,002	6,19	0,042	0,003	7,43	0,056	0,002	1,17	0,039
TOTAL	0,135	100	0,368	0,029	100	0,169	0,042	100	0,205	0,130	100	0,361

* Cada amostra-padrão, identificadas nessa tabela por numerais, refere-se às triplicatas com concentrações similares, assim como apresentadas na TAB. 15.

A fim de se obter uma melhor visualização dos resultados apresentados nas TAB. 16, 17 e 18, as porcentagens da variância provenientes da amostragem e da titulação para cada amina estudada foram plotadas no gráfico da FIG. 29.

Legenda:

- ◆ Amostragem MEA ▲ Titulação MEA
- ✱ Amostragem DEA ■ Titulação DEA
- + Amostragem MDEA ● Titulação MDEA

FIGURA 29 – Resultados das componentes da variância referentes à amostragem e à titulação nas quantificações de amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA

Os resultados apresentados graficamente na FIG. 29, mostraram que, para as três aminas, a amostragem foi o parâmetro que causou maior influência na variação dos valores de pH. No caso das amostras de MEA, padrões com valores de concentração mais elevados, 45 % e 50 %, não apenas foram influenciados pela amostragem como também pela titulação, atingindo uma porcentagem do total da variação de 66,38 %.

Esse mesmo comportamento se repetiu de forma menos pronunciada nas amostras-padrão de DEA com concentração de 47 % e 50 %, atingindo a porcentagem de variância máxima de 10,01 %, proveniente da titulação. A variação ocorrida nas amostras-padrão de MDEA foi causada, em sua totalidade, pela amostragem, atingindo uma contribuição da variância de 90,41 %.

A parcela da variância devida à amostragem pode estar ligada ao fato de que as aminas são bases fracas (TAB. 19), e, a cada sucessiva adição de ácido faz com que o sistema assumira um novo patamar de equilíbrio. A relação de equilíbrio pode ser expressa pela Equação (1.23):

$$K_b = \frac{[AmH^+].[OH^-]}{[Am]} \quad (1.23)$$

TABELA 19 Valores das constantes de dissociação (K_b) das alcanolaminas

Amina	K_b (25 °C)
MEA	$3,16 \times 10^{-5}$
DEA	$7,56 \times 10^{-6}$
MDEA	$3,72 \times 10^{-6}$

Fonte: VAIDYA, KENIG, 2007.

A variação nos valores de pH foi mais acentuada nas amostras-padrão de MEA, provavelmente devido a sua maior constante de dissociação quando comparada a das demais aminas, propiciando um maior desequilíbrio durante as adições de ácido.

Apesar de ter apresentando um baixo percentual da variância total, pois as análises foram feitas de forma automática pelo titulador, isentas de erros provenientes do analista, a componente devida à titulação, somada ao fator amostragem, foi um indicativo da necessidade de uma possível modificação na metodologia de análise, sobretudo no caso de amostras com concentração mais elevada.

Verificou-se que, tanto o tempo de adição quanto a concentração do ácido são fatores de grande importância nessas análises. As adições, especialmente quando realizadas em intervalos curtos de tempo, podem resultar em altas imprecisões no valor do pH, ocorrendo a protonação da amina e não havendo tempo suficiente para a estabilização do pH do meio.

Modificações na concentração molar do ácido e no tempo de sua adição foram testadas. No caso da concentração do ácido ser de 0,5 M, o tempo de sua adição foi a cada 10 segundos. Para a concentração de 0,1 M, o tempo de adição manteve-se a cada cinco segundos.

No total foram selecionadas três amostras-padrão que foram submetidas à titulação com a nova metodologia: padrão analítico com 39 % (m/m) de MEA, 26 % (m/m) de DEA e 29 % (m/m) de MDEA. Os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos da FIG. 30.

FIGURA 30 – Curvas de titulação potenciométrica das amostras-padrão das soluções de aminas puras com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,1 M, após modificações no método analítico: (a) solução aquosa com 39 % de MEA; (b) solução aquosa com 26 % de DEA; (c) solução aquosa com 29 % de MDEA.

As duas modificações propostas, tempo de adição e concentração, proporcionaram a mesma melhoria esperada. Ao comparar os gráficos apresentados na FIG. 30 com aqueles na FIG. 28, verifica-se que foi possível detectar com maior precisão os valores de pH no ponto de equivalência, tendo

influência direta na diminuição dos desvios dos valores de concentração das amostras.

Posteriormente, no item 5.4.1, estão apresentadas as concentrações das amostras de validação, também determinadas por titulação, seguindo as implementações na metodologia: $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,1 M com adições de 0,05 mL a cada cinco segundos.

A determinação da concentração mássica das amostras-padrão foi seguida pelas análises por IV. Do conjunto dos 15 espectros coletados para cada padrão analítico, foram selecionados três que compuseram o conjunto de amostras *training* e mais um espectro que compôs o conjunto de amostras *test*.

Os padrões analíticos com concentração mássica de 28,80 % de MEA e 20,17 %, 21,00 %, 21,34 % e 49,71 % de DEA, por apresentarem muitas amostras anômalas, não foram adicionados aos respectivos modelos, conforme discussão adiante. Assim, resultou em um total de 78 amostras *training* e 26 amostras *test* para a curva de calibração da MEA, 66 amostras *training* e 24 *test* para a curva da DEA e 72 amostras *training* e 24 *test* para a curva da MDEA.

Nas FIG. 31, 32 e 33 estão apresentados os espectros de IV dos conjuntos de amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA, respectivamente. Ressalta-se que cada espectro é representativo de uma amostra-padrão: de 5 % a 50 % para a MEA e DEA e de 3 % a 40 % para a MDEA.

Na sequência de cada figura tem-se a identificação qualitativa dos picos de absorção.

FIGURA 31 – Espectros de IV dos padrões analíticos de MEA com concentrações na faixa entre 5 e 50% (m/m)

De acordo com Socrates (2001), aminas primárias apresentam uma banda correspondente à deformação angular (δ) do grupo N-H com intensidade média a forte em $1650 - 1580 \text{ cm}^{-1}$. Reportou ainda que, a vibração de estiramento (ν) da ligação C-N em aminas primárias alifáticas ocorre na região de $1090 - 1020 \text{ cm}^{-1}$. Pavia (2013) e Muradian (1980) reportaram a mesma vibração de deformação da ligação N-H na região de $1640 - 1550 \text{ cm}^{-1}$.

Segundo Barbosa (2008), “os espectros das aminas apresentam ainda uma banda de deformação angular fora do plano para a ligação N-H. No caso das aminas primárias, observa-se uma banda intensa e muito larga em torno de $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ”. A mesma observação foi apresentada por Muradian (1980), “[...] uma segunda absorção larga e difusa na região de $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ”.

Silverstein (2006) reportou que “bandas de absorção média a fraca em aminas primárias, secundárias e terciárias, atribuídas ao estiramento da ligação C-N, ocorrem na região de $1250 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ ”.

Nos espectros de IV das soluções de MEA, observou-se que o pico de absorção em aproximadamente 1600 cm^{-1} é atribuível à vibração de deformação fora do plano do grupo NH. Na região de $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ têm-se os picos atribuíveis à vibração de estiramento da ligação C-N. Na região de $950 - 850 \text{ cm}^{-1}$ são observados picos de absorção atribuídos à deformação angular da ligação N-H.

FIGURA 32 – Espectros de IV dos padrões analíticos de DEA com concentrações na faixa entre 5 e 50% (m/m)

No caso de espectros de amins secundárias, apresentam uma banda de absorção de fraca intensidade na região de $1580 - 1490 \text{ cm}^{-1}$, atribuível à vibração de deformação da ligação N-H (SOCRATES, 2001), e na região de $1640 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ (PAVIA, 2013). De acordo com Muradian (1980), “a vibração de deformação do grupo N-H de amins secundárias ($1580 - 1490 \text{ cm}^{-1}$) é muito mais difícil de ser utilizada para interpretação de estrutura. Dificilmente é detectada, na maioria dos casos, visto ser uma absorção fraca”.

Referente à vibração de estiramento da ligação C-N, segundo Barbosa (2001), “amins secundárias alifáticas apresentam duas bandas de média intensidade em $1190 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ e $1145 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ ”.

De acordo com Barbosa (2008), “ ν C-N aparece nos espectros de amins primárias, secundárias e terciárias na região de $1240 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ com intensidade média a fraca”.

Nos espectros dos padrões de DEA foram observados picos de absorção nas regiões de $1550 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ e $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, atribuíveis à deformação angular da ligação N-H, de baixa intensidade, e ao estiramento da ligação C-N, respectivamente.

FIGURA 33 – Espectros de IV dos padrões analíticos de MDEA com concentrações na faixa entre 3 e 40% (m/m)

Silverstein (2006) e Socrates (2001) reportaram o estiramento da ligação C-N na região de $1250 - 1020 \text{ cm}^{-1}$.

Ainda com referência à vibração de estiramento da ligação C-N, Muradian (1980) reportou que “[...] nas aminas terciárias, apresenta-se como banda dupla, devido às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico”.

Assim como reportado pela literatura, observa-se, nos espectros das soluções de MDEA, FIG. 36, a presença de dois picos de absorção na região de $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, atribuíveis ao estiramento da ligação C-N.

A etapa de identificação qualitativa foi seguida pela atribuição dos valores de concentração de cada padrão analítico aos seus respectivos espectros de IV, tanto para as amostras *training* quanto para as *test*. Os modelos de calibração foram construídos com o algoritmo NIPALS pelo método de calibração multivariada PLS com dados centrados na média.

Na TAB. 20 têm-se as regiões selecionadas, em números de onda, e os tratamentos espectrais aplicados: (a) correção da linha de base e (b) suavização pelo algoritmo de Savitsky-Golay.

TABELA 20 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos de calibração e tratamentos espectrais aplicados aos espectros

Modelo de calibração	Região espectral (cm ⁻¹)	Correção da linha de base (cm ⁻¹)	Suavização (<i>Savitsky-Golay</i>)
MEA	1200 – 880	1655	9 pontos
DEA	1100 – 987	1566	5 pontos
MDEA	1100 – 733	1638	9 pontos
	1165 – 1140		
	1400 – 1283		

O uso combinado de ambos os tratamentos, correção da linha de base e suavização de espectros, proporcionou a diminuição dos erros dos modelos e dos erros de predição.

Devido à grande quantidade de variáveis independentes que compõem as curvas de calibração, tornando-se inviável apresentá-los graficamente em função dos valores de concentração, tem-se como resposta, curvas que comparam os valores de concentração preditos pelo modelo de calibração com os valores de referência. Por meio do coeficiente de ajuste da regressão e de sua proximidade com uma reta que tenha inclinação de 45° e R² igual a 1,000, é possível avaliar o ajuste dos dados.

Na FIG. 34 estão apresentadas as três curvas obtidas para as aminas puras, MEA, DEA e MDEA, sendo apresentados os valores preditos em função dos valores de referência e com seus respectivos coeficientes de ajuste da regressão.

Na sequência, TAB. 21, têm-se os valores dos parâmetros de avaliação do desempenho de cada modelo: erro dos modelos (RMSEC), erro da validação cruzada (RMSECV) e os erros de predição (RMSEP).

(a) Valores de concentração preditos *versus* referência das amostras-padrão de MEA

(b) Valores de concentração preditos *versus* referência das amostras-padrão de DEA

(c) Valores de concentração preditos *versus* referência das amostras-padrão de MDEA

FIGURA 34 – Comparação entre os valores de concentração preditos, por espectroscopia no IV, em função dos valores de concentração de referência dos padrões analíticos de soluções de aminas puras

TABELA 21 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de calibração

Parâmetro	MEA	DEA	MDEA
RMSEC (%)	0,0442	0,0609	0,0705
RMSECV (%)	0,0488	0,0680	0,0815
RMSEP (%)	0,0435	0,1040	0,1020

Por meio da avaliação dos coeficientes de ajuste da regressão obtidos nos gráficos (a), (b) e (c) da FIG. 34, que foram de 0,9999, pode-se afirmar que os valores de concentração preditos pelos três modelos apresentaram um ótimo ajuste com relação aos dados de referência e com alta exatidão.

Os parâmetros RMSEC e RMSEP foram calculados considerando o número de fatores que resultou no menor valor de PRESS, obtido por meio do cálculo da validação cruzada (RMSECV). Com exceção do modelo de MEA, no qual foram usados cinco fatores, os demais foram obtidos com quatro fatores.

Os valores de RMSEC dos modelos foram considerados baixos, sendo de no máximo de 0,0705 %, obtido no modelo de MDEA.

Quanto aos erros de predição (RMSEP), afirma-se que os modelos apresentaram capacidade de predição alta, uma vez que o desejado é que o valor de RMSEP seja o mais baixo possível, indicando a maior exatidão com relação aos valores de referência. Nesse caso, o maior erro de predição foi de 0,1040 % no modelo de DEA.

Outro parâmetro indicativo da qualidade e confiança na predição dos modelos é a proximidade entre os valores de RMSECV e RMSEP, nos quais a diferença máxima absoluta obtida foi de 0,036 %, observada no modelo de DEA.

Como complemento à TAB. 21, apresentam-se graficamente na FIG. 35, os valores de RMSEC e RMSEP em função do número de fatores usados em cada modelo de calibração.

(a) RMSEC *versus* fatores do modelo de MEA (b) RMSEP *versus* fatores do modelo de MEA (c) RMSEC *versus* fatores do modelo de DEA (d) RMSEP *versus* fatores do modelo de DEA (e) RMSEC *versus* fatores do modelo de MDEA (f) RMSEP *versus* fatores do modelo de MDEA

FIGURA 35 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de MEA, DEA e MDEA

Nos gráficos de RMSEP *versus* fatores dos três modelos, observou-se a ocorrência de um aumento no erro de predição à medida que um maior número de fatores é considerado, sendo esse efeito mais pronunciado no modelo de DEA. Esses resultados, juntamente com a análise dos gráficos (a), (c) e (e) da FIG. 36, confirmam o emprego de um número adequado de fatores em cada modelo, além de ter sido as condições nas quais foram obtidos os menores valores de PRESS e RMSEP.

Na FIG. 36 têm-se os gráficos que correlacionam o valor de PRESS com o número de fatores e os gráficos onde se apresenta a variância acumulada (R^2 cumulativo) explicada em cada fator, referentes aos três modelos de calibração.

Avaliando-se os gráficos (b), (d), e (f) da FIG. 36, é possível afirmar que o emprego de apenas o primeiro fator já seria suficiente para explicar a maior parte da variância total, sendo de 99,43 % no modelo de MEA, 99,94 % para o de DEA e de 99,26 % para o modelo de MDEA. No entanto, optou-se em usar um maior número de fatores a fim de obter baixos erros de predição.

Referente à identificação de amostras anômalas, a mesma foi realizada por meio da análise gráfica da distribuição dos resíduos padronizados em função do parâmetro *leverage*, conforme gráficos (a) das FIG. 37, 38 e 39. Esses mesmos gráficos foram decompostos para uma melhor visualização e os *outliers* provenientes tanto do conjunto dos resíduos padronizados quanto do conjunto de dados *leverage* estão destacados e visualizados individualmente nos gráficos *boxplots* (b) e (c) das FIG. 37, 38 e 39, obtidos pelo programa Minitab 16.

