



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas
envolvendo Líquidos Iônicos com Modelos de Composição Local/Contribuição de
Grupo e Estruturas Moleculares Determinadas via Química Quântica**

Autora: RÍLVIA SARAIVA DE SANTIAGO AGUIAR

Orientador: PROF. DR. MARTIN AZNAR

Co-Orientadora: PROFA. DRA. GEORMENNY ROCHA DOS SANTOS

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade
de Engenharia Química da UNICAMP como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
agosto de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Ag93m Aguiar, Rílvia Saraiva de Santiago
Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-
líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos com
modelos de composição local/contribuição de grupo e
estruturas moleculares determinadas via química
quântica / Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar. --
Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Martin Aznar, Geormenny Rocha dos
Santos.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3.
Química quântica. I. Aznar, Martin. II. Santos,
Geormenny Rocha dos. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Thermodynamic modeling of liquid-liquid equilibrium in
systems involving ionic liquids with models of local
composition/ group contribution and molecular structures
determined by quantum chemistry

Palavras-chave em Inglês: thermodynamics, liquid-liquid equilibrium, Quantum
chemistry

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Rogerio Custodio, Maria Alvina Krähenbühl, Cíntia
Bernardo Gonçalves, Pedro de Alcântara Pessoa Filho

Data da defesa: 21/08/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

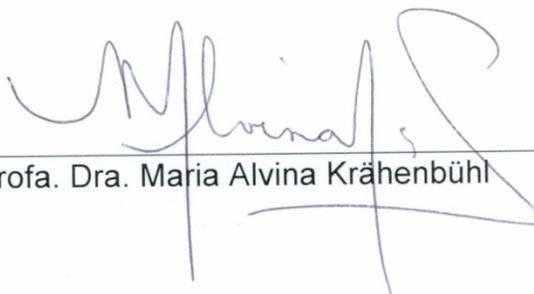
Tese de Doutorado defendida por Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar e aprovada em 21 de Agosto de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



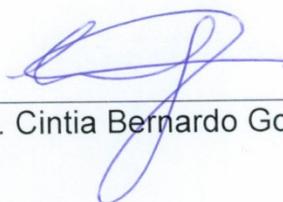
Prof. Dr. Martin Aznar - Orientador



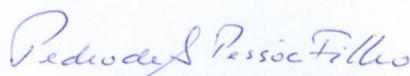
Prof. Dr. Rogério Custódio



Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl



Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutoramento em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Martin Aznar - Orientador

Ao meu marido, Andrei Aguiar,
como uma humilde forma de retribuir
o amor, a coragem, a força
e o incansável incentivo diário
para continuar e nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer àqueles com quem convivi até hoje e que me trouxeram até aqui. Gostaria que esses agradecimentos fossem recebidos como o mais sincero sentimento de respeito e admiração pelas pessoas aqui citadas.

- A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida.
- Ao Prof. Dr. Martín Aznar, um grande ser humano, pela sua orientação em todos os momentos desde o meu mestrado até hoje. O respeito mútuo, a confiança, a liberdade de opinião e a responsabilidade com o trabalho são os maiores ensinamentos que retiro desses anos de convivência.
- À Geormenny Santos, sempre disposta a ajudar com muita paciência.
- Ao Prof. Dr. Rogério Custódio, pelos valiosos comentários e sugestões que propiciaram o enriquecimento deste trabalho. Pelo seu compromisso com a ciência, que mesmo sem obrigação nenhuma me ajudou de forma grandiosa.
- Ao meu marido, Andrei Aguiar, pelo amor, paciência e apoio incondicional.
- Aos meus queridos pais, Arnóbio e Maria, e aos meus irmãos, Reuber, Neide, Rejane e Roseane, pelo amor e carinho e por sempre me apoiarem.
- À minha tia e madrinha, Marlúcia, que é um presente na minha vida, me dando tanto orientação profissional como também apoio e carinho.
- Aos meus avós, Jared Santiago, Maria Freitas, Gentil Saraiva (em memória) e Neném Saraiva, que são exemplos de garra e honestidade.
- Aos meus colegas do Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) pela colaboração.
- Aos colegas da FEQ da UNICAMP, pelo apoio e companheirismo, em especial às minhas queridíssimas amigas que são muito importantes pra mim: Ivana Mantovanelli, Denise Aquino, Carol Costa, Karen Pontes, Alessandra Winter, Erika Koroishi, Cristiane Melo, Lorena Brancaglião, Raquel Maduro.
- Ao CNPQ e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

“...We are never in a position to say
what really *is* or
what really *happens*,
we can only say
what *will* be observed...”

E. Schrödinger

SUMÁRIO

RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
NOMENCLATURA.....	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1. Propriedades Físicas dos Líquidos Iônicos.....	13
2.2. Aplicações dos Líquidos Iônicos.....	16
2.2.1. Dados Experimentais de Líquidos Iônicos como Agente Extratante.....	17
2.2.2. Correlação de Dados Usando Modelos Termodinâmicos.....	23
CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
3.1. Equilíbrio Líquido-líquido.....	33
3.2. Predição do Equilíbrio Líquido-líquido.....	35
3.2.1. Modelos Moleculares.....	36
3.2.1.1. Modelo UNQUAC.....	37
3.2.2. Métodos de Contribuição de Grupo.....	39
3.2.2.1. Modelo UNIFAC.....	40
3.3. Estimativa dos Parâmetros.....	43
3.4. Grupos Funcionais.....	44
3.4.1. Definição de Grupos.....	44
3.4.2. Proximidade dos Grupos e outros efeitos intramoleculares.....	45
3.4.3. Metodologia utilizada por Wu & Sandler (1991a) e por Santos (2005) para a determinação dos Grupos.....	47
3.5. Parâmetros Estruturais de Componentes Puros.....	48
3.5.1. Determinação de Parâmetros de Volume e Área de Grupo.....	49

