Espectroscopia Raman e simulação computacional do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIMBr) com SO_2

Rômulo A. Ando (PG), Leonardo J. A. de Siqueira (PQ), Fernanda C. Bazito (PQ), Roberto M. Torresi (PQ), Mauro C. C. Ribeiro (PQ) e Paulo S. Santos* (PQ). pssantos@quim.iq.usp.br

Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000, São Paulo – SP.

Palavras Chave: líquido iônico, SO_2, Raman, dinâmica molecular.

Introdução

Devido à crescente preocupação sobre a emissão de gases poluentes como o CO_2 e o SO_2, provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis, tem-se intensificado o estudo de maneiras mais eficientes para a captação e remoção destes gases[1]. A utilização de líquidos iônicos está entre as alternativas mais promissoras[2] devido à grande absorção aliada à baixíssima pressão de vapor e alta estabilidade química e térmica[3]. A bem conhecida química de interação entre haletos[4] e SO_2 nos motivou à escolha do brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio (t_f = 70ºC) que na presença de SO_2 torna-se imediatamente "líquido". Com o objetivo de entender as interações entre SO_2 e o BMIMBr, foram obtidos os espectros Raman do líquido iônico puro, bem como do líquido na presença de SO_2. Adicionalmente, foram realizadas simulações de dinâmica molecular para os dois sistemas a 400 K, com o intuito de comparar as distâncias intermoleculares.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros FT-Raman do BMIMBr líquido puro e da solução de BMIMBr-SO_2.

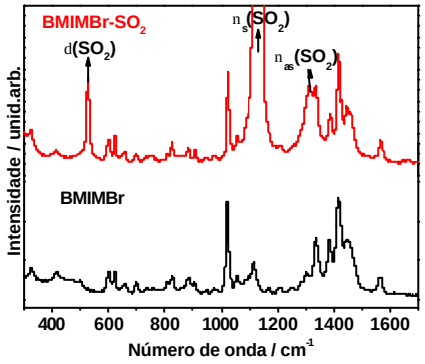

Figura 1. Espectros FT-Raman do BMIMBr líquido puro e da solução de BMIMBr-SO_2. Obs: O espectro da solução foi expandido devido à grande intensidade da banda em 1140 cm^{-1}.

A não ser pelas bandas atribuídas aos modos vibracionais do SO_2, deformação angular, estiramento simétrico e assimétrico em ca. 527, 1140 e 1314 cm^{-1}, respectivamente, o espectro do cátion (BMIM) permanece praticamente inalterado nos dois casos, o que sugere que o SO_2 interage apenas com o ânion Br^-. A razão molar determinada de SO_2/BMIMBr foi de 4/1, dado este, utilizado para a simulação computacional.

Na Figura 2, observa-se que na função de distribuição radial S–Br, aparece um pico em 3,82 Å, cuja distância é confirmada por cálculo (DFT) de estrutura eletrônica. Adicionalmente percebe-se que a distância C3-Br (C3 = C entre os nitrogênios) não se altera, ou seja, as funções de distribuição radial C3-Br ($g_{C3Br}(r)$) apresentam picos em 3,73 Å, tanto para o líquido iônico puro como para a solução. Este fato, a princípio, parece contra-intuitivo, pois se o SO_2 interage com o ânion Br^-, conforme mostra a *g(r)* Br – S, era de se esperar que a distância cátion ânion aumentasse, no entanto, isso não foi observado na simulação.

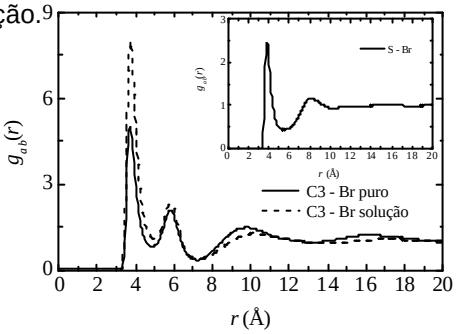

Figura 2. Funções de distribuição radiais calculadas para BMIMBr puro e na presença de SO_2 a 400 K.

Conclusões

Através dos dados preliminares de espectroscopia Raman e de simulação computacional podemos inferir que o SO_2 atua majoritariamente na diminuição do potencial eletrostático entre Br^- e BMIM, não alterando a estrutura local das espécies em comparação ao BMIMBr puro. A razão molar de 4/1 para SO_2/BMIMBr torna o BMIMBr um candidato em potencial para a absorção seletiva de SO_2.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP e IMMC.

[1] Molina, M. J.; Molina L. T. *J. Air & W. Manag. Assoc.* **2004**, 54, 644.

[2] Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2006**, 110, 15059.

[3] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Edit.* **2000**, 39, 3773.
[4] Eisfels W.; Regitz, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11918.