(a) Valores de PRESS *versus* fatores do modelo de MEA

(b) Variância acumulada explicada *versus* fatores do modelo de MEA

(c) Valores de PRESS *versus* fatores do modelo de DEA

(d) Variância acumulada explicada *versus* fatores do modelo de DEA

(e) Valores de PRESS *versus* fatores do modelo de MDEA

(f) Variância acumulada explicada *versus* fatores do modelo de MDEA

FIGURA 36 – Gráficos dos valores de PRESS *versus* fatores e variabilidade dos dados *versus* fatores

(a) Resíduos padronizados *versus* leverage do modelo de MEA

(b) Gráfico *boxplots* do parâmetro *leverage* – modelo de MEA

(c) Gráfico *boxplots* dos resíduos padronizados (%) – modelo de MEA

FIGURA 37 – Gráficos de visualização dos *outliers* no modelo de MEA

(a) Resíduos padronizados *versus* leverage do modelo de DEA

(b) Gráfico *boxplots* do parâmetro leverage – modelo de DEA

(c) Gráfico *boxplots* dos resíduos padronizados (%) – modelo de DEA

FIGURA 38 – Gráficos de visualização de *outliers* no modelo de DEA

(a) Resíduos padronizados *versus* leverage do modelo de MDEA

(b) Gráfico *boxplots* do parâmetro leverage – modelo de MDEA

(c) Gráfico *boxplots* dos resíduos padronizados (%) – modelo de MDEA

FIGURA 39 – Gráficos de visualização de *outliers* no modelo de MDEA

Com exceção do conjunto de amostras de MDEA, os demais, MEA e DEA, apresentaram amostras anômalas. No caso do modelo de MEA, foi removido apenas o padrão analítico com concentração de 28,80 % (m/m). As amostras de DEA apresentaram um maior número de *outliers* sendo removidos os padrões com concentração de 20,17 %, 21,00 %, 21,34 % e 49,71 %. As remoções influenciaram no aumento da capacidade preditiva e na diminuição dos valores de RMSEC de ambos os modelos.

Após a remoção dessas amostras obteve-se um melhor espalhamento dos dados, conforme gráficos (a) e (b) apresentados na FIG. 40.

(a) Gráfico dos resíduos padronizados *versus leverage* do modelo de MEA após a remoção de *outliers*

(b) Gráfico dos resíduos padronizados *versus leverage* do modelo de DEA após a remoção de *outliers*

FIGURA 40 – Distribuição dos resíduos *versus leverage* após a remoção dos *outliers* dos conjuntos de amostras de MEA e DEA

5.1.1. Comparação quantitativa entre dados de pesagem e titulação potenciométrica

A fim de verificar a confiabilidade somente do uso da pesagem na quantificação dos padrões analíticos, sem a necessidade do emprego da titulação, foi realizada uma avaliação do ajuste dos valores de concentração obtidos por titulação em função daqueles obtidos por pesagem. Essa análise foi feita para os três conjuntos de amostras-padrão, MEA, DEA e MDEA, conforme gráficos (a), (b) e (c) na FIG. 41.

Para os três conjuntos de amostras-padrão, as quantificações por titulação em função dos dados de pesagem apresentaram um ótimo ajuste, com valores dos coeficientes de ajuste da regressão iguais a 1,0000 e coeficientes angulares praticamente iguais a um, sendo de 1,0012, 0,9990 e 1,0019 nos conjuntos de amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA, respectivamente.

Tais resultados são um indicativo de que apenas a pesagem pode ser empregada como técnica de referência na quantificação de amostras-padrão. A variância total calculada proveniente da pesagem foi de 0,33 %.

No entanto, ressalta-se que a reprodutibilidade desses resultados é dependente de determinados cuidados analíticos que devem ser considerados na metodologia de pesagem, em especial, a calibração da balança e a pesagem das amostras que deve ser efetuada em frascos fechados.

Outro importante fator é com relação à pureza das aminas. No caso do emprego de aminas com pureza inferior a 95 %, usual em processos de absorção, é aconselhável o emprego da titulação na quantificação das amostras.

(a) Valores de concentração dos padrões analíticos de MEA obtidos por titulação em função dos valores obtidos por pesagem

(b) Valores de concentração dos padrões analíticos de DEA obtidos por titulação em função dos valores obtidos por pesagem

(c) Valores de concentração dos padrões analíticos de MDEA obtidos por titulação em função dos valores obtidos por pesagem

FIGURA 41 – Avaliação do ajuste dos dados de concentração obtidos por titulação *versus* dados obtidos por pesagem

5.2. Curvas de calibração por IV para quantificação de MEA, DEA e MDEA em misturas

Inicialmente, curvas de calibração por HPLC-MS/MS foram obtidas para cada amina, compreendendo uma faixa de concentrações entre 0,1 e 1,5 $\mu\text{L mL}^{-1}$. Os tempos de retenção dos compostos na coluna cromatográfica foram de 1,0, 1,2 e 1,6 minutos para a MDEA, DEA e MEA, respectivamente.

Aos picos cromatográficos foram atribuídos os valores de concentração, e, para um melhor ajuste dos dados foi aplicada a transformação matemática inversa ($1/x$), propiciando a obtenção das curvas analíticas apresentadas na FIG. 42.

Na sequência, procedeu-se às análises e quantificações das 15 misturas-padrão por HPLC-MS/MS, cujo preparo inicial foi feito por gravimetria segundo o diagrama triangular para misturas apresentado na FIG. 18. Essas amostras foram diluídas volumetricamente a uma concentração final de aproximadamente 0,7 a 1,1 $\mu\text{L mL}^{-1}$ e as análises cromatográficas procederam-se segundo as condições analíticas apresentadas, respectivamente, nas TAB. 4 e 5 no item Materiais e Métodos.

Os valores de concentração de cada amina presente nas 15 misturas-padrão, quantificadas pelas equações das curvas analíticas (a), (b) e (c) na FIG. 42, estão apresentados na TAB 22. A título de comparação, têm-se, também, os dados de pesagem das referidas misturas.

A distribuição dos resíduos, em termos da diferença absoluta entre os valores quantificados por HPLC-MS/MS e por gravimetria, apresentam-se graficamente na FIG. 43.

(a) Curva de calibração por HPLC-MS/MS de MEA

(b) Curva de calibração por HPLC-MS/MS de DEA

(c) Curva de calibração por HPLC-MS/MS de MDEA

FIGURA 42 – Curvas de calibração por HPLC-MS/MS para quantificação de MEA, DEA e MDEA

TABELA 22 – Comparação entre valores de concentração das misturas obtidos por pesagem e HPLC-MS/MS

Mistura	Quantificação por pesagem (% em massa)			Quantificação por HPLC-MS/MS (% em massa)		
	MEA	DEA	MDEA	MEA	DEA	MDEA
1	50,49	-	-	61,63	-	-
2	25,04	25,89	-	29,88	33,79	-
3	25,27	-	25,54	30,90	-	30,54
4	-	51,05	-	-	56,79	-
5	-	26,10	25,21	-	29,84	26,35
6	-	-	50,92	-	-	55,96
7	33,70	8,19	8,83	42,50	9,14	9,82
8	8,19	34,45	8,54	10,43	41,02	9,61
9	8,39	8,48	34,06	11,11	9,56	35,37
10	16,87	16,61	17,15	22,53	20,52	19,00
11	50,44	-	-	69,21	-	-
12	-	-	51,20	-	-	67,31
13	-	50,46	-	-	62,43	-
14	25,03	26,16	-	32,51	31,16	-
15	-	25,70	25,42	-	29,39	25,27

FIGURA 43 – Distribuição dos resíduos provenientes da quantificação das misturas-padrão de aminas por HPLC-MS/MS e pesagem

Pela análise dos dados na TAB. 22, juntamente com a distribuição dos resíduos na FIG. 43, verificou-se, claramente, que houve uma tendência de a HPLC-MS/MS quantificar o teor de aminas nas misturas sempre com valores mais altos quando comparados com a pesagem.

Tais erros podem ter sido causados por fatores como a diluição, que, comumente, exerce grande influência no aumento dos erros analíticos. A HPLC-MS/MS, devido a sua alta sensibilidade, é uma técnica normalmente empregada na análise de espécies com concentração inferior a $\mu\text{g L}^{-1}$. No caso das aminas, por se tratar de análises de constituintes, em que o analito está presente em grande quantidade, foi necessário o emprego de altos fatores de diluição, sendo de no mínimo 300.000 vezes.

Um segundo fator que pode ter influenciado no aumento dos erros foi atribuído ao chamado “efeito de memória” entre as sucessivas análises. Quantidades residuais ínfimas de determinado composto, previamente analisado, podem ter sido detectadas e somadas nas análises posteriores, principalmente quando se trata de compostos cujas concentrações são da ordem de $\mu\text{L mL}^{-1}$, consideradas altas em análises por cromatografia líquida de alta eficiência.

Diante dos altos desvios obtidos, as mesmas análises foram repetidas, porém, com o emprego da GC-FID que, quando comparada à HPLC-MS/MS, é capaz de quantificar compostos com concentração mais elevada.

5.2.1. Resultados da quantificação das 15 misturas-padrão por GC-FID

As curvas de calibração por GC-FID das aminas puras foram obtidas a partir do preparo gravimétrico de padrões analíticos com concentrações na faixa entre 750 e 1800 $\mu\text{g g}^{-1}$. O tempo de retenção dos compostos na coluna cromatográfica foi de 2,6 min para a MEA, 8,9 min para a MDEA e 9,1 min para a DEA, sendo cada padrão analisado, pelo menos, com cinco replicatas.

Um cromatograma com a identificação qualitativa dos picos relacionados a cada amina e ao padrão interno está apresentado na FIG. 44 apenas como ilustração. Seguidamente, na FIG. 45, têm-se as curvas de calibração por GC-FID obtidas para cada amina, com suas respectivas equações e coeficientes de ajuste da regressão.

FIGURA 44 – Cromatograma de padrão analítico contendo uma mistura de MEA, DEA, MDEA e acetona como padrão interno

(a) Curva de calibração por GC-FID de MEA

(b) Curva de calibração por GC-FID de DEA

(c) Curva de calibração por GC-FID de MDEA

FIGURA 45 – Curvas de calibração por GC-FID para quantificação de MEA, DEA e MDEA

Na sequência, as 15 misturas-padrão foram diluídas a uma concentração de aproximadamente $1200 \mu\text{g g}^{-1}$, analisadas por GC-FID com cinco replicatas e quantificadas pelo emprego das curvas analíticas nos gráficos (a), (b) e (c) da FIG. 45.

Os resultados quantitativos obtidos estão apresentados na FIG. 46 em termos da distribuição dos resíduos, considerando a diferença absoluta entre os dados de pesagem e os de GC-FID.

FIGURA 46 – Distribuição dos resíduos referentes à quantificação por pesagem e por GC-FID em função da concentração determinada por pesagem

De forma geral, a distribuição dos resíduos provenientes da quantificação de MEA, DEA e MDEA foi aleatória, com desvios positivos e negativos em torno de zero. Os maiores desvios foram observados em amostras que continham em sua composição apenas um tipo de amina, relativos à concentração de 49,21 % (m/m) de MEA e 50,28 % (m/m) de MDEA, conforme destacados, respectivamente, nas cores azul e vermelha na FIG. 46. Suas diferenças absolutas máximas de quantificação com relação aos dados de pesagem foram de 4,5 % e -3,32 %.

Dentre os parâmetros analíticos que podem ter contribuído para o aumento dos desvios destaca-se a coluna cromatográfica. É possível afirmar que a coluna DB-5MS é eficiente para promover a separação dessas aminas, no entanto, com base nos resultados, é provável que tenha ocorrido algum tipo de interação indesejada dos compostos com a fase estacionária.

Similarmente às análises por HPLC-MS/MS, a diluição das amostras também foi um parâmetro que possivelmente contribuiu para o aumento dos erros, mesmo tendo sido realizada gravimetricamente e com um fator máximo de 417 vezes de diluição.

Ressalta-se, também, a contribuição proveniente das condições ambientais como temperatura e pressão na intensificação dos erros analíticos. Esses parâmetros não se mantiveram constantes durante todo o período das análises, e, normalmente, variações ambientais exercem grande influência no desempenho do detector do cromatógrafo, promovendo oscilações na chama.

A mesma avaliação efetuada sobre a viabilidade do emprego da pesagem como técnica de referência, descrita no item 5.1.1, foi também realizada no caso das quantificações das misturas-padrão. Na FIG. 47 estão apresentados, individualmente, os valores de concentração das aminas quantificados por GC-FID em função daqueles obtidos por gravimetria.

(a) Ajuste dos dados quantitativos por GC-FID em função dos dados de pesagem - MEA

(b) Ajuste dos dados quantitativos por GC-FID em função dos dados de pesagem - DEA

(c) Ajuste dos dados quantitativos por GC-FID em função dos dados de pesagem - MDEA

FIGURA 47 – Avaliação do ajuste dos dados de concentração obtidos por GC-FID versus dados de concentração obtidos por pesagem

As linhas destacadas em azul nos gráficos (a), (b) e (c) são as de referência com inclinação de 45° e as linhas escuras referem-se às tendências ajustadas aos dados analíticos, com suas respectivas equações e coeficientes de ajuste da regressão.

O ajuste dos dados, nos três gráficos, ficou mais distante da linha de referência a partir do padrão analítico com concentração de aproximadamente 30% (m/m), sendo esse efeito mais pronunciado nos padrões de MEA.

O maior distanciamento da linha de tendência ajustada aos dados com relação à referência confirma a hipótese do erro proveniente da maior diluição de amostras com concentrações mais elevadas. Além disso, o maior distanciamento da tendência das amostras de MEA com relação as demais é, também, um indicativo de sua maior interação com a fase estacionária da coluna, estando de acordo com resíduo destacado em azul na FIG. 46.

A partir da obtenção dos dados quantitativos de referência procedeu-se à construção das curvas analíticas por IV, que foram obtidas com o emprego dos dados fornecidos por ambas as técnicas, pesagem e GC-FID.

No total, seis curvas de calibração foram obtidas para a quantificação de aminas em misturas binárias e mais seis curvas para a quantificação de aminas em misturas ternárias, conforme esquema ilustrativo na FIG. 21. A fim de facilitar a leitura, tais curvas são citadas ao longo do texto apenas como curvas binárias e ternárias.

As curvas binárias foram construídas a partir da seleção de 66 espectros de amostras *training* e 32 espectros de amostras *test*. Para as curvas ternárias, foram considerados de 59 a 60 espectros *training* e 28 a 30 espectros *test*.

Os espectros de misturas binárias e ternárias que compuseram os conjuntos de calibração estão apresentados, respectivamente, nas FIG. 48 e 49. Cada espectro representa uma mistura composta por diferentes tipos e concentrações de aminas, conforme FIG. 18.

FIGURA 48 – Espectros de IV dos padrões analíticos de misturas binárias e das composições puras

FIGURA 49 – Espectros de IV dos padrões analíticos de misturas ternárias e composições puras

Nas TAB. 23 e 24 têm-se as regiões e os tratamentos empregados nos espectros. Ressalta-se que os modelos foram obtidos com dados centrados na média.