CAPÍTULO 4 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	53
4.1. Introdução.....	53
4.1.1. Métodos da Mecânica Molecular.....	56
4.1.2. Métodos da Mecânica Quântica.....	57
4.1.2.1. Métodos <i>ab initio</i> e semiempíricos.....	58
4.2. A Equação de Schrödinger.....	59
4.3. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	61
4.4. Método de Hartree-Fock.....	63
4.4.1. Orbital Atômico na Teoria do Orbital Molecular.....	66
4.4.2. Métodos de Contração.....	66
4.4.3. Conjunto de Bases.....	69
4.4.3.1. Funções Slater e Gaussianas.....	70
4.4.3.1.1. Funções Adicionais.....	71
4.4.4. Correlação Eletrônica.....	73
4.5. Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	74
4.6. Propriedades de Átomos em Moléculas.....	78
4.6.1. Métodos de Solvatação em Meio Contínuo.....	81
4.7. Detalhes Computacionais.....	84
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
5.1. Pesquisa em banco de dados.....	92
5.2. Escolha do Método.....	94
5.3. Otimização dos Líquidos Iônicos.....	98
5.4. Cálculo dos Parâmetros de Área e Volume dos Líquidos Iônicos.....	109
5.5. Parâmetros de Interação UNIQUAC.....	110
5.6. Determinação dos Grupos UNIFAC.....	123
5.7. Parâmetros de Interação UNIFAC.....	127
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153
APÊNDICE A.....	165
APÊNDICE B.....	167
APÊNDICE C.....	189

RESUMO

Líquidos iônicos são sais orgânicos de alto peso molecular que são líquidos a temperatura ambiente. Estas substâncias têm recebido considerável atenção como solventes ecologicamente corretos, já que não possuem pressão de vapor mensurável e, portanto, não apresentam emissões tóxicas ou poluentes como os solventes orgânicos tradicionais. Neste trabalho, é estudado o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários envolvendo 28 líquidos iônicos, em um total de 95 sistemas ternários, com 852 linhas de amarração, retirados da literatura, usando a modelagem termodinâmica via composição local e contribuição de grupo, através dos modelos UNIQUAC e UNIFAC-LLE. Esta abordagem requer a proposta de novos grupos funcionais que possam representar os líquidos iônicos. Estes novos grupos, junto com os seus respectivos parâmetros estruturais de área e volume, foram estimados por métodos de química quântica, utilizando o software Gaussian 03 para a otimização da geometria das moléculas. Os parâmetros de volume e área de grupos utilizados nos modelos foram calculados com base nos volumes e áreas obtidos segundo o método PCM implementado no software GAMESS 7.1. Os parâmetros de interação entre as moléculas e entre os grupos funcionais foram determinados por cálculos de flash líquido-líquido, utilizando o método Simplex para minimizar uma função objetivo baseada nas composições das duas fases líquidas em equilíbrio. Os resultados obtidos são extremamente satisfatórios.

Palavras chave: Termodinâmica, Equilíbrio Líquido-Líquido, Líquidos Iônicos, Química Quântica, UNIQUAC, UNIFAC.

ABSTRACT

Ionic Liquids are organics salts high molecular weight that are liquid the ambient temperature. These ecologically correct substances have received considerable attention as solvent, since they do not possess measurable vapor pressure e, therefore, they do not present toxic or pollutant emissions as solvent organic the traditional ones. In this work, the balance is studied liquid-liquid of 28 ionic liquid ternary systems involving, in a total of 95 ternary systems, with 852 lines of knotting, removed of literature, using the thermodynamic modeling saw composition and contribution of group local, through the models UNIQUAC and UNIFAC-LLE. This boarding requires the proposal of new functional groups that can represent the ionic liquids. These new groups, together with its respective structural parameters of area and volume, had been esteem by methods of quantum chemistry, using software Gaussian 03 for the otimization of the geometry of molecules. The parameters of volume and area of groups used in the models had been calculated on the basis of the gotten volumes and areas according to method PCM implemented in software GAMESS 7.1. The parameters of interaction between molecules and the functional groups had been determined by calculations of flash liquid-liquid, using the Simplex method to minimize an established objective function in the compositions of the two liquid phases in balance. The results are extremely satisfactory.

Key words: Thermodynamics, Liquid-Liquid Equilibrium, Ionic Liquids, Quantum Chemistry, UNIQUAC, UNIFAC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Cátions e ânions mais utilizados na preparação de LIs.....	12
Figura 2.2 – Estrutura do imidazólio e do piridínio, respectivamente.....	15
Figura 2.3 – [emim][BF ₄].....	25
Figura 2.4 – [bmim][BF ₄].....	25
Figura 2.5 – [hmim][BF ₄].....	26
Figura 2.6 – [omim][BF ₄].....	26
Figura 2.7 – [C ₂ OHmim][BF ₄].....	26
Figura 2.8 – [C ₂ OHdmim][BF ₄].....	26
Figura 2.9 – [mebupy][BF ₄].....	26
Figura 2.10 – [emim][TfO].....	26
Figura 2.11 – [bmim][TfO].....	26
Figura 2.12 – [bmim][PF ₆].....	26
Figura 2.13 – [hmim][PF ₆].....	27
Figura 2.14 – [omim][PF ₆].....	27
Figura 2.15 – [emim][HSO ₄].....	27
Figura 2.16 – [bmim][HSO ₄].....	27
Figura 2.17 – [h1mim][HSO ₄].....	27
Figura 2.18 – [mmim][MeSO ₄].....	27
Figura 2.19 – [emim][MeSO ₄].....	27
Figura 2.20 – [bmim][MeSO ₄].....	27
Figura 2.21 – [emim][EtSO ₄].....	28
Figura 2.22 – [emim][OcSO ₄].....	28
Figura 2.23 – [bmim][MDEGSO ₄].....	28
Figura 2.24 – [omim][MDEGSO ₄].....	28
Figura 2.25 – [omim][Cl].....	28
Figura 2.26 – [emim][TOS].....	28
Figura 2.27 – [emim][NTf ₂].....	28
Figura 2.28 – [omim][NTf ₂].....	28