TABELA 23 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos binários de calibração por IV e tratamentos espectrais aplicados

Amina	Dados de referência	Região espectral (cm ⁻¹)	Correção da linha de base (cm ⁻¹)	Suavização (Savitsky-Golay)
MEA em misturas binárias	Pesagem	990 – 860	1116	7
	GC-FID			
DEA em misturas binárias	Pesagem	1139 - 1093	1167	5
	GC-FID			
MDEA em misturas binárias	Pesagem	1058 - 1018	1081	5
	GC-FID			

TABELA 24 – Regiões selecionadas para a construção dos modelos ternários de calibração por IV e tratamentos espectrais aplicados

Amina	Dados de referência	Região espectral (cm ⁻¹)	Correção da linha de base (cm ⁻¹)	Suavização (Savitsky-Golay)
MEA em misturas ternárias	Pesagem	999 – 850	1116	5
	GC-FID			
DEA em misturas ternárias	Pesagem	1144 – 1092	1167	5
	GC-FID			
MDEA em misturas ternárias	Pesagem	1069 - 1018	1081	5
	GC-FID			

Nas FIG. 50 e 51 estão apresentadas, respectivamente, as curvas referentes aos modelos binários e ternários, a partir das quais foi possível avaliar o ajuste dos dados quantitativos preditos pelos modelos em função dos dados de referência, sendo estes obtidos a partir da pesagem e da GC-FID.

Na sequência, TAB. 25 e 26, têm-se os números de fatores considerados em cada modelo e os valores dos parâmetros usados na avaliação de desempenho: RMSEC, RMSECV e RMSEP.

(a) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MEA em misturas binárias – dados de pesagem

(b) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MEA em misturas binárias – dados por GC-FID

(c) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de DEA em misturas binárias – dados de pesagem

(d) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de DEA em misturas binárias – dados por GC-FID

(e) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MDEA em misturas binárias – dados de pesagem

(f) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MDEA em misturas binárias – dados por GC-FID

FIGURA 50 – Comparação entre os valores de concentração preditos de MEA, DEA e MDEA em misturas binárias, por espectroscopia no IV, em função dos valores de concentração de referência

(a) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MEA em misturas ternárias – dados de pesagem

(b) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MEA em misturas ternárias – dados por GC-FID

(c) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de DEA em misturas ternárias – dados de pesagem

(d) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de DEA em misturas ternárias – dados por GC-FID

(e) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MDEA em misturas ternárias – dados de pesagem

(f) Curva de comparação entre valores preditos e de referência na quantificação de MDEA em misturas ternárias – dados por GC-FID

FIGURA 51 – Comparação entre os valores de concentração preditos de MEA, DEA e MDEA em misturas ternárias, por espectroscopia no IV, em função dos valores de concentração de referência

TABELA 25 – Valores dos parâmetros de desempenho dos modelos de calibração das aminas em misturas binárias

Modelo binário	Dados de referência	Número de Fatores	RMSEC (%)	RMSECV (%)	RMSEP (%)
MEA em misturas binárias	Pesagem	5	0,330	0,359	0,353
	GC-FID	5	0,769	0,982	0,997
DEA em misturas binárias	Pesagem	5	0,223	0,243	0,461
	GC-FID	6	0,322	0,357	0,338
MDEA em misturas binárias	Pesagem	6	0,318	0,368	0,384
	GC-FID	6	1,090	1,230	1,230

TABELA 26 – Valores dos parâmetros de desempenho dos modelos de calibração das aminas em misturas ternárias

Modelo ternário	Dados de referência	Número de Fatores	RMSEC (%)	RMSECV (%)	RMSEP (%)
MEA em misturas ternárias	Pesagem	4	0,361	0,389	0,522
	GC-FID	6	0,626	0,967	1,250
DEA em misturas ternárias	Pesagem	5	0,187	0,202	0,340
	GC-FID	6	0,397	0,445	0,488
MDEA em misturas ternárias	Pesagem	5	0,188	0,211	0,267
	GC-FID	5	1,070	1,220	1,100

Por meio da análise das curvas nas FIG. 50 e 51 e dos dados apresentados nas TAB. 25 e 26, verificou-se que os resultados dos modelos binários e ternários apresentaram as mesmas tendências, ou seja, todas as curvas construídas considerando como referência os valores fornecidos pela GC-FID apresentaram um ajuste dos dados inferior e valores mais altos de RMSEC e RMSEP. Assim, a discussão a seguir refere-se, simultaneamente, aos resultados das curvas binárias e ternárias.

O número de fatores usados nos modelos variou de 4 a 6, sendo definidos em função do menor valor de PRESS, calculado na etapa de validação cruzada na metodologia de cálculo PLS.

No geral, os erros dos modelos construídos com os dados de pesagem ficaram abaixo de 0,500%, indicando um ótimo ajuste dos dados preditos com relação aos de referência. Os modelos construídos com dados de referência obtidos por GC-FID apresentaram valores de RMSEC mais elevados, chegando a

um máximo de 1,090 %, verificado no modelo para quantificação de MDEA em misturas binárias.

A diferença absoluta máxima observada entre os valores de RMSECV e RMSEP foi de 0,283 % no modelo ternário de MEA obtido com dados de referência por GC-FID. Com base nesse parâmetro, é possível afirmar que o erro da validação interna é realmente representativo do erro de predição dos modelos, considerando que a diferença requerida entre esses valores seja a menor possível.

Com exceção dos modelos binário e ternário para a quantificação de DEA, os demais modelos construídos com os dados de GC-FID apresentaram um erro de predição de, no mínimo, duas vezes maior quando comparados àqueles construídos com os dados de pesagem.

Nos gráficos da FIG. 52 foram plotados os valores de RMSEP dos modelos binários (a) e ternários (b) construídos a partir dos dados de pesagem e de GC-FID. É possível verificar um aumento nos valores de RMSEP dos modelos obtidos com os dados de referência quantificados por cromatografia, sendo atribuído a uma possível inconsistência desses dados. Esta afirmação confirma-se por meio da verificação dos coeficientes de ajuste da regressão das curvas nas FIG. 50 e 51. No geral, os coeficientes de regressão foram menores quando comparados com aqueles das curvas construídas a partir dos dados de pesagem.

Devido à quantidade de curvas de calibração obtidas para a quantificação das aminas em misturas, optou-se em apenas descrever os resultados referentes à variabilidade dos dados e a presença de amostras anômalas nos conjuntos de calibração.

Com exceção dos modelos binário e ternário de MDEA em misturas, a maior variabilidade dos demais modelos foi compreendida no primeiro fator, atingindo um valor mínimo de 88,57 %. Nos modelos para quantificação de MDEA, no primeiro fator foi explicada aproximadamente 1,50 % da variabilidade e no segundo fator 97,85 %.

No geral, um máximo de três *outliers* por modelo foi detectado por meio dos gráficos de resíduos *versus leverage* e pelo *boxplots*. No entanto, verificou-se que a remoção não interferiu de forma significativa na diminuição dos erros de previsão, optando-se em sua permanência nos conjuntos de dados.

Comparando-se os valores de RMSEC e RMSEP dos modelos de aminas puras na TAB. 21 com os dos modelos de misturas, verificou-se o aumento dos valores desses parâmetros, justificado pela interferência espectral ocorrida em análises por IV quando as amostras são compostas por mais de um componente.

(a) Valores de RMSEP dos modelos binários para quantificação de MEA, DEA e MDEA, obtidos a partir dos dados de pesagem e GC-FID

(b) Erros de predição dos modelos ternários para quantificação de MEA, DEA e MDEA, obtidos a partir dos dados de pesagem e GC-FID

FIGURA 52 – Comparação dos valores de RMSEP dos modelos binários e ternários obtidos com dados de pesagem e GC-FID

5.3. Curvas de calibração por IV para quantificação da porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA

A construção das curvas analíticas por IV destinadas à quantificação de carbamatos iniciou-se pela síntese dos padrões analíticos de carbamatos. Tais amostras foram citadas ao longo do texto como amostras sintéticas de carbamato.

Primeiramente foram preparadas soluções aquosas de MEA e DEA com concentrações de, respectivamente, 30,10 % (m/m) e 29,40 % (m/m), ambas quantificadas com seus modelos de calibração previamente validados. Essas soluções foram submetidas à reação de síntese do carbamato com o gás CO₂ em quantidade conhecida de solução, cuja massa foi determinada antes e após as reações. A diferença de massa foi atribuída à quantidade de CO₂ absorvido, expressa em porcentagem mássica.

Os padrões de carbamatos obtidos, 2-hidroxietilcarbamato e bis-(2-hidroxietilcarbamato), foram analisados por RMN de ¹H e somente os espectros de algumas amostras estão apresentados como ilustração nas FIG. 53 e 54 a seguir.

(a) Espectro de RMN de ^1H de solução de MEA inicial

(b) Espectro de RMN de ^1H de carbamato de MEA após 5 minutos de reação

(c) Espectro de RMN de ^1H de carbamato de MEA após 20 minutos de reação

FIGURA 53 – Espectros de RMN de ^1H das amostras de carbamato de MEA: (a) espectro da solução de MEA inicial; (b) espectro de carbamato de MEA após 5 minutos de reação; (c) espectro de carbamato de MEA após 20 minutos de reação

(a) Espectro de RMN de ^1H de solução de DEA inicial (b) Espectro de RMN de ^1H de carbamato de MEA após 10 minutos de reação (c) Espectro de RMN de ^1H de carbamato de MEA após 27 minutos de reação

FIGURA 54 – Espectros de RMN de ^1H das amostras de carbamato de DEA: (a) espectro da solução de DEA inicial; (b) espectro de carbamato de DEA após 10 minutos de reação; (c) espectro de carbamato de DEA após 27 minutos de reação

Nos espectros de RMN de ^1H das soluções iniciais de MEA e DEA verificou-se a presença de dois tripletos referentes aos sinais dos hidrogênios presentes nas estruturas moleculares de ambas as aminas, conforme indicação nos espectros (a) das FIG. 53 e 54. Os tripletos dos hidrogênios (1) e (2) na estrutura molecular da MEA estão localizados em aproximadamente 5,1 e 4,2 ppm, e os hidrogênios (1) e (2) da DEA em 4,9 e 3,9 ppm.

Após a reação com o CO_2 , para ambos os sistemas, verificou-se o aparecimento de outros dois conjuntos de picos atribuídos à formação de carbamato, cuja intensidade e resolução aumentaram à medida que o tempo de reação foi maior.

Outra espécie iônica presente em cada sistema é a amina protonada, representada como MEAH^+ (MEA protonada) e DEAH^+ (DEA protonada). No entanto, devido à rápida troca do próton não é possível distingui-la da amina residual. Dessa forma, considerou-se que os dois tripletos dos hidrogênios (1) e (2) nas estruturas moleculares de MEA e DEA representaram as duas espécies conjuntamente, sendo representadas por $[\text{Am} + \text{AmH}^+]$.

A partir das integrações das áreas dos picos de $[\text{Am} + \text{AmH}^+]$ e do carbamato, correlacionando-as ao número de mols de amina na massa de solução submetida à síntese, foi possível calcular a quantidade de CO_2 absorvido em cada tempo de reação.

Em análises por RMN de ^1H não é uma prática comum a realização de determinações quantitativas em replicatas. Considerando o princípio da técnica, incidência de radiofrequência na amostra localizada em um campo magnético, e o procedimento de análise, em que não há manipulação e qualquer tipo de medição mássica ou volumétrica na amostra, torna-se suficiente apenas uma única medida.

No entanto, possíveis erros decorrentes da integração das áreas dos picos podem acarretar desvios nos resultados finais. Nesse caso, o desvio máximo obtido foi de $\pm 0,21\%$ na porcentagem de CO_2 absorvido, como pode ser visto na TAB. 27.

No geral, amostras com menor conteúdo de CO_2 apresentaram desvio maior quando comparadas com aquelas que foram submetidas a um maior tempo de reação. Isso ocorreu em função da menor resolução dos sinais de RMN das amostras submetidas a menores tempos de reação.

Na TAB. 27 têm-se as quantificações das amostras-padrão por RMN de ^1H dos carbamatos de MEA e DEA, sendo também apresentadas as porcentagens de CO_2 determinadas por pesagem. Os dados quantitativos obtidos por RMN de ^1H foram usados como valores de referência na construção dos modelos de calibração.

TABELA 27 – Comparação dos valores da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$, em massa, obtidos por pesagem e por RMN de ^1H nos diferentes tempos de reação de síntese dos carbamatos de MEA e DEA.

Absorção de CO_2 por solução de MEA			Absorção de CO_2 por solução de DEA		
Tempo de reação (min)	% CO_2 (pesagem)	% CO_2 (RMN de ^1H)	Tempo de reação (min)	% CO_2 (pesagem)	% CO_2 (RMN de ^1H)
1,5	$0,99 \pm 0,57$	$0,64 \pm 0,21$	2,5	$0,69 \pm 0,57$	$0,69 \pm 0,11$
5	$2,94 \pm 0,57$	$2,83 \pm 0,17$	5	$1,01 \pm 0,57$	$1,01 \pm 0,11$
10	$4,84 \pm 0,57$	$5,62 \pm 0,11$	10	$1,22 \pm 0,57$	$1,20 \pm 0,10$
20	$8,56 \pm 0,57$	$8,77 \pm 0,06$	20	$2,29 \pm 0,57$	$2,63 \pm 0,07$
27	$9,04 \pm 0,57$	$8,60 \pm 0,07$	27	$3,75 \pm 0,57$	$3,73 \pm 0,06$
33	$8,10 \pm 0,57$	$8,81 \pm 0,07$	33	$4,28 \pm 0,57$	$3,93 \pm 0,06$
38	$7,91 \pm 0,57$	$8,57 \pm 0,07$	40	$4,71 \pm 0,57$	$3,75 \pm 0,06$

Os resultados das sínteses, TAB. 27, mostraram claramente que a partir de 20 e 27 minutos de reação, respectivamente para soluções de MEA e DEA, as reações atingiram o equilíbrio, não havendo diferença significativa na quantidade de CO_2 absorvido. Os resultados da TAB. 27 estão apresentados graficamente na FIG. 55.

FIGURA 55 – Evolução da absorção do gás CO₂ em solução aquosa de MEA e DEA em diferentes tempos de reação. Representação gráfica dos dados apresentados na TAB. 27

Esses resultados estão de acordo com a estequiometria da reação, em que a quantidade máxima de gás absorvido é de 0,5 mol de CO₂ para cada mol de amina. No caso das amostras-padrão de carbamato de MEA, a quantidade máxima de CO₂ absorvido foi de 0,44 mol de CO₂/mol de MEA. Nas amostras de carbamatos de DEA o máximo de absorção atingido foi de 0,32 mol de CO₂/mol de DEA.

Tais resultados também confirmam a maior reatividade da MEA com o gás CO₂ em relação à DEA, pois para tempos similares de reação, verificou-se a maior quantidade de CO₂ absorvido pela solução de MEA.

Fan *et al.*, (2009) quantificaram as espécies MEA residual, MEAH⁺ e carbamato, em concentração molar, em um sistema reacional com solução inicial de MEA 5,0 M, sob condições controladas de pressão e sucessivas adições de CO₂, também citadas no texto como cargas de CO₂.

Os resultados reportados estão apresentados no gráfico (a) da FIG. 56, sendo, a seguir, comparados com os resultados apresentados no gráfico (b), obtidos no presente trabalho.

(a) Quantificação das diferentes espécies presentes no sistema reacional MEA- CO_2
 Fonte: FAN *et al.*, (2009). Adaptado pela autora

(b) Quantificação de MEA residual e carbamato no sistema reacional MEA- CO_2

FIGURA 56 – Concentração, em porcentagem molar, das espécies MEA residual e carbamato presentes no sistema MEA- CO_2 em função das diferentes cargas de $\text{CO}_{2(g)}$ adicionadas no sistema reacional

Os gráficos (a) e (b) relacionam a concentração molar das diferentes espécies presentes no sistema reacional em função da carga de CO_2 , em termos de mol de CO_2 por mol de amina.

Na comparação desses resultados verificou-se que até uma carga de aproximadamente 0,4 mol de CO₂ por mol de MEA a formação de carbamato e o consumo de MEA apresentaram as mesmas tendências, ambos aumentando e diminuindo linearmente. Acima de 0,4 mol de CO₂/mol de MEA observa-se, no gráfico (a), a tendência de estabilização na formação de carbamato, sendo o perfil desse comportamento comparável àquele apresentado na FIG. 55, em que foi possível observar a estabilização na formação do carbamato a partir de aproximadamente 20 minutos de reação.

Mesmo não tendo havido um controle das condições reacionais é possível afirmar que o comportamento da reação foi o mesmo reportado no gráfico (a) da FIG. 56.

Na TAB. 28 estão apresentados, a título de comparação, os dados reportados por Fan *et al.*, (2009) e os obtidos experimentalmente.

TABELA 28 – Comparação quantitativa das espécies carbamato e MEA residual presentes no sistema de absorção de CO_{2(g)} em solução de MEA

Dados reportados por FAN <i>et al.</i> , (2009)			Dados obtidos experimentalmente		
mols de CO ₂ /mols de amina	Concentração molar (%) de carbamato	Concentração molar (%) de MEA residual	mols de CO ₂ /mols de amina	Concentração molar (%) de carbamato	Concentração molar (%) de MEA residual
0,10	8,00	90,00	0,13	13,04	86,96
0,20	18,00	68,00	0,27	27,01	72,99
0,40	37,00	27,00	0,44	43,82	56,18

Considerando as diferenças de concentração de CO₂ por mol de amina, a quantificação de carbamato obtida experimentalmente foi próxima quando comparada aos dados reportados por Fan *et al.*, (2009).

No caso da quantificação de MEA residual, é possível afirmar que as diferenças de quantificações podem ser atribuídas à distinção das espécies (MEA residual e MEA protonada). Nesse caso, mesmo havendo pequenas diferenças na carga de CO₂, as quantificações experimentais foram maiores, pois compreenderam o somatório da quantidade de MEA residual mais a MEAH⁺, enquanto que os dados da literatura referem-se exclusivamente à quantidade de MEA residual.

Segundo Fan *et al.*, (2009), a concentração de MEA^+ foi calculada teoricamente com base em dados de equilíbrio líquido-vapor e a partir dos dados experimentais obtidos por meio do monitoramento dos parâmetros anteriormente citados.

No caso das sínteses de carbamatos de DEA, FIG. 57, a mesma tendência apresentada no gráfico (b) da FIG. 56 foi observada. Trata-se do decréscimo de DEA residual referente ao seu consumo e o aumento da concentração de carbamato com a crescente inserção de cargas de CO_2 no sistema.

FIGURA 57 – Concentração, em porcentagem molar, das espécies DEA residual e carbamato presentes no sistema DEA- CO_2 em função das diferentes cargas de $\text{CO}_{2(g)}$ adicionadas ao sistema reacional

Simultaneamente às análises por RMN, as amostras-padrão de carbamatos de MEA e DEA foram analisadas por IV à temperatura de 25 °C e os espectros estão apresentados, respectivamente, nas FIG. 58 e 59. Ressalta-se que cada espectro representa uma amostra de carbamato sintetizada em tempos específicos de reação.

Na sequência, tem-se a identificação qualitativa dos picos de absorção.

FIGURA 58 – Espectros de IV dos padrões analíticos de 2-hidroxietilcarbamato, em que cada espectro refere-se a um tempo de reação

FIGURA 59 – Espectros de IV dos padrões analíticos de *bis*-(2-hidroxietilcarbamato), em que cada espectro refere-se a um tempo de reação

Pela análise dos espectros dos carbamatos de MEA, FIG. 58, é possível observar que, no geral, na região que abrange os números de onda entre 1600 – 1050 cm^{-1} houve o aparecimento e o deslocamento de picos de absorção, sendo atribuídos à formação de carbamato. Isso pode ser observado, por exemplo, nas regiões de aproximadamente 1580 – 1540 cm^{-1} e 1470 – 1440 cm^{-1} ,

onde, respectivamente, ocorreu o aparecimento e o deslocamento dos picos quando comparados com o espectro da solução inicial de MEA.

Richner *et al.*, (2012) e Jackson *et al.*, (2009) apresentaram espectros de IV referentes à formação de 2-hidroxietilcarbamato, sendo seus perfis espectrais muito semelhantes aos apresentados na FIG. 58.

A complexidade dos espectros de IV, devido à absorção simultânea da radiação infravermelha pelas diferentes espécies, dificulta a identificação precisa de todos os picos, havendo muita proximidade e sobreposições.

O íon bicarbonato, que, de acordo com as possíveis reações que ocorrem em paralelo, é uma das espécies que possivelmente pode estar presente, embora em baixa quantidade. Seu pico característico no IV aparece em aproximadamente em 1354 cm^{-1} , sendo intensamente sobreposto pelo pico de carbamato em 1322 cm^{-1} .

Alguns picos de absorção podem ser destacados: os picos em aproximadamente 1560 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} são atribuíveis às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação COO^- e em 1320 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação N-COO^- . Richner *et al.*, (2012) reportaram o aparecimento desses mesmos picos em, respectivamente, 1568 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} e 1322 cm^{-1} , sendo este último reportado também por Jackson *et al.*, (2009).

Na região de $950 - 850\text{ cm}^{-1}$ observou-se um pico de absorção atribuído à deformação angular da ligação N-H na estrutura molecular da MEA. Com o aparecimento do carbamato foi possível observar a diminuição de sua intensidade, podendo esta região ser caracterizada pelo consumo da MEA quando da formação de carbamato.

Similarmente aos espectros da FIG. 58, nos espectros de bis-(2-hidroxietilcarbamato), FIG. 59, verificou-se o aparecimento de picos nas regiões de 1525 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} , atribuíveis ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação COO^- . Em 1300 cm^{-1} observou-se um pico de alta intensidade, atribuído ao estiramento simétrico da ligação N-COO^- . Richner *et al.*, (2012) também reportaram o aparecimento desses picos em 1533 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} e 1296 cm^{-1} .

Do total de espectros coletados para cada padrão de carbamato, de MEA e DEA, foram selecionados 40 espectros que compuseram o conjunto de calibração e mais 24 espectros que compuseram o conjunto de amostras teste.

Para cada espectro de IV foi atribuído o valor quantitativo de referência, apresentados na TAB. 27, possibilitando a construção dos modelos de calibração multivariada com o algoritmo NIPALS.

Na TAB. 29 a seguir estão apresentadas as regiões, em números de onda, e os tratamentos espectrais aplicados para cada conjunto de espectros.

TABELA 29 – Regiões e tratamentos usados nos conjuntos de espectros que compuseram os modelos de calibração de carbamatos de MEA e DEA

Modelo de calibração	Região espectral (cm ⁻¹)	Correção da linha de base (cm ⁻¹)	Dados centrados na média
% CO ₂ absorvido por solução de MEA	1500 – 1450 1300 – 1250	3129	Sim
% CO ₂ absorvido por solução de DEA	1700 – 1150	-	Sim

A correção da linha de base foi o único tratamento espectral usado para a eliminação de ruídos, sendo aplicado somente no modelo que quantifica a porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por solução de MEA.

Como citado anteriormente, devido à acentuada sobreposição dos picos de absorção, surgiu a dificuldade em se obter curvas analíticas que pudessem quantificar especificamente, além do carbamato, as demais espécies possivelmente formadas na reação de absorção do CO₂. Segundo Böttinger *et al.*, (2008), a distinção entre as espécies pode ser realizada pelo emprego conjunto da espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C. No entanto, por não estar compreendida nos objetivos desse trabalho, essa análise não foi realizada e as curvas analíticas foram construídas de forma que pudessem quantificar a quantidade de CO_{2(g)} total incorporada às soluções de MEA e DEA, podendo o CO₂ estar na forma de carbamato, carbonato e bicarbonato.

A fim de facilitar a leitura ao longo da discussão dos resultados, o modelo que quantifica a porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por solução de MEA será citado no texto como “modelo 1”, e aquele referente à absorção de CO₂ por solução de DEA será citado como “modelo 2”.

A seguir, na FIG. 60, são apresentadas as curvas referentes aos modelos 1 e 2, a partir das quais foi possível avaliar o ajuste dos dados preditos em função dos valores quantitativos de referência. Na sequência, os valores dos

parâmetros que avaliam o desempenho de cada modelo estão apresentados na TAB. 30.

(a) Curva de comparação entre os valores quantitativos preditos e de referência da porcentagem de CO_2 absorvido por solução aquosa de MEA – modelo 1

(b) Curva de comparação entre os valores quantitativos preditos e de referência da porcentagem de CO_2 absorvido por solução aquosa de DEA – modelo 2

FIGURA 60 – Comparação entre os valores de concentração do $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções de MEA e DEA, preditos por espectroscopia no IV, em função dos valores quantitativos de referência

TABELA 30 – Valores dos parâmetros de avaliação do desempenho dos modelos de calibração 1 e 2.

Variáveis de reposta dos modelos de calibração	Modelo da % CO ₂ absorvido por solução de MEA (<i>modelo 1</i>)	Modelo da % CO ₂ absorvido por solução de DEA (<i>modelo 2</i>)
RMSEC (%)	0,0579	0,0161
RMSECV (%)	0,0657	0,0525
RMSEP (%)	0,0770	0,0577

Os modelos 1 e 2 foram construídos, respectivamente, com quatro e seis fatores, sendo obtidos nessas condições os menores valores de PRESS e RMSEP.

Os erros de calibração dos dois modelos ficaram abaixo de 0,0600%, e, juntamente com a avaliação dos coeficientes de ajuste da regressão, que foram de 0,9997 e 0,9998, respectivamente para os modelos 1 e 2, afirma-se que os ajustes dos dados preditos com os de referência foram ótimos.

Os erros de predição também foram considerados baixos, de 0,0770% no modelo 1 e de 0,0577% no modelo 2. A proximidade dos valores de RMSEP e RMSECV fornece credibilidade à capacidade de predição. A diferença absoluta máxima entre esses valores foi de 0,0113%, observada no modelo 1.

Na FIG. 61 estão apresentados os gráficos da variância acumulada explicada em cada fator. No modelo 1, o primeiro fator foi suficiente para explicar 97,05% da variância total. No modelo 2, 96,14% da variância dos dados foi compreendida no primeiro fator. Para ambos os gráficos, (a) e (b), a partir do terceiro fator observou-se uma baixa porcentagem da variância, não havendo mudanças significativas nos demais fatores.

(a) Variância acumulada explicada em cada fator no modelo 1

(b) Variância acumulada explicada em cada fator no modelo 2

FIGURA 61 – Gráficos da variabilidade dos dados explicada em cada fator nos modelos 1 e 2

A identificação dos *outliers* foi realizada da mesma forma como apresentado no item 3.1. Nos gráficos (a) das FIG. 62 e 63 apresentam-se as distribuições dos resíduos padronizados *versus* o parâmetro *leverage*. Os gráficos (b) e (c) são os *boxplots* nos quais os *outliers* provenientes dos conjuntos de dados dos resíduos padronizados e do *leverage* podem ser visualizados individualmente.

(a) Resíduos padronizados *versus* leverage do modelo 1

(b) Gráfico *boxplots* do parâmetro leverage - modelo 1

(c) Gráfico *boxplots* dos resíduos padronizados (%) - modelo 1

FIGURA 62 – Detecção de *outliers* no modelo 1 por meio do gráfico de distribuição e gráficos *boxplots* dos parâmetros resíduos padronizados e leverage

(a) Resíduos padronizados *versus* Leverage do modelo 2

(b) Gráfico *boxplots* do parâmetro *leverage* - modelo 2

(c) Gráfico *boxplots* dos resíduos padronizados (%) - modelo 2

FIGURA 63 – Detecção de *outliers* no modelo 2 por meio do gráfico de distribuição e gráficos *boxplots* dos parâmetros resíduos padronizados e *leverage*

A análise *boxplots* mostrou a detecção de apenas um *outlier* no modelo 1. No entanto, a remoção desse ponto não foi significativa para a diminuição dos erros do modelo, não causando forte influência frente ao conjunto total de dados. Dessa forma, optou-se em não fazer a remoção desse ponto.

No modelo 2 não foram detectados *outliers* e a mediana encontra-se próxima à média da distribuição, indicando uma simetria aceitável da distribuição dos resíduos.

5.4. RESULTADOS DA VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO

A fim de avaliar o desempenho dos modelos na quantificação de amostras com concentração desconhecida e não pertencentes aos conjuntos de amostras de calibração, validações externas foram realizadas e os parâmetros avaliados foram a exatidão, precisão, robustez e linearidade.

5.4.1. Resultados da validação externa dos modelos de calibração das aminas puras

O processo de validação externa dos modelos iniciou-se pelo preparo e quantificação das amostras de validação por titulação potenciométrica, de acordo com as modificações sugeridas na metodologia analítica.

No total três amostras de validação para cada amina foram preparadas com diferentes níveis de concentração. As amostras foram tituladas em quatro replicatas resultando em 12 medidas para cada amina.

Na TAB. 31 estão apresentados os valores de concentração, em porcentagem em massa, determinados para cada replicata, seguidos do valor da média e desvio padrão do conjunto de medidas.

Adicionalmente são apresentados os valores de pH no ponto de equivalência na titulação de cada amostra.

TABELA 31 – Valores de concentração, em porcentagem em massa, das amostras de validação de MEA, DEA e MDEA, seguidas de seus respectivos valores de pH no ponto de equivalência

Amostra	Concentração determinada experimentalmente (% em massa)	Média da concentração (%)	Desvio padrão	Valor do pH no ponto de equivalência
MEA 8 %	8,30	8,33	0,03	6,48
	8,35			6,12
	8,31			6,53
	8,36			6,53
MÉDIA				6,42
MEA 24 %	24,20	24,25	0,06	6,04
	24,23			6,42
	24,21			6,28
	24,34			6,45
MÉDIA				6,30
MEA 30 %	30,86	30,72	0,12	6,46
	30,58			6,88
	30,74			6,27
	30,71			6,85
MÉDIA				6,62
DEA 8 %	8,69	8,64	0,05	6,47
	8,58			7,01
	8,64			6,97
	8,63			6,82
MÉDIA				6,82
DEA 24 %	24,03	24,03	0,05	6,47
	24,08			6,04
	24,05			6,32
	23,97			6,68
MÉDIA				6,38
DEA 30 %	30,41	30,44	0,04	5,58
	30,50			5,59
	30,41			6,04
	30,44			5,96
MÉDIA				6,25
MDEA 4 %	4,19	4,16	0,03	5,93
	4,13			5,23
	4,14			6,53
	4,18			6,57
MÉDIA				6,07
MDEA 18 %	18,49	18,43	0,04	5,74
	18,40			6,15
	18,44			6,08
	18,40			6,49
MÉDIA				6,12
MDEA 34 %	33,93	33,94	0,01	5,66
	33,93			5,99
	33,94			5,43
	33,96			5,25
MÉDIA				5,58

As curvas de titulação (pH *versus* volume) das amostras de validação foram muito semelhantes às aquelas apresentadas na FIG. 30, em que foi possível detectar o valor de pH com maior precisão no ponto de equivalência, como pode ser observado na TAB. 31.