Figura 2.29 – [mmim][DMP].....	29
Figura 2.30 – [emim][DEP].....	29
Figura 3.1 – A idéia da contribuição por grupos.....	39
Figura 4.1 – Grandes categorias da química computacional.....	56
Figura 4.2 – Superfície acessível e superfície molecular de uma molécula....	80
Figura 4.3 – Modelo de campo de reação de Onsager.....	83
Figura 4.4 – Modelo de meio contínuo polarizável.....	84
Figura 4.5 – Superfície de energia potencial hipotética para o H ₂	87
Figura 4.6 – Representação gráfica da derivada primeira igual a zero.....	90
Figura 4.7 – Representação de máximo e mínimo local.....	90
Figura 5.1 – [emim][BF ₄] (Refcod: lazrio)	93
Figura 5.2 – [bmim][TfO] (Refcod: lazrua)	93
Figura 5.3 – [bmim][PF ₆] (Refcod: maxob01)	93
Figura 5.4 – [emim][Cl] (Refcod: vepfol01)	93
Figura 5.5 – Input do [bmim][PF ₆] tirado do banco de dados.....	98
Figura 5.6 – Estrutura otimizada do [bmim][PF ₆] pelo método HF/3-21G*.....	99
Figura 5.7 – Estrutura otimizada do [bmim][PF ₆] pelo método DFT B3LYP/6-31++G(d).....	99
Figura 5.8 – Gráfico obtido no software Gaussian03 da energia total (Hartree) x número de passos da otimização da molécula [hmim][BF ₄].....	101
Figura 5.9 – Gráfico obtido no software Gaussian03 do desvio do gradiente (Hartree/Bohr) x número de passos da otimização da molécula [hmim][BF ₄]...	101
Figura 5.10 – [emim][BF ₄].....	104
Figura 5.11 – [bmim][BF ₄].....	104
Figura 5.12 – [hmim][BF ₄].....	104
Figura 5.13 – [omim][BF ₄].....	104
Figura 5.14 – [C ₂ OHmim][BF ₄].....	104
Figura 5.15 – [C ₂ OHdmim][BF ₄].....	104
Figura 5.16 – [mebupy][BF ₄].....	105
Figura 5.17 – [omim][Cl].....	105
Figura 5.18 – [emim][TfO].....	105

Figura 5.19 – [bmim][TfO].....	105
Figura 5.20 – [bmim][PF ₆].....	105
Figura 5.21 – [hmim][PF ₆].....	105
Figura 5.22 – [omim][PF ₆].....	106
Figura 5.23 – [emim][HSO ₄].....	106
Figura 5.24 – [bmim][HSO ₄].....	106
Figura 5.25 – [h1mim][HSO ₄].....	106
Figura 5.26 – [mmim][MeSO ₄].....	106
Figura 5.27 – [emim][MeSO ₄].....	106
Figura 5.28 – [bmim][MeSO ₄].....	107
Figura 5.29 – [emim][EtSO ₄].....	107
Figura 5.30 – [emim][OcSO ₄].....	107
Figura 5.31 – [bmim][MDEGSO ₄].....	107
Figura 5.32 – [emim][TOS].....	107
Figura 5.33 – [omim][MDEGSO ₄].....	107
Figura 5.34 – [emim][NTf ₂].....	108
Figura 5.35 – [omim][NTf ₂].....	108
Figura 5.36 – [mmim][DMP].....	108
Figura 5.37 – [emim][DEP].....	108
Figura 5.38 – ELL para o sistema TAEE + etanol + [omim][Cl].....	116
Figura 5.39 – ELL para o sistema hexano + ciclohexano + [omim][BF ₄].....	117
Figura 5.40 – ELL para o sistema heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄].....	117
Figura 5.41 – ELL para o sistema acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO ₄].....	121
Figura 5.42 – ELL para o sistema propionato de vinila + hexano + [bmim][MDEGSO ₄].....	122
Figura 5.43 – ELL para o sistema benzeno + hexano + [emim][NTf ₂].....	122
Figura 5.44 – Estrutura do ácido sulfúrico.....	124
Figura 5.45 – ELL para o sistema ETBE + etanol + [emim][TfO] a 25°C.....	131
Figura 5.46 – ELL para o sistema hexano + ácido propiônico + [bmim][BF ₄].....	131
Figura 5.47 – ELL para o sistema hexadecano + benzeno + [hmim][BF ₄].....	134
Figura 5.48 – ELL para o sistema 1-hexeno + etanol + [hmim][BF ₄] a 25°C....	134

Figura 5.49 – ELL para o sistema hexadecano + benzeno + [hmim][PF ₆].....	137
Figura 5.50 – ELL para o sistema hexano + acetato de etila + [hmim][PF ₆].....	137
Figura 5.51 – ELL para o sistema heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄].....	141
Figura 5.52 – ELL para o sistema acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO ₄].	141
Figura 5.53 – ELL para o sistema dodecano + tiofeno + [omim][NTf ₂] a 25°C.	144
Figura 5.54 – ELL para o sistema ciclohexano + benzeno + [emim][DEP].....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sistemas com Líquidos Iônicos.....	30
Tabela 4.1 – Tempo aproximado para o cálculo de energia (single point) no nível RHF/6-31G** para sym-triamino-trinitro-benzeno (300 funções de base).	55
Tabela 5.1 – Volumes moleculares obtidos no CCDC.....	94
Tabela 5.2 – Comparação de energia entre diferentes funções de base HF....	95
Tabela 5.3 – Comparação de energia das estruturas otimizadas dos LIs.....	96
Tabela 5.4 – Comparação de área e volume das estruturas otimizadas dos LIs.....	97
Tabela 5.5 – Distâncias e ângulos entre átomos.....	100
Tabela 5.6 – Comparação de volume e área entre alcanos.....	102
Tabela 5.7 – Comparação de volume e área dos LIs.....	103
Tabela 5.8 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos LIs.....	110
Tabela 5.9 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos compostos.....	111
Tabela 5.10 – Parâmetros de interação do UNQUAC - Parte 1.....	112
Tabela 5.11 – Resultados da correlação do UNQUAC para o ELL - Parte 1...	114
Tabela 5.12 – Parâmetros de interação do UNQUAC – Parte 2.....	118
Tabela 5.13 – Correlação de resultados do UNQUAC para o ELL - Parte 2....	120
Tabela 5.14 – Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k) (FREDENSLUND <i>et al.</i> , 1977).	123
Tabela 5.15 – Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k)..	124
Tabela 5.16 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos grupos.....	125
Tabela 5.17 – Grupos dos componentes do sistema.....	126
Tabela 5.18 – Grupos e subgrupos do UNIFAC.....	127
Tabela 5.19 – Parâmetros de interação para predição do ELL do UNIFAC.....	128
Tabela 5.20 – Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 1.....	129