Os valores médios de concentração foram considerados como referência no processo de validação dos modelos.

Somando-se a essas análises, foi selecionada uma amostra de cada amina que foi submetida à titulações em duplicata com dois diferentes tempos de adição de ácido, 10 e 15 segundos. Na TAB. 32 são apresentados os resultados de concentração e pH de acordo com a variação no tempo de adição do ácido.

TABELA 32 – Valores de concentração e pH no ponto de equivalência nas titulações das amostras de validação com concentração intermediária, com diferentes tempos de adição de ácido

Amostra	Tempo de adição (seg)	Concentração (% em massa)	Valor do pH no ponto de equivalência
MEA 24 %	10	24,33	5,49
	10	24,36	6,01
	15	24,38	5,66
	15	24,34	6,21
MÉDIA		24,35	5,84
DEA 24 %	10	24,16	5,58
	10	24,28	5,59
	15	24,07	6,04
	15	24,02	5,96
MÉDIA		24,13	5,79
MDEA 18 %	10	18,56	5,97
	10	18,48	5,98
	15	18,62	5,18
	15	18,63	4,97
MÉDIA		18,57	5,53

Comparando-se a média dos valores de pH de cada conjunto de amostras (24% de MEA e DEA e 18% de MDEA), apresentados na TAB. 31, com a média dos valores de pH apresentados na TAB. 32, verificou-se que para as três amostras, o aumento do tempo de adição de ácido influenciou na diminuição de aproximadamente 0,5 no valor médio do pH no ponto de equivalência.

A média inicial do valor de pH da amostra de MEA com concentração de 24% foi de 6,30 diminuindo para 5,84. A amostra de DEA com 24% teve um valor de pH médio de 6,38 diminuindo para 5,79; e na amostra de MDEA 18% foi de 6,12 para 5,53. Essa diminuição média no valor do pH pode ser um indicativo

da necessidade de aumentar ainda mais o tempo de adição do titulante, embora a adição a cada cinco segundos tenha promovido uma precisão muito maior entre as medidas.

Vale ressaltar que Eimer (2014) apresentou o valor do pH no ponto de equivalência igual a 5,28 na titulação de uma solução aquosa de MEA com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ 0,12 M.

Na sequência, as amostras de validação foram analisadas por IV sendo adquiridos 15 espectros por amostra na temperatura de 25 °C e posteriormente quantificadas com seus respectivos modelos de calibração.

As figuras de mérito avaliadas na validação foram: exatidão (expressa como RMSEP), precisão, considerando 15 medidas por amostra, robustez e linearidade. Os valores de exatidão e precisão estão apresentados na TAB. 33.

TABELA 33 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 25 °C

Modelo	Exatidão (%) (RMSEP)	Exatidão do modelo de calibração (%) (RMSEP)*	Precisão
MEA	0,0350	0,0435	0,009
DEA	0,0490	0,1040	0,015
MDEA	0,2120	0,1020	0,022

*Exatidão de cada modelo de calibração, conforme apresentados na TAB. 21

Pela comparação dos valores de exatidão obtidos na validação externa com os valores de RMSEP de seus respectivos modelos, é possível verificar que, com exceção do modelo de MDEA, em que se obteve uma diferença absoluta máxima de 0,1100 %, os demais ficaram abaixo do erro de predição de cada modelo.

Os resultados de exatidão analisados conjuntamente com a precisão das medidas indicam que as curvas analíticas apresentam alta capacidade preditiva, com baixos erros de quantificação e baixa dispersão entre medidas repetidas.

A temperatura é um parâmetro que exerce forte influência em análises por IV e, conseqüentemente nas quantificações. Dessa forma, a avaliação da

robustez dos modelos foi realizada pela variação da temperatura de coleta dos espectros.

Espectros de IV das amostras de validação foram adquiridos nas temperaturas de 28 °C e 40 °C e os resultados de exatidão e precisão obtidos nessas condições estão mostrados nas TAB. 34 e 35.

TABELA 34 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 28 °C

Modelo	Exatidão (%) (RMSEP)	Exatidão do modelo de calibração (%) (RMSEP)*	Precisão
MEA	1,0070	0,0435	0,084
DEA	0,1140	0,1040	0,015
MDEA	0,5170	0,1020	0,027

*Exatidão de cada modelo de calibração, conforme apresentados na TAB. 21

TABELA 35 – Resultados da validação dos modelos de calibração de MEA, DEA e MDEA analisadas à temperatura de 40 °C

Modelo	Exatidão (%) (RMSEP)	Exatidão do modelo de calibração (%) (RMSEP)*	Precisão
MEA	1,0900	0,0435	0,016
DEA	1,2160	0,1040	0,048
MDEA	0,3830	0,1020	0,025

*Exatidão de cada modelo de calibração, conforme apresentados na TAB. 21

Observou-se que o aumento da temperatura influenciou na diminuição da exatidão, fazendo com que a robustez dos modelos seja prejudicada quando as análises são realizadas em temperaturas mais elevadas, acima de 25 °C. É conveniente que a aquisição dos espectros ocorra exatamente nas mesmas condições analíticas nas quais os espectros constituintes dos modelos de calibração foram obtidos.

Dada a grande quantidade de variáveis independentes consideradas em modelos obtidos por calibração multivariada, não é possível demonstrar a linearidade pela simples verificação da equação da reta e do coeficiente de ajuste da regressão. Nesses casos, a linearidade é usualmente demonstrada por meio da distribuição dos resíduos. Na FIG. 64 estão apresentadas as distribuições dos resíduos dos modelos de MEA, DEA e MDEA em gráficos de espalhamento dos

dados, (a), (c) e (e), e em histogramas de distribuição normal, nos gráficos (b), (d) e (f).

Por meio da análise gráfica foi possível verificar a aleatoriedade na distribuição dos resíduos sem a presença de tendências e com desvios positivos e negativos em torno de zero, podendo-se afirmar que os três modelos apresentam comportamento linear.

5.4.2. Resultados da validação externa dos modelos de misturas de aminas

A validação externa dos modelos de calibração de misturas binárias e ternárias iniciou-se pelo preparo de amostras de validação segundo o diagrama triangular apresentado na FIG. 26. No total foram preparadas 10 amostras das quais seis foram misturas binárias e quatro ternárias, com diferentes composições e concentrações de aminas.

Assim como no procedimento empregado no preparo das misturas-padrão que compuseram as curvas analíticas, as amostras de validação também foram preparadas por pesagem em balança analítica, considerando-se a pureza de cada amina, previamente determinada por titulação.

Para as análises por GC-FID procedeu-se à diluição gravimétrica e análises cromatográficas sob as mesmas condições de análise apresentadas nas TAB. 8 e 9. Posteriormente, cada amina nas misturas foi quantificada com as curvas de calibração (a), (b) e (c) na FIG. 45.

Na TAB. 36 estão os valores de concentração das amostras considerados como referência na validação dos modelos, obtidos por pesagem e por GC-FID.

(a) Distribuição dos resíduos do modelo de calibração de MEA

(b) Histograma de distribuição dos resíduos do modelo de calibração de MEA

(c) Distribuição dos resíduos do modelo de calibração de DEA

(d) Histograma de distribuição dos resíduos do modelo de calibração de DEA

(e) Distribuição dos resíduos do modelo de calibração de MDEA

(f) Histograma de distribuição dos resíduos do modelo de calibração de MDEA

FIGURA 64 – Distribuição dos resíduos nos modelos de calibração validados de MEA, DEA e MDEA

TABELA 36 – Valores de concentração de referência, por pesagem e GC-FID, das amostras de misturas para a validação dos modelos

Mistura	Quantificação por pesagem (% em massa)			Quantificação por GC-FID (% em massa)		
	MEA	DEA	MDEA	MEA	DEA	MDEA
1	32,18±0,57	18,20±0,57	-	31,19±0,69	17,47±0,55	-
2	17,78±0,57	31,31±0,57	-	18,74±0,34	30,05±0,75	-
3	32,36±0,57	-	17,76±0,57	33,86±0,64	-	19,52±0,51
4	17,43±0,57	-	32,72±0,57	18,43±0,21	-	33,41±0,30
5	-	32,05±0,57	17,59±0,57	-	32,48±1,32	19,39±0,63
6	-	17,24±0,57	32,40±0,57	-	20,15±0,31	35,19±0,53
7	17,55±0,57	15,13±0,57	16,53±0,57	18,20±0,64	15,74±0,39	17,98±0,30
8	16,43±0,57	17,34±0,57	16,40±0,57	17,29±0,30	17,99±0,25	17,75±0,29
9	16,23±0,57	16,55±0,57	17,57±0,57	17,32±0,21	17,36±0,21	18,79±0,23
10	27,63±0,57	11,45±0,57	10,40±0,57	29,53±0,76	12,78±0,29	11,85±0,30

As amostras de validação foram analisadas por IV e quantificadas com as curvas de misturas específicas para cada amina, possibilitando o cálculo dos parâmetros de validação.

Como dito anteriormente no item Materiais e Métodos, as curvas que quantificam aminas em misturas binárias e ternárias foram construídas em duplicata, com dados de referência por pesagem e por GC-FID. Para facilitar a leitura, tais curvas são citadas no texto como curvas binárias por pesagem ou por GC-FID e curvas ternárias por pesagem ou por GC-FID. Lembrando que o termo “modelo” é usado ao longo do texto como sinônimo de “curvas”.

O processo de validação foi realizado da seguinte forma:

- A validação dos modelos binários e ternários por pesagem foi realizada com base nas amostras de validação cuja concentração também foi determinada por pesagem (TAB. 36);
- A validação dos modelos binários e ternários por GC-FID foi realizada com base nas amostras de validação cuja concentração foi determinada por GC-FID (TAB. 36).

As figuras de mérito avaliadas para todos os modelos foram exatidão e precisão, ambas calculadas, respectivamente, pelas Equações (1.21) e (1.22) e considerando 15 medidas por amostra. A robustez foi avaliada a partir da variação

da temperatura de coleta dos espectros, 25 °C, 28 °C e 40 °C e a linearidade avaliada pela distribuição dos resíduos dos modelos.

Nas TAB. 37 e 38 estão apresentados os valores de exatidão, precisão e a robustez dos modelos binários e ternários por pesagem e GC-FID.

TABELA 37 – Resultados da validação externa dos modelos de calibração binários de MEA, DEA e MDEA

Modelos para quantificação de MEA em misturas binárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,594	1,09
Precisão	0,055	0,145
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,358	0,843
Precisão	0,003	0,008
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	0,848	5,200
Precisão	0,004	0,045
Modelos para quantificação de DEA em misturas binárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,576	1,493
Precisão	0,072	0,069
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,249	1,844
Precisão	0,001	0,002
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	0,673	2,755
Precisão	0,000	0,002
Modelos para quantificação de MDEA em misturas binárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,527	2,265
Precisão	0,035	0,036
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,146	1,931
Precisão	0,001	0,002
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	0,876	2,032
Precisão	0,002	0,003

TABELA 38 – Resultados da validação externa dos modelos de calibração ternários de MEA, DEA e MDEA

Modelos para quantificação de MEA em misturas ternárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,350	1,274
Precisão	0,000	0,017
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,275	1,428
Precisão	0,001	0,020
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	1,899	11,230
Precisão	0,027	0,073
Modelos para quantificação de DEA em misturas ternárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,110	0,802
Precisão	0,000	0,001
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,236	0,737
Precisão	0,000	0,000
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	0,510	0,456
Precisão	0,000	0,001
Modelos para quantificação de MDEA em misturas ternárias		
Parâmetro	Modelo construído com dados de pesagem – 25 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 25 °C
Exatidão	0,121	0,554
Precisão	0,001	0,003
	Modelo construído com dados de pesagem – 28 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 28 °C
Exatidão	0,429	0,115
Precisão	0,001	0,005
	Modelo construído com dados de pesagem – 40 °C	Modelo construído com dados de GC-FID – 40 °C
Exatidão	1,857	1,783
Precisão	0,008	0,009

Comparando-se os valores de exatidão na validação, expressa como RMSEP, com os valores de RMSEP de cada modelo binário e ternário por pesagem, apresentados nas TAB. 25 e 26, verificou-se que a diferença absoluta máxima foi de -0,241 %, observada no modelo binário para quantificação de MEA. Para os modelos ternários, os valores de exatidão na validação foram menores do que os erros de previsão de cada um deles, com diferenças absolutas mínima e máxima de 0,146 % e 0,202 %, respectivamente. Esses resultados mostram que os modelos predizem a concentração de amostras com alta confiabilidade, pois os valores de exatidão calculados na validação foram muito próximos aos erros de previsão.

A mesma análise dos valores de RMSEP de validação foi feita para os modelos binários e ternários por GC-FID. As diferenças absolutas com relação aos erros de predição de cada modelo foram maiores, chegando a um máximo de até 1,155 %.

Uma segunda análise é com referência à comparação entre os valores de RMSEP de validação dos modelos binários e ternários por pesagem com os valores dos modelos binários e ternários por GC-FID. Sem exceção, a exatidão foi menor nos modelos construídos com os dados de referência quantificados por cromatografia a gás, confirmando a possível inconsistência desses dados.

Com referência à robustez, avaliada em três diferentes temperaturas, observou-se a diminuição da exatidão com a maior temperatura na qual os espectros foram coletados. No entanto, a 28 °C, não foram observadas diminuições significativas nos valores de RMSEP como aquelas obtidas nos modelos de aminas puras (TAB. 34). Apenas a 40 °C é que foram obtidas diferenças absolutas maiores com relação à exatidão calculada a 25 °C, chegando a um valor de 1,736 % no modelo ternário por pesagem para quantificação de MDEA. Ressalta-se que a robustez dos modelos binários e ternários por GC-FID apresentou variação bem mais acentuada com o aumento da temperatura.

Em todos os casos a dispersão entre as medidas, representada pela precisão, apresentou valores muito próximos a zero, indicando desvios não-significativos entre as medidas repetidas de uma mesma amostra. O maior valor de precisão obtido foi de 0,145 no modelo binário por GC-FID para quantificação de MEA.

Por apresentar dados mais confiáveis e com erros menores, optou-se em avaliar a linearidade apenas dos modelos binários e ternários obtidos com dados de pesagem, conforme FIG. 65.

De forma geral, as distribuições dos resíduos apresentaram uma simetria aceitável, estando a maior parte dos dados compreendida pela curva gaussiana, o que permite afirmar que os modelos apresentam comportamento linear.

(a) Distribuição dos resíduos do modelo binário por pesagem para quantificação de MEA

(b) Distribuição dos resíduos do modelo binário por pesagem para quantificação de DEA

(c) Distribuição dos resíduos do modelo binário por pesagem para quantificação de MDEA

(a) Distribuição dos resíduos do modelo ternário por pesagem para quantificação de MEA

(b) Distribuição dos resíduos do modelo ternário por pesagem para quantificação de DEA

(c) Distribuição dos resíduos do modelo ternário por pesagem para quantificação de MDEA

FIGURA 65 – Histogramas de distribuição dos resíduos nos modelos de calibração binários e ternários por pesagem para quantificação de MEA, DEA e MDEA

5.4.3. Resultados da validação externa dos modelos de calibração que quantificam a porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por soluções de MEA e DEA

Para a validação dos modelos 1 e 2 foram preparadas duas soluções aquosas de aminas: (1) solução de MEA com concentração de 30,51 % (m/m); (2) solução de DEA com concentração de 30,60 % (m/m), quantificadas pelos seus respectivos modelos de calibração, previamente validados.

Essas soluções foram submetidas à reação com o CO_{2(g)} em dois diferentes tempos de síntese: (a) 2,5 e 6,0 minutos de reação com solução de MEA; (b) 4 e 15 minutos de reação com solução de DEA.

Na sequência procedeu-se às quantificações por RMN de ¹H e os valores quantitativos obtidos foram considerados como referência no processo de validação externa, estando apresentados na TAB. 39.

TABELA 39 – Quantificação das amostras de validação externa por RMN de ¹H

Amostra	CO ₂ absorvido (% em massa)	Amostra	CO ₂ absorvido (% em massa)
Solução de MEA borbulhada por 2,5 min	1,41 ± 0,19	Solução de DEA borbulhada por 4 min	1,15 ± 0,11
Solução de MEA borbulhada por 6,0 min	4,59 ± 0,13	Solução de DEA borbulhada por 15 min	4,09 ± 0,05

No caso de os resultados quantitativos das amostras de validação serem comparados com aqueles das amostras que compuseram as curvas analíticas, apresentados na TAB. 27, verificar-se-á que, principalmente na solução de DEA, a quantidade de CO₂ absorvido não foi proporcional ao tempo de reação. No geral, as amostras de validação absorveram maior quantidade de CO₂ devido a uma intermitência ocorrida na vazão do CO_{2(g)}, influenciando diretamente na quantidade do gás que efetivamente entrou em contato com a solução de amina durante as reações. No entanto, essa deficiência no processo não prejudicou a construção das curvas analíticas e a validação dos modelos, pois a quantidade de produto formado e quantificado foi proporcional à quantidade de CO₂ que reagiu.

As amostras sintéticas de carbamato de MEA e DEA foram analisadas por IV na temperatura de 25 °C e quantificados com seus respectivos modelos de calibração, 1 e 2. Para cada amostra foram adquiridos 15 espectros de IV.

A partir das quantificações foi possível calcular os parâmetros de validação: exatidão, expressa como RMSEP, precisão e linearidade. Na TAB. 40. estão apresentados os valores de exatidão e precisão.

TABELA 40 – Resultados da validação dos modelos de calibração 1 e 2 na temperatura de 25 °C

Modelo	Exatidão (%) (RMSEP)	Exatidão do modelo de calibração (%) (RMSEP)*	Precisão
Modelo 1	0,2710	0,0770	0,028
Modelo 2	0,3600	0,0577	0,030

*Exatidão de cada modelo de calibração, apresentados na TAB. 30

Os valores de exatidão obtidos na validação externa para os modelos 1 e 2 foram de, respectivamente, 0,2710 % e 0,3600 %. Mesmo tendo apresentado um valor acima dos valores de RMSEP obtidos nos modelos 1 e 2, que foram de 0,0770 % e 0,0577 %, as exatidões obtidas ficaram abaixo de 0,5000 %, indicando um baixo erro com relação aos valores de referência – TAB. 39.

Considerando o processo de síntese das amostras de carbamatos e sua maior complexidade, as quantificações dessas amostras são mais susceptíveis a erros provenientes desde o processo de síntese até as análises. No entanto, se considerarmos o erro de quantificação admitido em um processo de absorção, que é da ordem de 2 %, a exatidão obtida foi muito inferior, indicando a alta capacidade preditiva dos modelos.

A precisão obtida nas quantificações, em termos de repetibilidade, apresentou resultados de no máximo 0,030, indicando uma baixa dispersão entre a série de medidas.

As amostras sintéticas de carbamatos foram analisadas por IV apenas na temperatura de 25 °C. Essa decisão foi tomada em função do conhecido efeito causado pelo aumento de temperatura na exatidão das medidas, conforme observado nos processos de validação anteriormente apresentados. O mesmo comportamento ocorre no caso da análise e quantificação dos carbamatos.

Uma segunda consideração que justifica a falta de dados quantitativos referentes à robustez diz respeito à coleta de amostras provenientes de um processo de absorção. Mesmo que a temperatura das soluções após a absorção

do $\text{CO}_{2(g)}$ esteja acima daquela na qual a curva de calibração foi construída, é possível manter o controle de temperatura durante a coleta *online* das amostras e da aquisição dos espectros na célula de amostragem do equipamento de IV. Além disso, análises realizadas em temperaturas mais baixas evitam uma possível degradação dos carbamatos.

A linearidade dos modelos 1 e 2 foi comprovada por meio da distribuição dos resíduos nos gráficos de espalhamento (a) e (c) na FIG. 66. Visando a melhor visualização dos dados, as mesmas distribuições foram plotadas nos histogramas de distribuição normal nos gráficos (b) e (d) na FIG. 66.

Por terem apresentado desvios positivos e negativos em torno de zero, com simetrias aceitáveis, foi possível confirmar a linearidade de ambos os modelos.

(a) Distribuição dos resíduos do modelo 1

(b) Histograma de distribuição dos resíduos do modelo 1

(c) Distribuição dos resíduos do modelo 2

(d) Histograma de distribuição dos resíduos do modelo 2

FIGURA 66 – Gráficos da distribuição dos resíduos nos modelos validados referentes à quantificação da porcentagem de $\text{CO}_2(\text{g})$ absorvido por solução de MEA (a) e (b) e DEA (c) e (d)

5.4.4. Resultados do processo de absorção de CO_{2(g)} por soluções aquosas de MEA e DEA em escala semipiloto

Nessa seção estão apresentados os resultados quantitativos provenientes da absorção química de CO_{2(g)} por soluções de MEA e DEA no processo em escala semipiloto realizado no Laboratório LSTM.

Para cada amina foram preparados 25 litros de solução aquosa com concentração inicial de 27,39 % de MEA e 31,82 % de DEA. Essas soluções foram submetidas à absorção química com o gás CO₂ em uma coluna de vidro segundo as condições de processo apresentadas na TAB. 13 – Materiais e Métodos.

Os parâmetros controlados e medidos na entrada do processo foram: vazões de líquido e gás e controle de temperatura realizado por termopares localizados tanto na entrada como na saída do processo.

As condições de entrada estabelecidas nos processos experimentais (temperaturas, vazões, concentração de CO_{2(g)}) foram exatamente as mesmas usadas nas simulações, incluindo a concentração inicial exata das soluções absorvedoras.

Durante o processo foi realizado um monitoramento *online* da quantidade de CO₂ na fase gás na entrada e na saída da coluna, possibilitando a comparação com os resultados fornecidos pelo simulador.

As amostras de carbamatos foram coletadas no fundo da coluna em tempos preestabelecidos, sendo posteriormente quantificadas pelos modelos 1 e 2 validados.

Os resultados experimentais obtidos estão apresentados nas TAB. 41 e 42, conjuntamente com os resultados obtidos pelas simulações de cada um dos processos no *software* Aspen Plus.

TABELA 41 – Comparação quantitativa experimental e por simulação da porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por solução aquosa de MEA no processo de absorção química em escala semipiloto

Gás CO₂ absorvido por solução aquosa de MEA no processo de absorção		
Parâmetros	Resultados da simulação no Aspen Plus	Resultados da quantificação (experimental)
Temperatura da solução líquida de MEA na saída da coluna	34,2 °C	31,9 °C
Temperatura do gás na saída do processo	31,1 °C	27,0 °C
Concentração de MEA residual na solução na saída do processo (% em massa)	23,94 %	24,56 %
% de CO ₂ na corrente gasosa na saída da coluna	3,06 %	2,30 %
% de CO₂ absorvido pela solução de MEA	1,18 %	1,02 %

TABELA 42 – Comparação quantitativa experimental e por simulação da porcentagem de CO_{2(g)} absorvido por solução aquosa de DEA no processo de absorção química em escala semipiloto

Gás CO₂ absorvido por solução aquosa de DEA no processo de absorção		
Parâmetros	Resultados da simulação no Aspen Plus	Resultados da quantificação (experimental)
Temperatura da solução líquida de DEA na saída da coluna	32,7 °C	30,1 °C
Temperatura do gás na saída do processo	31,8 °C	27,5 °C
Concentração de DEA residual na solução na saída do processo (% em massa)	26,89 %	27,14 %
% de CO ₂ na corrente gasosa na saída da coluna	5,33 %	6,10 %
% de CO₂ absorvido pela solução de DEA	1,00 %	0,98 %

A única diferença entre os processos experimentais e os simulados foi quanto ao tipo de recheio usado na coluna, tratando-se de anéis de Raschig de vidro. No simulador, optou-se por anéis de cerâmica devido à indisponibilidade daquele efetivamente usado nos processos. No entanto, essa diferença de seleção dos recheios não interferiu negativamente nos processos de absorção, dada a proximidade dos valores quantificados pelos modelos e aqueles calculados pelas simulações.

A coleta das amostras de carbamato de MEA e DEA foi iniciada a partir de 5 minutos após o início do processo de absorção, sendo posteriormente realizada a cada três minutos. As amostras foram analisadas por IV e quantificadas por seus respectivos modelos de calibração.

Na FIG. 67 tem-se a representação gráfica quantitativa da evolução dos processos de absorção do gás e cada ponto corresponde a média de 15 medidas.

Observa-se que os processos atingiram sua estabilidade logo após a coleta da primeira amostra, em aproximadamente 5 minutos, sendo os valores médios das primeiras amostras muito próximos aos das amostras coletadas no final do processo.

O resultado de absorção simulado no Aspen foi de 1,18 % de CO_2 absorvido pela solução de MEA, enquanto que o resultado fornecido pelo modelo 1 foi de 1,02 %. Ressalta-se que este o valor é uma média de todos os pontos apresentados na FIG. 67. No processo semipiloto com solução de DEA foi absorvido 0,98 % de $\text{CO}_{2(g)}$, que, similarmente aos resultados das amostras de MEA é um valor médio quantificado pelo modelo 2, enquanto que a simulação forneceu um resultado de 1,00 % de absorção.

A porcentagem de amina residual experimental, TAB. 41 e 42, foi calculada teoricamente considerando o valor da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ quantificado pelos modelos e a estequiometria da reação.

FIGURA 67 – Quantificação por espectroscopia no IV da porcentagem de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido por soluções aquosas de MEA e DEA nos processos de absorção em coluna de vidro e escala semipiloto

A absorção de $\text{CO}_{2(g)}$ em solução de MEA é um processo já bem estabelecido e os resultados quantitativos provenientes dos cálculos teóricos nas simulações, envolvendo as constantes cinéticas e os dados de equilíbrio, podem ser adotados como uma referência. O mesmo ocorre em simulações envolvendo soluções de DEA.

Dessa forma, afirma-se que os modelos 1 e 2 apresentaram alta capacidade preditiva e alta exatidão com relação à quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido pelas soluções, quando comparados com os resultados simulados.

6. CONCLUSÕES

Devido à necessidade de determinação da eficiência dos processos de absorção química do gás CO_2 , empregando soluções de aminas como absorvedores, o presente trabalho propôs a construção de curvas analíticas por espectroscopia no IV, cuja finalidade é a quantificação de soluções aquosas de MEA, DEA e MDEA, soluções aquosas compostas pela mistura dessas aminas e do $\text{CO}_{2(g)}$ absorvido na fase líquida.

O emprego da espectroscopia no IV nessas análises mostrou-se muito adequado e recomendado. As principais vantagens são a facilidade de amostragem de amostras líquidas, a não necessidade de tratamentos prévios nas amostras e a resposta quantitativa imediata, a partir de uma curva analítica específica para cada composto.

Durante o estudo das potenciais técnicas analíticas que pudessem ser empregadas como referência na quantificação de amostras-padrão, constituintes das curvas de calibração por IV, verificou-se que, dado às dificuldades de análise encontradas para cada tipo de amostra, não foi possível o uso de apenas uma única técnica.

A quantificação de amostras aquosas de aminas puras pode ser realizada com êxito por titulação potenciométrica, atentando-se apenas a alguns detalhes da metodologia analítica. No caso do uso do ácido clorídrico com maior concentração molar, 0,5 M, é importante que próximo ao ponto de equivalência as sucessivas adições do titulante ocorram em intervalos de tempo suficientes para que a reação atinja o equilíbrio e a amostra apresente um valor de pH estável, sendo esse tempo a partir de 10 segundos.

Uma segunda opção é o emprego do $\text{HCl}_{(aq.)}$ com concentração molar mais baixa, de 0,1 M, podendo, dessa forma, as adições serem realizadas a cada cinco segundos.

Por se tratar de uma técnica de detecção e quantificação de compostos cuja concentração é inferior a $\mu\text{g mL}^{-1}$, o uso da HPLC-MS/MS não é

recomendado como técnica de referência na quantificação de amostras de misturas de aminas, devido à necessidade do emprego de um alto fator de diluição, somando-se à possível ocorrência do efeito de memória entre as sucessivas análises, acarretando altos erros nos resultados finais.

O uso da GC-FID como técnica de referência na quantificação das aminas em misturas é recomendado. Os resultados obtidos, quando comparados aos fornecidos por HPLC-MS/MS, apresentaram erros mais baixos, sendo atribuídos ao menor fator de diluição e ao fato de a diluição ter sido realizada por gravimetria. No entanto, na comparação desses resultados com os obtidos por pesagem, verificou-se um desvio mais elevado, sendo mais pronunciado na quantificação de amostras com concentração acima de 30% (m/m) e em amostras compostas por apenas uma amina. Sugere-se um estudo mais detalhado do método cromatográfico, principalmente com relação à coluna cromatográfica usada na separação dos compostos.

A pesagem como técnica de referência para a quantificação de amostras de aminas puras e misturas pode ser empregada com confiança, desde que os devidos cuidados analíticos sejam considerados e as aminas apresentem pureza acima de 95%. No caso de a pureza ser inferior, a pesagem fornecerá resultados muito distantes do real, sendo o emprego da titulação mais apropriado, pois quantifica especificamente o teor do composto de interesse.

O emprego e a adequabilidade da RMN de ^1H em análises qualitativas e quantitativas de carbamatos de MEA e DEA foram confirmados nesse trabalho, principalmente pela facilidade de análise. As amostras são analisadas da forma como são obtidas, sem qualquer tipo de manipulação prévia, evitando a hidrólise dos carbamatos. Ressalta-se, também, a grande vantagem da não necessidade de curva analítica para quantificação, somando-se aos baixos erros de previsão.

A obtenção do bom ajuste dos dados e da alta capacidade preditiva das curvas analíticas por IV são extremamente dependentes da qualidade dos dados quantitativos usados como referência. Qualquer inconsistência implica diretamente no aumento dos erros e na diminuição da capacidade de predição. Assim, a escolha adequada da técnica de referência e a metodologia usada na quantificação de padrões analíticos são fatores de extrema importância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEOSUN, A.; ABU-ZAHRA, M. R. R. Evaluation of amine-blend solvent systems for CO₂ post-combustion capture applications. **Energy Procedia**, v. 37, p. 211-218, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for determination of diethanolamine, triethanolamine, n-methyldiethanolamine and n-ethyldiethanolamine in water by single reaction monitoring liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)**. United States, 2009. (ASTM D7599-09e2).