Tabela 5.21 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 1.....	130
Tabela 5.22 – Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 2.....	132
Tabela 5.23 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 2.....	133
Tabela 5.24 – Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 3.....	135
Tabela 5.25 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 3.....	136
Tabela 5.26 – Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 4.....	138
Tabela 5.27 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 4.....	140
Tabela 5.28 – Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 5.....	142
Tabela 5.29 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 5.....	143
Tabela 5.30 – Desvios do Modelo UNIFAC.....	145
Tabela 6.1 – Parâmetros de Volume Molecular (Rk) e Área Superficial (Qk) do cátion [emim].....	148
Tabela 6.2 – Parâmetros de Volume Molecular (Rk) e Área Superficial (Qk) dos subgrupos.....	149
Tabela 6.3 – Parâmetros de Volume Molecular (Rk) e Área Superficial (Qk) dos grupos dos líquidos iônicos.....	150
Tabela 6.4 – Parâmetros de Volume Molecular (Rk) e Área Superficial (Qk) dos cátions (Naydenov & Bart, 2007).....	151
Tabela A.1 – Características dos LIs.....	165
Tabela B.1 – Coordenadas cartesianas das estruturas dos 28 (vinte e oito) líquidos iônicos otimizados pelo método DFT B3LYP/6-31++G(d).....	167
Tabela C.1 – Composição e estruturas dos compostos.....	189

NOMENCLATURA

- *Letras latinas*

a_i	atividade do componente i puro
a_{ij}	atividade do componente i na fase rica no componente j
a_o	raio de Bohr
A_{wk}	área superficial de grupo de van der Waals
D	número de grupo de dados
E	Energia do sistema
E_H	Energia atômica
e_i	cargas elétricas
f_i	fugacidade do componente i puro
\bar{g}_i^{ex}	energia livre de Gibbs parcial molar excedente do componente i
g^E	energia livre de Gibbs molar em excesso
h	constante de Plank
\hat{H}	Hamiltoniano
M	número das linhas de amarração no grupo de dados (função objetivo)
m_i	massa da partícula i
N	número de espécies químicas
N	número de componentes no grupo de dados (função objetivo)
N_{av}	número de Avogrado ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n_i	número de moles do componente i
P	pressão
Q_k	parâmetro de área de grupo
q_i	área superficial molecular de van der Waals
R_k	parâmetro de volume de grupo
R	constante universal dos gases

r_i	volume molecular de van der Waals
r_{ij}	distâncias entre as partículas i e j
S	função objetivo
$\hat{\xi}_i$	operador de energia cinética do i-ésimo elétron
T	temperatura
\hat{T}	operador da energia cinética
U_{mn}	medida da energia de interação entre os grupos m e n
u_{ij}	medida da energia de interação entre as moléculas i e j
V_{wk}	volume de grupo de van der Waals
\hat{V}	operador da energia potencial
x_i	fração molar do componente i na fase líquida
x_{ij}	fração molar do componente i na fase rica no componente j
X_m	fração molar do grupo m na mistura
z	número de coordenação

- *Letras gregas*

ϕ_i	Fração de volume da molécula i
γ_i	coeficiente de atividade do componente i
ρ	função da densidade matrix do elétron
ε_{XC}	energia de correlação de troca por elétron
∇^2	operador Laplaciano
$\nu_k^{(i)}$	número de grupos do tipo k na molécula i
$\hat{v}_{Ai}(Ne)$	termo de atração de todos os N núcleos pelo i-ésimo elétron
$\hat{v}_i(ee)$	operador de repulsão eletrônica efetivo também do i-ésimo elétron
θ_i	fração de superfície da molécula i
τ_{mn}	parâmetro de interação adimensional entre os grupos m e n
Ψ_{mn}	parâmetros de interação energética entre os grupos m e n

Ψ	função de onda total
ψ	função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger
ψ_i	funções de um elétron representando o i-ésimo elétron com energia
Θ	função de onda associada aos movimentos nucleares
Θ_m	fração de área do grupo m
Γ_k	coeficiente de atividade residual do grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i

- *Superescritos*

com	denota termo combinatorial
ex	denota propriedade termodinâmica excedente
res	denota termo residual
exp	denota os valores experimentais
calc	denota os valores calculados
XC	troca junto com correlação
I, II	duas fases conjugadas
α, β	duas fases

- *Subscritos*

i, j	componentes
k, n	grupos

- *Abreviaturas*

LI	Líquido Iônico
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido

- *Siglas*

AM1	Austin Model 1
-----	----------------

ASOG	Analytical Solutions of Groups
CI	interações de configuração
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Base
DFT	Density functional theory
GTO	Gaussian-type orbital
HF	Hartree-Fock
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
MM2	Mecânica Molecular 2
MP	teoria de perturbações Moller-Plessett
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
PCM	Polarizable Continuum Model
PM3	Parametric Method 3
SCF	Self-Consistent Field
SCRF	Self-Consistent Reaction Field
SEP	Superfície de Energia Potencial
STO	Slater-type orbital
UNIQUAC	UNIversal QUAsE-Chemical
UNIFAC	UNIquac Functional-group Activity Coefficient

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos formados por um cátion orgânico relativamente grande e um ânion inorgânico; mas, ao contrário dos sais tradicionais, os LIs são líquidos a temperatura ambiente e permanecem em fase líquida ao longo de um amplo intervalo de temperatura. Além disso, possuem a característica notável de não apresentar pressão de vapor mensurável, de forma que não liberam emissões poluentes. Por esta característica, têm recebido especial atenção como solventes ecologicamente amigáveis. Outras propriedades altamente atraentes como solvente incluem a não inflamabilidade e o seu caráter condutor intrínseco.

Líquidos iônicos (LIs) também são denominados sais fundidos e são definidos como líquidos eletrolíticos constituídos apenas de íons (DUPONT *et al.*, 2002; ZHAO & MALHOTRA, 2002; WASSERCHEID & WELTON, 2002; BAUDEQUIN *et al.*, 2003; JAIN *et al.*, 2005). O termo líquido iônico normalmente é usado para referir-se a um sal que existe em estado líquido (ZHAO & MALHOTRA, 2002). Entretanto, a definição de líquido iônico é diferente da definição clássica de sais fundidos (WELTON, 1999). Sais fundidos possuem alto ponto de fusão, são altamente viscosos e corrosivos (SHELDON, 2001). Já os líquidos iônicos possuem, geralmente, ponto de fusão menor que 100°C e são menos viscosos.

Neste trabalho, foi estudado o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários envolvendo líquidos iônicos, visando à utilização dos mesmos como solventes em possíveis processos de extração líquida. O estudo foi feito utilizando

a modelagem termodinâmica do ELL via composição local e contribuição de grupo, através dos modelos termodinâmicos UNIQUAC (UNiversal QUAs-Chemical), UNIFAC-LLE (UNiquac Functional-group Activity Coefficient – Liquid-Liquid Equilibrium). A modelagem por composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma determinada molécula não é igual à composição da mistura; isto é devido à diferença no tamanho e às energias de interação da molécula. A modelagem por contribuição de grupo se constitui numa abordagem preditiva, possibilitando o cálculo de compostos e misturas não utilizados para a estimação de parâmetros, ou seja, permitindo a estimativa de parâmetros obtidos com um conjunto limitado de dados para um universo muito maior.