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standards practices for infrared, multivariate, quantitative analysis**. Pennsylvania, USA, 2000 (E1655-05).

ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro vibracional no infravermelho próximo dos polímeros poliestireno, poli(metacrilato de metila) e policarbonato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

ARDREY, R. E. **Liquid chromatography– mass spectrometry: an introduction**. England: John Wiley & Sons, 2003.

ASPEN PLUS ONE, versão 8.7. **Process optimization software for engineering, manufacturing, and supply chain**. 2015. Burlington, USA: Aspen Technology.
1 CD-ROM.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D.W.; BISIO, A. **Gas treating with chemical solvents**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008.

BÖTTINGER, W.; MAIWALD, M.; HASSE, H. Online NMR spectroscopic study of species distribution in MEA-H₂O-CO₂ and DEA-H₂O-CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 263, p. 131-143, 2008.

BOUGIE, F.; ILIUTA, M. C. Analysis of regeneration of sterically hindered alkanolamines aqueous solutions with and without activator. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4746-4750, 2010.

BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1004-1011, 2004.

CAMPO, P.; SUIDAN, M. T.; CHAI, Y.; DAVIS, J. A liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry study of ethanolamines in high salinity industrial wastewaters. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1110-1115, 2010.

CANN, N. M.; PHAN, D.; WANG, X.; CONWAY, W.; BURNS, R.; ATALLA, M.; PUXTY, G.; MAEDER, M. Kinetics and mechanism of carbamate from CO₂ (aq), carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 17, p. 5022-5029, 2009.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the America Chemical Society**, v. 90, n. 24, p. 6795-6803, 1968.

CHANG, Y. Potentiometric titration of free amine and amine carbonate in carbonated monoethanolamine solutions. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1095-1097, 1958.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CIFTJA, A. F.; HARTONO, A.; SVENDSEN, H. F. Carbamate stability measurements in amine/CO₂/water systems with nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. **Energy Procedia**, v. 63, p. 633-639, 2014.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. 2nd ed. São Paulo: Edgard Bücher, 1985.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CO₂ NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS, 28 e 29 de abril, 2015, Rio de Janeiro.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Inventário de Emissão de CO₂ por Queima de Combustíveis no Estado de São Paulo no Período entre 1990 a 2008: Abordagem Setorial (Botton-Up)**. São Paulo, 2011.

Disponível em: < <http://www.cntdespoluir.org.br/Documents/PDFs/setorial.pdf>>. Acesso em 22 de outubro de 2014.

CONWAY, W.; WANG, X.; FERNANDES, D.; BURNS, R.; LAWRENCE, G.; PUXTY, G.; MAEDER, M. Comprehensive kinetic and thermodynamic study of the reactions of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ and HCO_3 with monoethanolamine (MEA) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 115, n. 50, p. 14340-14349, 2011.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures**. Designs, models, and the analysis of mixtures data. 2 ed. United States: John Wiley & Sons, 1990.

CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; CALLEGARI, J. L.; LOPES, N. P. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray”: processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 287-292, 2006.

DANCKWERTS, P.V.; MCNEIL, K.M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 45, n. 2, p. 32-34, 1967.

DANCKWERTS, P. V. The reaction of CO_2 with ethanolamines. *Chemical Engineering Science*, v. 34, n. 4, p. 443-446, 1979.

DAY, R. A. JR; UNDERWOOD, A. L. **Quantitative analysis**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1967.

STAT-EASE. **Designer-expert: Software for response surface methodology and mixtures experiments**. Versão 4.0. Minneapolis, USA: 1993. (User's Guide).

DEY, A.; AROONWILAS, A. **Carbon dioxide absorption characteristics of blended monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol**. IEEE, University of Regina, Faculty of Engineering. Regina, Saskatchewan, Canadá: 2006. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4057349&tag=1>. Acesso em 12 de novembro de 2013.

DIAS, Y. G. **Espectroscopia NIR e calibração multivariada aplicadas ao controle de qualidade de gases combustíveis naturais e derivados do petróleo**. 2011. 125 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

EIMER, D. A. **Gas treating: absorption theory and practice**. Chichester: John Wiley & Sons, 2014.

EINBU, A.; CIFTJA, A. F.; GRIMSTVEDT, A.; ZAKERI, A. Online analysis of amine concentration and CO₂ loading in MEA solutions by ATR-FTIR spectroscopy. **Energy Procedia**, v. 23, p. 55-63, 2012.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. v. 1. São Paulo: Edgard Bücher, 1972.

FAN, G.; WEE, A. G. H.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. NMR studies of amine species in MEA-CO₂-H₂O system: modification of the model of vapor-liquid equilibrium (VLE). **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 48, p. 2717-2720, 2009.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria**. Conceitos, métodos e aplicações. Campinas: Unicamp, 2015.

FLE QUÉRÉ, C., MORIARTY, R., ANDREW, R.M., PETERS, G.P., CIAIS, P., FRIEDLINGSTEIN, P., JONES, S.D., SITCH, S., TANS, P., ARNETH, A., BODEN, T.A., BOPP, L., BOZEC, Y., CANADELL, J.G., CHEVALLIER, F., COSCA, C.E., HARRIS, I., HOPPEMA, M., HOUGHTON, R.A., HOUSE, J.I., JAIN, A.K., JOHANNESSEN, T., KATO, E., KEELING, R.F., KITIDIS, V., KLEIN GOLDEWIJK, K., KOVEN, C., LANDA, C., LANDSCHÜTZER, P., LENTON, A., LIMA, I.D., MARLAND, G.H., MATHIS, J.T., METZL, N., NOJIRI, Y., OLSEN, A., ONO, T., PETERS, W., PFEIL, B., POULTER, B., RAUPACH, M.R., REGNIER, P., RÖDENBECK, C., SAITO, S., SAILSBURY, J.E., SCHUSTER, U., SCHWINGER, J., SÉFÉRIAN, R., SEGSCHEIDER, J., STEINHOFF, T., STOCKER, B.D., SUTTON, A.J., TAKAHASHI, T., TILBROOK, B., VAN DER WERF, G.R., VIOVY, N., WANG, Y.P., WANNINKHOF, R., WILTSHIRE, A., ZENG, N. Global Carbon Budget 2014. **Earth System Science Data**, v. 7, p. 521-610, 2014. Disponível em: <<http://www.earth-syst-sci-data-discuss.net/7/521/2014/essdd-7-521-2014.html>> Acesso em: 21 fevereiro de 2015. DOI: 10.5194/essdd-7-521-2014.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Guideline for industry: text on validation of analytical procedures. ICH – Q2A**. Rockville, USA, 1995.

Disponível em

<<http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/ucm073381.pdf>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2014.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Guideline for industry: Q2B Validation of analytical procedures: methodology**. Rockville, USA, 1996. Disponível em: <http://www.fda.gov/downloads/drugs/guidancecomplianceregulatoryinformation/guidances/ucm073384.pdf>> Acesso em 15 de fevereiro de 2014.

GLASSCOCK, D. A.; CRITCHFIELD, J. E.; ROCHELLE, G. T. CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 11, p. 2829-2845, 1991.

HOFF, K. A. **Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in a membrane contactor**. 2003. 210 p. Thesis (Doctorate in Chemical Engineering) – Norwegian University of Science and Technology, Norwegian.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass spectrometry**. Principles and applications. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

IDEM, R.; WILSON, M.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 2414-2420, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008. Revisão 2. Rio de Janeiro. 2007. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf> Acesso em 2 de julho de 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2007: Synthesis Report. An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Valencia, Spain, 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf> Acesso em: 02 fevereiro 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland, 2014. 151 p. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf>. Acesso em 03 de outubro de 2015.

JACKSON, P.; FISHER, K. J.; ATTALLA, M. I. Tandem mass spectrometry measurement of the collision products of carbamate anions derived from CO₂ capture sorbents: paving the way for accurate quantitation. ***Journal of the American Society for Mass Spectrometry***, v. 22, p. 1420-1431, 2011.

JACKSON, P.; ROBINSON, K.; PUXTY, G.; ATTALLA, M. In situ fourier transform-infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. ***Energy Procedia***, v. 1, p. 985-994, 2009.

JAKOBSEN, J. P.; KRANE, J.; SVEDSEN, H. F. Liquid-phase composition determination in CO₂-H₂O-alkanolamine systems: a NMR study. ***Industrial & Engineering Chemical Research***, v. 44, p. 9894-9903, 2005.

KHAN, F. M.; MAHMUD, T. ***Modelling of gas absorbents for carbon dioxide capture applications***. University of Leeds. School of Process, Environmental and Materials Engineering, England, s.d. Disponível em: <<http://www.engineering.leeds.ac.uk/e-engineering/documents/FaisalKhan.pdf> >. Acesso em 10 de janeiro de 2015.

KOHL, A.; NIELSEN, R. ***Gas Purification***. 5. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

LEBRE, D. T. ***Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência***. 2000. 140 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

LEPAUMIER, H.; DOMINIQUE PICQ, D.; CARRETTE, L.P. New amines for CO₂ capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO₂. ***Industrial & Engineering Chemical Research***, v. 48, p. 9061-9067, 2009.

LEPAUMIER, H.; SILVA, E. F.; EINBU, A.; GRIMSTVEDT, A.; KNUDSEN, J. N.; ZAHLSSEN, K.; SVENDSEN, H. F. Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. ***Energy Procedia***, v. 4, p. 1652-1659, 2011.

MARTINS- JUNIOR, H. A. ***Estudo de determinação de resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em amostras de soja e água usando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em Tandem com ionização por electrospray (LC-ESI/MS/MS)***. 2005. 112 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

MATSUZAKI, Y.; YAMADA, H.; CHOWDHURY, F. A.; HIGASHII, T.; KAZAMA, S.; ONODA, M. Ab initio study of CO₂ capture mechanisms in monoethanolamine aqueous solution: reaction pathways from carbamate to bicarbonate. **Energy Procedia**, v. 37, p. 400-406, 2013.

MINITAB Statistical Software. User's guide 1: Data, Graphics, and Macros. s.l. 2000 (Release 13 for Windows).

MURADIAN, J. **Espectroscopia no infravermelho**. Universidade de São Paulo, Instituto de Química. São Paulo: 1980. (distribuição interna).

NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. **A user friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002.

NASSER-JUNIOR, R. **Otimização das colunas de absorção da recuperação de acetona na produção de Filter Tow por meio de estudos fenomenológicos e análise estatística**. 2009. 210 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, C. L. **Estudo de esteróis como marcadores químicos em águas destinadas do abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica**. 2012. 189 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de calibração multivariada associados à Espectroscopia Vibracional para análise de misturas diesel-óleos vegetais**. 2006. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília.

OXITENO. Etanolaminas. Boletim Técnico, São Paulo: [agosto de 2000]. Disponível em: <<http://flybit.com.br/trabalhos/produquim/dietanolamina.pdf>>. Acesso em 5 de fevereiro de 2015.

PARK, H.; JUNG, Y.M.; YOU, J.K.; HONG, W.H.; KIM, J-M. Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS: formation of bicarbonate and carbamate. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 6558-6562, 2008.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p.198-219, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PEREIRA, C. F. **Uso da espectroscopia de correlação bidimensional (2d) e construção e avaliação de um espectropolarímetro para a região do infravermelho próximo (NIR)**. 2006. 123 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

PERINU, C.; ARSTAD, B.; JENS, K. J. NMR spectroscopy applied to amine–CO₂–H₂O systems relevant for post-combustion CO₂ capture: A review. **International Journal of Greenhouse Control**, v. 20, p. 230-243, 2014.

RAMACHANDRAN, N.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Kinetics of the absorption of CO₂ into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 2608-2616, 2006.

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**, v. 36, p. 467-4475, 2002.

RIBEIRO, R. N. **Utilização de redes neurais artificiais e tecnologia FT-NIR para predição do número kappa em um processo Kraft de cozimento de madeira em indústria de celulose**. 2007. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Minas Gerais.

RICHNER, G.; PUXTY, G. Assessing the chemical speciation during CO₂ absorption by aqueous amines using in situ FTIR. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 51, p.14317-14324, 2012.

ROBBINS, G. D.; BULLIN, J. A. Analysis of amine solutions by gas chromatography. **Energy Progress**, v. 4, p. 229-232, 1984.

ROBINSON, K.; CLUSKEY, M. C.; ATTALLA, M. I. An ATR-FTIR study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines, part II. **Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 13, p. 2331-2341, 2012.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. R. **Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película**. 2011. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. R. **Estudo do processo de absorção e dessorção de CO₂ na solução aquosa de metildietanolamina e piperazina**. 2015. 213 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SABATINO, L.; SCORDINO, M.; CARUSO, R.; CHIAPPARA, E.; TRAULO, P.; BELLIGNO, A.; GAGLIANO, G. LC/MS/MS detection of short-chain aliphatic amines in glazing agents for fruit coating. **European Food Research and Technology**, v. 235, p. 177-187, 2012.

SILVA, A. L. B. B. **Rotação de moléculas**. São Carlos, s.d. Disponível em <http://www.geocities.ws/andre bathista/rotacao_moleculas.pdf> Acesso em 25 de julho de 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2nd ed. United States: Taylor & Francis Group, 2011.

SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies**. 3. ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2001.

SOUZA, A. G. **Modelagem e simulação do processo de absorção reativa de CO₂ em módulos de membrana**. 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SOUZA, L. M. **Aplicações da espectrometria de massas e da cromatografia e da cromatografia líquida na caracterização estrutural de biomoléculas de baixa massa molecular**. 2008. 161 p. Tese (Doutorado em Bioquímica e Biologia Molecular) – Universidade Federal do Paraná, Paraná.

SUDA, T.; IWAKI, T.; MINURA, T. Facile determination of dissolved species in CO₂-amine-H₂O system by NMR spectroscopy. **Chemistry Letters**, v. 9, p. 777-778, 1996.

SUPAP, T.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; SAIWAN, C. Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO₂ absorption from flue gases: a comparative study of CG-MS, HPLC-RID and CE-DAD analytical techniques and possible optimum combinations. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 2437-2451, 2006.

TEÓFILO, R.F. **Métodos Quimiométricos: uma visão geral**. Conceitos Básicos de Quimiometria. Minas Gerais. 2013. Disponível em:
< <http://www.deq.ufv.br/area/publicacao/26>>. Acesso em 07 de julho de 2014.

VAIDYA, P. D.; KENIG, E. Y. CO₂-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies. **Chemical Engineering & Technology**, v. 30, n. 11, p.1467-1474, 2007.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

VASCONCELOS, F. V. C. **Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal**. 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

VEGA-BUSTILLOS, O.; SASSINE, A.; MARCH, R. **A espectrometria de massas quadrupolar**. São Paulo: Scortecci, 2003.

VERSTEEG, G. F.; VAN DIJCK, L. A. J.; VAN SWAAIJ, W. P. M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview. **Chemical Engineer Community**, v. 144, p. 113-158, 1996.

VOGEL, A. I.; BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

WAGNER, P. T.; LEW, M. Carbon Dioxide Content of Ethanolamine Solutions. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 26, p. 575-576, 1954.

XIE, H. B.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; JOHNSON, J. K. Reaction mechanism of monoethanolamine with CO₂ in aqueous solution from Molecular modeling. ***Journal of Physical Chemical A***, v. 114, p. 1844-11852, 2010.

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and desorption. ***Aerosol and Air Quality Research***, v. 12, p. 745-769, 2012

APÊNDICE 1

APÊNDICE 1: Trabalho apresentado oralmente no 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado no Rio de Janeiro nos dias 28 e 29 de abril de 2015.

EMPREGO DE HPLC-MS/MS COMO TÉCNICA DE REFERÊNCIA PARA A CONSTRUÇÃO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO POR IV DE MISTURAS DE ALCANOLAMINAS

Denise T. Tavares¹, Daniel Lebre², Maria Elena S. Taqueda³, Oscar V. Bustillos¹

Copyright 2015, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado em abril de 2015, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Resumo

As aminas primárias, secundárias e terciárias são normalmente empregadas no processo de absorção química do dióxido de carbono (CO₂). Para que os parâmetros de transferência de massa do processo de absorção possam ser determinados, é necessária a quantificação da concentração das aminas e do CO₂ dissolvido na fase líquida. O presente estudo visa desenvolver um procedimento analítico baseado no emprego combinado das técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV) e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas Tandem (HPLC-MS/MS) para a obtenção de curvas de calibração usadas na quantificação de misturas de aminas empregadas no processo de absorção do CO₂.

Abstract

Primary, secondary and tertiary amines are usually used in the chemical absorption process of carbon dioxide (CO₂). In order to determine the parameters of mass transference of the absorption process is required the quantification of amines concentration and the CO₂ dissolved in the liquid phase. The present study aims to develop an analytical procedure based on the combined use of infrared spectroscopy (IR) and high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) techniques to obtain calibration curves used in the quantification of amines mixtures in the absorption process of CO₂.

1. Introdução

Devido às taxas crescentes de emissão do CO₂, principal poluente agravador do efeito estufa, e proveniente principalmente de fontes antropogênicas, algumas tecnologias para a captura do gás têm sido desenvolvidas e aprimoradas. Tais tecnologias consistem na remoção do CO₂ através da absorção química com o emprego de soluções aquosas de alcanolaminas que, posteriormente são regeneradas (dessorção) e retornam ao processo de absorção. As aminas mais comumente empregadas nesse processo são a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), pois apresentam afinidade por gases ácidos e uma alta taxa de reação. Embora a absorção química com o emprego de aminas seja, atualmente, a tecnologia mais viável para a captura do CO₂, com grande potencial para ser empregada futuramente (CIFTJA, et. al, 2014), o processo de dessorção requer muita energia, o que acarreta alto custo de processo (ADEOSUN, 2013). Assim, o uso de aminas terciárias tem sido proposto, como por exemplo, a metildietanolamina (MDEA), que promove menor demanda energética na dessorção. Sua combinação com as propriedades de absorção das aminas primárias e secundárias produz absorventes com excelentes características de absorção e diminuição da demanda térmica (FLORES, 2011).

O presente trabalho tem como objetivo quantificar soluções aquosas de aminas individuais (MEA, DEA e MDEA) e misturas das soluções aquosas de aminas por Espectroscopia no Infravermelho (IV), com o emprego de curvas de calibração prévias. As curvas de calibração por IV das soluções aquosas de aminas puras foram facilmente obtidas pela preparação gravimétrica dos padrões analíticos, com posterior determinação de suas concentrações por potenciometria, empregada como técnica de referência. A análise por IV dessas soluções também é de simples obtenção, e os espectros são facilmente interpretáveis, visto que se trata de soluções de compostos puros, e o grupo funcional –NH apresenta bandas de absorção bem definidas e características na região do infravermelho.

No estudo da determinação do teor de cada amina presente em uma mistura, verificou-se que, por não apresentar seletividade a esses compostos, a potenciometria não pôde ser empregada, uma vez que

detecta apenas a basicidade total da solução, sendo inviável seu uso como técnica de referência. Os espectros de IV das misturas de aminas são de difícil interpretação, pois ocorre interferência espectral das bandas de absorção dos diferentes tipos de aminas (primária, secundária e terciária), acarretando incertezas na quantificação. Dessa forma, a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas Tandem (HPLC-MS/MS) foi utilizada como técnica de referência, pois é uma técnica mais seletiva quando comparada à espectroscopia no IV.

2. Metodologia Analítica

As amostras-padrão de amina/água foram preparadas gravimetricamente em uma faixa de concentrações entre 3 e 50% (m/m) e as concentrações exatas foram obtidas por titulação potenciométrica com ácido clorídrico 0,5 M. Para a MEA e DEA foram preparados 9 padrões com concentrações distintas e para a MDEA, 8 amostras-padrão. Após a determinação da concentração das amostras-padrão de cada tipo de amina, as mesmas foram analisadas por IV.

No caso das misturas de aminas, foram preparados 15 padrões de misturas por gravimetria, com base em um planejamento experimental para misturas. Após a pesagem, procedeu-se à homogeneização das amostras com posterior injeção diretamente no espectrômetro de IV, com a obtenção de, no mínimo, 10 espectros por mistura.

Previamente à quantificação das misturas de aminas por HPLC-MS/MS, foram construídas as curvas analíticas da MEA, DEA e MDEA por HPLC-MS/MS. Tal procedimento foi realizado a partir da diluição volumétrica de 6 concentrações-padrão iniciais, escolhidas aleatoriamente, daquelas empregadas na obtenção das curvas por espectroscopia no IV das soluções de aminas puras. Os padrões analíticos foram diluídos em água Milli-Q na faixa de concentrações entre 0,1 – 1,5 ppm. O equipamento foi operado no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) com ionização por eletrospray no modo positivo, com indicação dos íons precursores e fragmentos nos quadrupolos 1 (Q_1) e 3 (Q_3), respectivamente. No caso da MEA, foi monitorado o pico do íon molecular com razão massa/carga de 62 Da. Para a DEA, monitorou-se a fragmentação de 106,1>88 e para a MDEA de 120,1>58,1. A coluna analítica empregada na separação dos compostos foi a Phenomenex, Luna 3 μ HILIC 200A, 50 x 3,00 mm.

O mesmo procedimento de diluição foi empregado nos padrões de misturas, que, posteriormente, foram analisados e quantificados por HPLC-MS/MS. Os valores quantitativos obtidos para cada amina presente nas misturas foram usados como valores-referência na construção da curva de calibração de misturas por IV, conforme apresentados nos Resultados e Discussão.

3. Resultados e Discussão

Para as soluções-padrão de aminas puras, foram coletados, no mínimo, 10 espectros de IV. Desse conjunto, foram selecionados 3 espectros para compor o conjunto de calibração (amostras *Training*) e mais 1 espectro para compor o conjunto de validação interna do modelo (amostras *Test*). A partir dos espectros e dos dados quantitativos foram construídas as curvas analíticas por espectroscopia no IV empregando-se o algoritmo NIPALS pelo método de calibração multivariada PLS (*Partial Least Squares*).

Para cada curva analítica foram obtidos os parâmetros estatísticos: erro quadrático médio de calibração (RMSEC); erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV); erro quadrático médio de predição (RMSEP) e coeficiente de determinação da regressão (R^2).

Figura 1. Curvas de calibração e espectros de IV das soluções aquosas de aminas: (A) curva analítica da MEA; (B) curva analítica da DEA, (C) curva analítica da MDEA; (A1) espectro de IV da MEA, (B1) espectro de IV da DEA, (C1) espectro de IV da MDEA

As regiões do número de onda compreendidas para cada curva analítica foram: 1640-850 cm^{-1} para a MEA, 1640-800 cm^{-1} para a DEA e 1110-930 cm^{-1} para a MDEA. Os tratamentos espectrais empregados foram a correção da linha de base e alisamento de 5 pontos para a MEA e DEA, e 7 pontos para os espectros da MDEA, com dados centrados na média. O número de fatores empregados para cada curva analítica foi determinado considerando o menor valor de PRESS, onde a maior variabilidade dos dados (>99%) foi explicada no primeiro fator.

A curva analítica das misturas foi obtida a partir da seleção de 42 espectros que compuseram o conjunto de amostras *training* e 14 espectros de amostras *test*. A faixa do número de onda considerada foi de 800-1600 cm^{-1} , com correção da linha de base em 1633 cm^{-1} e alisamento de 7 pontos. Para cada conjunto, foi atribuído o valor da concentração de cada amina presente nas misturas, determinados previamente por HPLC-MS/MS.

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas analíticas por IV para cada amina e os espectros referentes às amostras-padrão de MEA, DEA e MDEA, respectivamente. Cada espectro refere-se a uma concentração-padrão, de 5% a 50% para a MEA e DEA, e de 3% a 40% para a MDEA. Seguem, na Tabela 1, os valores dos parâmetros estatísticos obtidos em cada modelo de calibração.

Tabela 1: Parâmetros estatísticos das curvas de calibração

Parâmetro	Solução aquosa de MEA pura	Solução aquosa de DEA pura	Solução aquosa de MDEA pura	MEA na mistura	DEA na mistura	MDEA na mistura
RMSEC (%)	0,0686	0,0729	0,0610	1,7100	1,2800	2,400
RMSECV (%)	0,0878	0,0991	0,0747	2,0100	1,5300	2,9200
RMSEP (%)	0,0692	0,1110	0,0949	1,7100	1,2700	2,9500
R^2	0,99998	0,99998	0,99997	0,99441	0,99641	0,98787
Número de fatores	4	4	3	5	5	5

Comparando-se os parâmetros estatísticos das aminas nas misturas aos das aminas individuais, verifica-se um aumento nos valores de cada parâmetro, uma vez que o procedimento de preparação das misturas envolve um número maior de passos e, em cada passo tem-se uma componente do erro gerando um erro acumulado maior. Quando os valores quantitativos de cada tipo de amina nas misturas obtidos por HPLC-MS/MS foram comparados aos dados de pesagem das misturas, verificou-se um erro relativamente elevado, atribuído, principalmente, ao alto fator de diluição das amostras. Dessa forma, a técnica de análise por HPLC-MS/MS vem sendo aprimorada para que a curva de calibração apresente o menor erro possível na quantificação de amostras desconhecidas. Em paralelo às análises por HPLC-MS/MS, estão sendo realizados testes analíticos quantitativos por cromatografia à gás com detector por ionização de chama (CG-FID), que apresenta sensibilidade e seletividade aos compostos em questão, além de requerer um fator de diluição menor das amostras quando comparado ao HPLC-MS/MS e, portanto, espera-se um erro menor na quantificação das misturas.

4. Conclusões

A espectroscopia no IV é uma técnica muito empregada para quantificação de misturas de aminas usadas em processos de absorção de CO₂. Devido à absorção da radiação IV em números de onda próximos, ocorre sobreposição espectral das bandas de absorção. Dessa forma, faz-se necessário o uso de uma técnica de referência que forneça dados quantitativos exatos para que as curvas analíticas possam ser obtidas por IV. A HPLC-MS/MS é uma técnica que apresenta alta seletividade aos compostos em estudo (MEA, DEA e MDEA) e que forneceu resultados condizentes quando comparados com os dados gravimétricos obtidos pela pesagem das misturas. Verifica-se, também, através de testes preliminares, que a CG-FID é uma técnica adequada para a quantificação dos compostos.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Espectrometria de Massas Aplicada – CEMSA por todo o apoio técnico nas análises por HPLC-MS/MS. Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela disponibilidade e toda a infra-estrutura de equipamentos laboratoriais.

8. Referências

- ADEOSUN, A.; ABU-ZAHRA, M.R.M. Evaluation of amine-blend solvent systems for CO₂ post-combustion capture applications. *Energy Procedia*, v. 37, p. 211-218, 2013.
- CIFTJA, A. F.; HARTONO, A.; SVENDSEN, H. F. Carbamate stability measurements in amine/CO₂/water systems with nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *Energy Procedia*, v. 63, p. 633-639, 2014.
- FLORES, H.A.R. Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película. 2011. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

APÊNDICE 2

APÊNDICE 2: Trabalho apresentado em pôster na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia – SP nos dias 25 a 28 de maio de 2015.

Análise de carbamatos por RMN de ^1H provenientes da absorção de CO_2 por alcanolaminas

Denise T. Tavares* (PG)¹, Rosamaria W. C. Li (PQ)^{2,3}, Jonas Gruber (PQ)², Oscar V. Bustillos (PQ)¹

*denise.tavares@usp.br

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo

²Instituto de Química – Universidade de São Paulo

³Centro Universitário Estácio Uniradial, Campus Vila dos Remédios, São Paulo

Palavras Chave: absorção, captura de CO_2 , aminas, RMN, infravermelho, carbamato

Introdução

Visando minimizar as taxas de emissão de CO_2 , tecnologias para sua captura vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas. Baseiam-se na absorção do gás por reação química com soluções aquosas de alcanolaminas, dentre outras. As aminas mais comumente empregadas são a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Como produto da reação tem-se o carbamato e a amina "residual", uma vez que o equilíbrio é atingido, de acordo com a reação (1).

MEA: $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ e $\text{R}_2 = \text{H}$

DEA: R_1 e $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

O presente trabalho tem como objetivo quantificar por RMN o carbamato formado e a amina residual de soluções aquosas de MEA e DEA após a reação com o CO_2 . Dentre as diversas técnicas testadas para a quantificação desses compostos, concluiu-se que a RMN de ^1H é a mais adequada, pois não requer nenhum tratamento prévio na amostra, sendo os carbamatos compostos instáveis e que hidrolisam facilmente, além de não ser necessária a obtenção de uma curva de calibração. O teor de cada componente presente é determinado considerando as áreas dos sinais, que são diretamente proporcionais ao número de núcleos que contribuem para a sua geração.

Resultados e Discussão

As soluções aquosas de MEA e DEA com concentração de 30% (m/m) reagiram com CO_2 99% por borbulhamento do gás com diferentes tempos de reação. Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos sem o uso de referência interna, acumulando 128 scans em um espectrômetro Gemini Varian de 200 MHz.

Na Figura 1 estão apresentados apenas os espectros das soluções de MEA, como ilustração, antes e após a reação em diferentes tempos. Verifica-se que, para a MEA inicial, antes da reação, aparecem dois tripletos e, com o aumento dos tempos de reação é observado o aparecimento de outros dois tripletos centrais atribuídos à formação

de carbamato, cuja intensidade tende a aumentar quanto maior o tempo de reação.

Figura 1. Espectros de RMN de ^1H para a solução de MEA antes e após reação com CO_2 .

Simultaneamente, verifica-se o consumo da amina com a conseqüente diminuição da intensidade de seus picos, compatíveis com os resultados apresentados na literatura¹. O mesmo comportamento foi observado para a solução de DEA. A quantificação dos compostos foi realizada pela integração dos sinais e suas proporções, relacionando-os com a concentração inicial de amina. Houve a formação de 42% de carbamato de MEA com 45 minutos de reação e 20% de carbamato de DEA, nas mesmas condições.

Conclusões

Carbamatos são compostos que apresentam instabilidade e hidrolisam facilmente, dificultando sua determinação tanto qualitativa quanto quantitativa. A RMN de ^1H é uma técnica muito apropriada para a quantificação desses compostos, principalmente pelo fato de não haver a necessidade de qualquer tipo de manuseio/preparação prévia da amostra após sair do processo de absorção de CO_2 .

Agradecimentos

CAPES PROEX

¹ Rotinger, W.; Meivald, M.; Hasse, H. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 263, 131-143.