O maior desafio deste trabalho foi a necessidade de entrar em uma área que o Engenheiro Químico não domina que é a química quântica. Por causa da necessidade de se usar parâmetros estruturais de área e volume nos modelos termodinâmicos UNIQUAC e UNIFAC foi necessário obtê-los através de cálculos quânticos, utilizando o software GAMESS. Mas para poder achar esses parâmetros estruturais, foi necessário obter uma geometria otimizada, o que foi feito de novo com cálculos quânticos implementados no software Gaussian.

Desta forma, os objetivos principais desse trabalho foram:

- ✓ Otimizar a estrutura dos compostos dos líquidos iônicos por meio da química quântica, e em seguida calcular a área e o volume deles.
- ✓ Fazer a modelagem dos dados da literatura de sistemas contendo líquidos iônicos pelo método UNIQUAC, através do programa TML-LLE (STRAGEVITCH, 1997) para obter parâmetros de interação binários para o ELL.
- ✓ Definir grupos funcionais UNIFAC para ânions e cátions dos líquidos iônicos, e gerar os parâmetros de área e de volume de grupo (R_k e Q_k).

Capítulo 1: Introdução

- ✓ Fazer a modelagem dos dados da literatura de sistemas contendo líquidos iônicos pelo método de contribuição de grupo UNIFAC, usando o programa TML-LLE (STRAGEVITCH, 1997) para obter parâmetros de interação energética para o ELL.

Dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas com líquidos iônicos ainda são escassos na literatura. Os trabalhos de Letcher *et al.* (2003); Letcher & Deenadayalu (2003); Letcher & Reddy (2004, 2005); Arce *et al.* (2004a, 2004b, 2006a, 2006b, 2006c, 2007a, 2007b); Jork *et al.* (2004); Deenadayalu *et al.* (2006); Hu *et al.* (2006); Meindersma *et al.* (2006a, 2006b); Pereiro *et al.* (2006, 2007); Pereiro & Rodriguez (2007, 2008a, 2008b); Naydenov & Bart (2007); Alonso *et al.* (2007, 2008a, 2008b, 2008c, 2008d, 2008e); Hernández-Fernández *et al.* (2008); Wang *et al.* (2008) e Maduro & Aznar (2008) apresentam alguns sistemas ternários.

A nomenclatura de líquidos iônicos é semelhante à de sais iônicos convencionais, onde se abrevia somente a espécie catiônica. Assim, o líquido iônico [bmim][BF₄] representa o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio. Os vinte e oito líquidos iônicos incluídos nestes trabalhos são:

- [emim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [bmim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [hmim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-hexil-3-metilimidazólio)
- [omim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-octil-3-metilimidazólio)
- [C₂OHmim][BF₄] ou [eOHmim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-(2-hidroxietil)-3-imidazólio)
- [C₂OHdmim][BF₄] ou [eOHdmim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazólio)
- [mebupy][BF₄] (tetrafluorborato de 4-metil-N-butilpiridínio)
- [emim][TfO] ou [emim][CF₃SO₃] (trifluormetanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio)

Capítulo 1: Introdução

- [bmim][TfO] ou [bmim][CF₃SO₃] (trifluormetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [bmim][PF₆] (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [hmim][PF₆] (hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio)
- [omim][PF₆] (hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio)
- [h1mim][HSO₄] (sulfato hidrogenado de 1-metilimidazólio)
- [emim][HSO₄] (sulfato hidrogenado de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [bmim][HSO₄] (sulfato hidrogenado de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [mmim][MeSO₄] (metanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio)
- [emim][MeSO₄] (metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [bmim][MeSO₄] (metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [emim][EtSO₄] (etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [emim][OcSO₄] (octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [bmim][MDEGSO₄] (etilenoglicolmonometiléter sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio)
- [omim][MDEGSO₄] (etilenoglicolmonometiléter sulfato de 1-octil-3-metilimidazólio)
- [omim][Cl] (cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio)
- [emim][TOS] (tosilato de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [emim][NTf₂] ou [emim][BTf] ou [emim][TFSI] (bis[trifluormetilsulfonil]imida de 1-etil-3-metilimidazólio)
- [omim][NTf₂] ou [omim][BTf] ou [omim][TFSI] (bis[trifluormetilsulfonil]imida de 1-octil-3-metilimidazólio)
- [mmim][DMP] (dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazólio)
- [emim][DEP] (dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio)

Uma descrição mais detalhada destes sistemas é apresentada no Capítulo 2. Neste capítulo é feita também uma revisão bibliográfica sobre líquidos iônicos, mostrando suas características, propriedades físicas e aplicações, bem como os trabalhos nos quais já foi estudado o equilíbrio líquido-líquido (ELL) em

Capítulo 1: Introdução

sistemas ternários com líquidos iônicos. No Capítulo 3 são abordados os fundamentos teóricos da termodinâmica e do equilíbrio de fases, bem como a revisão dos modelos termodinâmicos usados para a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido, UNIQUAC e UNIFAC-LLE. No Capítulo 4 são mostrados os fundamentos da química computacional utilizada neste trabalho. A abordagem dada para a determinação dos grupos utilizados nos modelos UNIQUAC e UNIFAC e parte da metodologia utilizada neste trabalho também é mostrada neste capítulo.

Os resultados das otimizações das estruturas dos líquidos iônicos são apresentados no Capítulo 5. Os parâmetros de grupos de área e volume (R_k e Q_k), necessários na implementação dos modelos UNIQUAC e UNIFAC, foram calculados a partir do volume e área das moléculas, que por sua vez, foram calculados utilizando o modelo de solvatação PCM (Polarizable Continuum Model). No Capítulo 5 são apresentados também os valores de R_k e Q_k calculados para os grupos. Os parâmetros de interação energética obtidos para UNIQUAC e UNIFAC também são mostrados neste capítulo. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os solventes tradicionais utilizados na indústria química apresentam sérios problemas de emissões voláteis, constituindo-se em um risco ambiental, o que hoje gera preocupação com os danos causados ao meio ambiente. Com isso a busca por solventes alternativos, como líquidos iônicos, tem crescido bastante nos últimos anos. Entretanto, queremos mostrar por meio desse trabalho que o líquido iônico deve ser usado não só por ser ambientalmente correto e sim por ser melhor seletivo na extração.

Sais são estruturas de espécies com carga (íons). Eles têm uma tendência a permanecerem sólidos devido às fortes interações existentes entre as espécies com carga. Cerca de cem anos atrás, alguns pesquisadores começaram a perceber que certos compostos contendo íons fundiam em temperatura próxima a ambiente. Esta é uma classe especial de líquidos - são muito polares e capazes de dissolver várias substâncias incomuns. Eles também tendem a não evaporar muito facilmente, isso por existir fortes interações entre os componentes do sal. Por essas razões, muitos pesquisadores sugeriram que poderiam ser usados em processos de “química limpa”, nos quais os líquidos iônicos (LIs) seriam usados e reutilizados (com uma menor emissão de vapores em comparação com solventes comumente utilizados).

Os líquidos iônicos são compostos constituídos de cátions inorgânicos pequenos e ânions orgânicos volumosos, assimétricos, cujo ponto de fusão está abaixo de 100°C. Este é um limite arbitrário definido para organizar o número crescente de aplicações possíveis em processos químicos.

As diferentes combinações de cátions orgânicos e ânions inorgânicos (Figura 2.1) aumentam a variedade de líquidos iônicos.

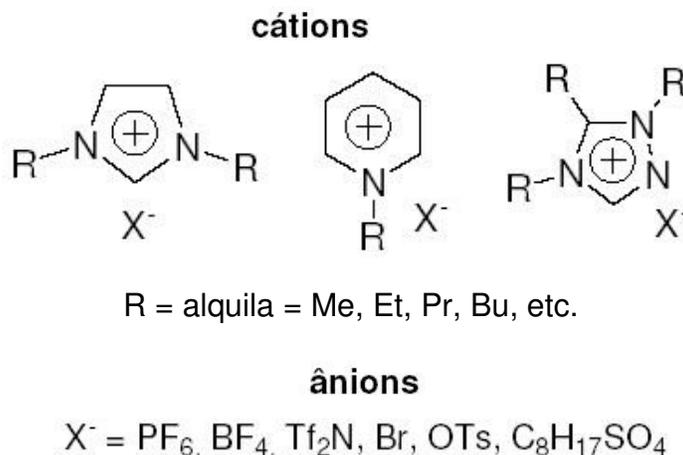


Figura 2.1 – Cátions e ânions mais utilizados na preparação de LIs.

O estudo sobre líquidos iônicos não é recente; os primeiros trabalhos são do início do século passado. Em 1914, Walden estudou as propriedades físicas do nitrato de etilamônio, que possui ponto de fusão de 12°C, sintetizado pela reação de etilamina e ácido nítrico concentrado (WALDEN, 1914). Já na década de 1940, os LIs eram utilizados para fins mais diversos, tais como em eletroquímica.

Já na década de 1970, iniciaram-se as investigações de líquidos iônicos com cátion de tetralquilamônio (FORD, 1973). Estes foram usados em eletroquímica, como solventes em catálise bifásica e na hidroformilação catalítica do eteno (PARSHALL, 1972). No entanto, seu alto ponto de fusão, geralmente acima de 100°C, limitou seu uso. Na década de 1980, o cátion alquilpiridínio foi substituído pelo 1,3-dialquilimidazólio em reações com cloreto de alumínio, diminuindo a temperatura de fusão para - 80°C. Essa classe de líquidos iônicos com o cátion imidazólio é amplamente utilizada e encontra aplicações em baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos (HUSSEY, 1988), na eletroquímica (LIPSZTAIN, 1983) e como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas (EARLE, 1998).

Os primeiros sais de imidazólio estáveis em presença de ar e umidade foram descritos por Wilkes e colaboradores (WILKES, 1992), no início dos anos 1990, e estavam baseados em ânions de tetrafluorborato (BF_4^-) e de hexafluorofosfato (PF_6^-). Estes líquidos iônicos tornaram-se muito populares devido à grande variação de suas propriedades físico-químicas com a natureza do ânion e dos substituintes alquila do anel imidazólio.

Os LIs despertam grande interesse por suas propriedades: estabilidade química e térmica, ampla janela eletroquímica, alta condutividade iônica, são líquidos à temperatura ambiente, podem ser utilizados como catalisadores e, ainda, são recicláveis (DUPONT *et al.*, 2002; ZHAO & MALHOTRA, 2002; WASSESCHIED & WELTON, 2002; BAUDEQUIN *et al.*, 2003; JAIN *et al.*, 2005). Por isso, os LIs têm sido a classe de solventes alternativos mais explorados em reações orgânicas; porém, possuem um preço elevado comparado com solventes orgânicos tradicionais, chegando em alguns casos a custar 10 vezes mais. O fato de serem recicláveis compensa em parte seu alto preço; embora já existam novos líquidos iônicos que são mais baratos, os custos ainda não são comparáveis com os solventes orgânicos tradicionais (RENNER, 2001).

2.1. Propriedades Físicas dos Líquidos Iônicos

As propriedades características de cada LI são definidas pela escolha do cátion e do ânion que o compõem. A quantidade de diferentes LIs sintetizados descritos na literatura é cada vez maior, devido a essa diversidade de variações.

- Viscosidade

Os líquidos iônicos geralmente são mais viscosos que os solventes orgânicos tradicionais, o que muitas vezes é uma desvantagem no seu uso como solventes. Na maior parte dos casos, a viscosidade aumenta juntamente com o tamanho das cadeias laterais do cátion e a contribuição dos ânions é irregular e

bastante difícil de prever. Empiricamente, pode-se estabelecer para os ânions a seguinte ordem de viscosidade para um mesmo cátion (OLIVIER-BOURBIGOU & MAGNA, 2002): $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \sim \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$.

- Solubilidade

A solubilidade dos líquidos iônicos em água é controlada pela natureza dos grupos substituintes. O aumento do tamanho da cadeia do grupo alquila diminui a solubilidade, aumentando a hidrofobicidade do cátion (BRENNECKE & MAGINN, 2001). Além disso, as propriedades físicas e químicas podem ser mudadas drasticamente pela escolha do ânion.

- Ponto de Fusão

LIs que possuem haletos como ânions tendem a aumentar o ponto de fusão mais do que quando são usados ânions volumosos (BRENNECKE & MAGINN, 2001). Os outros fatores que influenciam no ponto de fusão são: a distribuição de cargas nos íons, a capacidade de fazer ligação de hidrogênio ou interação de van der Waals e a simetria de íons.

O número de pesquisas sobre líquidos iônicos aumentou extremamente nos últimos anos, principalmente em dois sentidos: como meios da reação, especialmente na catálise homogênea; e como solventes para processos de separação (SEDDON, 1997; WELTON, 1999).

Particularmente, para esta última finalidade, suas propriedades físicas e químicas os fazem especialmente apropriados, substituindo os solventes orgânicos voláteis mais comuns na indústria química. Estas propriedades são:

- pressões de vapor insignificantes, não-voláteis; assim, a contaminação atmosférica é evitada;

- estabilidade térmica/eletroquímica elevada, viscosidade baixa, e não são inflamáveis, explosivos ou corrosivos;
- líquido a uma larga faixa de temperatura, em torno de 300 K (como comparação: a água e a amônia, em condições normais, têm uma faixa líquida de 100 K e de 44 K, respectivamente);
- aumento de taxas de reação, de seletividades e de rendimentos.
- suas propriedades podem ser ajustadas selecionando os cátions e os anions, sendo uma classe de solventes projetados.

Hoje em dia, os líquidos iônicos mais estudados são aqueles que apresentam o cátion imidazólio (1,3-dialquilimidazólio), cuja estrutura é mostrada na Figura 2.2(a). A posição 1 é uma ligação simples no N neutro, enquanto que a posição 3 é uma ligação simples no N carregado positivamente. Na nossa linha de pesquisa estudaremos apenas os líquidos iônicos que apresentam imidazólio ou piridínio (Figura 2.2(b)) em sua estrutura, apesar de existirem muitos outros tipos (pirolidínios, fosfonios, amônios, guanidínios, isouronios).

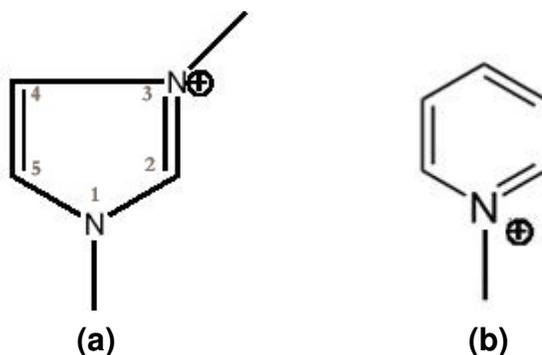


Figura 2.2 – Estrutura do imidazólio e do piridínio, respectivamente.

Como todo novo material, os LIs ainda são produtos caros, devido à falta de produção em larga escala. Espera-se que novas descobertas possam levar ao desenvolvimento de processos industriais que permitam ampliar sua produção e baixar seu preço.

Alguns autores utilizam o termo neotérico para falar dos líquidos iônicos. Ele indica uma classe nova de solventes que tem propriedades notáveis, que cria um novo fundamento, e que oferece um enorme potencial para aplicação industrial (SEDDON, 1997).

2.2. Aplicações dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos foram concebidos inicialmente como banhos eletrolíticos. Nos anos 80, foram usados como eletrólitos da bateria, como meios de reação e catalisadores na química orgânica. Mais recentemente, foram usados para alcalinação e acilação de Friedel-Crafts, cicloadições de Diels-Alder, substituições aromáticas nucleofílicas, catálise enzimática e polimerizações (MERCK, 2008a).

Alguns LIs poderão ser utilizados na indústria química e farmacêutica e em aplicações de risco do ponto de vista ambiental, como galvanização, produção de papel e descarte de lixo radioativo. Poderão ser mais seguros, versáteis e menos danosos ao meio-ambiente do que os solventes a base de petróleo.

Os LIs apresentam várias propriedades que os tornam úteis:

- Solvente em cromatografia gasosa: Armstrong e seus colaboradores (1999) foram os primeiros a reportar o uso de LIs como fase estacionária em CG (Cromatografia Gasosa). Foi observado que a viscosidade e o poder umectante (*wetting ability*) do [bmim][PF₆] e do [bmim][BF₄] formam um conjunto ideal para análise de vários compostos em CG.

- Dispositivos eletrolíticos como células solares fotoelétricas, capacitores paralelos, semicondutores, eletrólitos, células combustíveis e eletroposição de metais e ligas metálicas (LEE *et al.*, 2001, ENDRES & ALBEDIN, 2002) pois exibem uma ampla janela eletroquímica, alta condutividade, uma ampla janela de operações de temperatura e baixa constante dielétrica (PANDEY, 2006).

- Os LIs apresentam um alto desempenho como lubrificantes por causa de sua estabilidade térmica, alta polaridade à temperatura ambiente, não inflamabilidade, baixo ponto de fusão e pouca volatilidade. A sua miscibilidade tanto em água quanto em solventes orgânicos também pode ser explorada no uso como aditivos para lubrificantes (JIMÉNEZ, 2006).

Para a química orgânica, a aplicação mais importante é como solvente em reações, pois a possibilidade de substituir solventes orgânicos voláteis por solventes alternativos em reações químicas é muito promissora para novas tecnologias ditas “verdes”.

Os LIs oferecem um meio não coordenativo, mas altamente solvatante em que vários compostos orgânicos e inorgânicos são solúveis. Apresentam baixas pressões de vapor (baixa volatilidade) e são reutilizáveis. Para facilitar a reação, o LI já pode conter em sua composição um ácido de Lewis, ou um catalisador e até mesmo um indutor quiral (PRADO, 2003).

Um solvente ideal é termicamente estável, não inflamável, não volátil, reciclável, de fácil obtenção e barato. Alguns LIs se encaixam nestes requisitos e a maioria das reações orgânicas empregam líquidos iônicos contendo o cátion 1,3 dialquilimidazólio. Porém, o uso de líquidos iônicos como solvente também apresenta algumas desvantagens, porque são muito viscosos, fato que dificulta a agitação e a homogeneização no meio reacional e torna lenta a dissolução de algumas substâncias sólidas. Além disso, apresentam um maior custo em relação aos solventes orgânicos e sua toxicidade é pouco conhecida.

2.2.1. Dados Experimentais de Líquidos Iônicos como Agente Extratante

Nesta seção falaremos sobre os modelos termodinâmicos já usados por diversos autores em sistemas contendo LIs. Vários desses autores reportam valores numéricos para os desvios entre as composições experimentais e calculadas; no entanto, as definições matemáticas destes desvios em alguns

casos diferem de trabalho para trabalho, por isso uma comparação numérica direta não é possível.

Sistemas ternários envolvendo misturas alceno + álcool + cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio ([omim][Cl]) foram determinados experimentalmente a 25°C por Letcher *et al.* (2003). Os alcanos usados foram heptano, dodecano e hexadecano e os álcoois usados foram metanol e etanol. A solubilidade do álcool é maior na fase rica em líquido iônico do que na fase rica em alceno. Os dados experimentais foram correlacionados pelo modelo termodinâmico NRTL (Non-Random-Two-Liquid), que será explicado com mais detalhes no próximo capítulo, e foram encontrados resultados muito bons, com desvios menores que 0,004%.

Letcher & Deenadayalu (2003) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido de três sistemas ternários. Estes sistemas continham alceno, benzeno e o cloreto de 1-metil-3-octil-imidazólio ([omim][Cl]). Os alcanos usados foram heptano, dodecano e hexadecano. O modelo NRTL foi usado para correlacionar linhas de amarração experimentais e os resultados são bons, com desvios menores que 0,004%.

Letcher & Reddy (2004) obtiveram bons resultados nos estudos dos sistemas (tetrafluorborato ou hexafluorofosfato) de 1-hexil-3-metilimidazólio + etanol + (1-hexeno ou 1-hepteno) a 25°C. Os resultados foram correlacionados com o modelo NRTL para todos os sistemas, encontraram desvios abaixo de 0,037%. Os dados apresentados mostram como a variação do ânion do líquido iônico pode ter um efeito marcado sobre o poder de separação. Os valores da seletividade, derivados dos dados das linhas de amarração, indicaram que estes dois líquidos iônicos são solventes adequados para a extração líquido-líquido do etanol em uma mistura de óleos.

Dados de equilíbrio líquido-líquido do tert-amil etil éter (TAEE) + etanol + cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][Cl]) foram medidos experimentalmente a 25°C por Arce *et al.* (2004a). O tamanho da região de duas fases é significativamente grande, indicando a alta imiscibilidade do par TAEE +

[omim][Cl]. A inclinação das linhas de amarração e os altos valores obtidos para o coeficiente de distribuição do soluto e a seletividade indicam que [omim][Cl] pode extrair eficientemente o etanol da mistura TAAE + etanol. Entretanto, a seletividade diminui significativamente quando a concentração do etanol aumenta. Os dados foram correlacionados usando o modelo NRTL e os desvios foram de 0,6722 e 0,7068%.

Arce *et al.* (2004b) determinaram experimentalmente dados do sistema TAAE + etanol + trifluormetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][TfO]) a 25°C. Semelhante ao trabalho de Arce *et al.* (2004a), observaram que o tamanho da região de duas fases é significativamente grande, indicando a alta imiscibilidade do par TAAE + [bmim][TfO], e a inclinação das linhas de amarração indica que o [bmim][TfO] pode extrair eficientemente o etanol da mistura TAAE + etanol. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados usando o modelo NRTL e o desvio entre as composições experimentais e calculados foi de 0,3144%.

Jork *et al.* (2004) estudaram os sistemas ternários tetrahidrofurano + água + líquido iônico. Os líquidos iônicos usados foram tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio e tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio a 64°C e não fizeram modelagem alguma.

As misturas de (tetrafluorborato ou hexafluorofosfato) de 1-hexil-3-metilimidazólio + benzeno + (heptano ou dodecano ou hexadecano) a 25°C foram estudadas por Letcher & Reddy (2005). Eles encontraram bons resultados (abaixo de 0,016%) quando correlacionaram seus dados pelo modelo NRTL.

Hu *et al.* (2006) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas tetrafluorborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio ([C₂OHmim][BF₄]) ou tetrafluorborato de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazólio ([C₂OHdmim][BF₄]) + água + 1-butanol a 25°C. Os resultados experimentais mostraram que os dois líquidos iônicos são potencialmente candidatos a separar 1-butanol e água por extração

líquido-líquido. As linhas de amarração foram correlacionadas com as equações NRTL e produziram bons resultados, com desvios abaixo de 0,010%.

Arce *et al.* (2006a) estudaram o líquido iônico trifluormetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][TfO]) como solvente em processos de extração para remover etanol de misturas com etil tert-butil éter (ETBE) a 25 °C. Arce *et al.* (2006b) também estudaram a remoção de etanol em misturas com ETBE; entretanto, utilizou os líquidos iônicos metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][MeSO₄]) e trifluormetanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][TfO]) como solventes. Arce *et al.* (2006c) estudaram o etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][EtSO₄]) para a separação do TAEE e o etanol. Todos os resultados foram correlacionados usando o modelo NRTL e os desvios encontrados por Arce *et al.* (2006a) foram abaixo de 0,7718%; por Arce *et al.* (2006b) foram abaixo de 0,7828% e por Arce *et al.* (2006c) inferiores a 0,4287%.

Deenadayalu *et al.* (2006) investigaram dados de equilíbrio líquido-líquido para os líquidos iônicos octil sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][OcSO₄]) e etilenoglicol monometiléter sulfato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][MDEGSO₄]) em sistemas ternários (um líquido iônico + composto aromático + alcano) a 25°C e pressão atmosférica para determinar seus potenciais como solventes para extração de um composto aromático de alcanos. Observou-se que estes líquidos iônicos são bons extratores.

Meindersma *et al.* (2006a) obtiveram dados para os sistemas ternários do tipo aromático + hidrocarboneto alifático + [mebupy][BF₄] (4-metil-N-butilpiridinium tetrafluorborate) nas temperaturas 40° e 60°C para as combinações (benzeno + n-hexano) e 40° e 75°C para etilbenzeno + n-octano e m-xileno + n-octano. Todos os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de NRTL, obtendo-se resultados, em geral, abaixo de 0,0035%.

Meindersma *et al.* (2006b) pesquisaram sistemas contendo sulfolano e quatro líquidos iônicos: tetrafluorborato de 4-metil-N-butilpiridinium ([mebupy][BF₄]), etil sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][EtSO₄]), metano

sulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio ([mmim][MeSO₄]) e metano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][MeSO₄]) a 40° e 75°C. Os resultados foram correlacionados usando o modelo NRTL, e os desvios, em geral, foram abaixo de 0,015%.

Pereiro *et al.* (2006) determinaram experimentalmente dados de ELL para o sistema heptano + etanol + [hmim][PF₆] (hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio) a 25°C e correlacionaram pelo modelo NRTL, enquanto Pereiro *et al.* (2007) estudaram o sistema 2-butanona + etanol + [mmim][MeSO₄] (metanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio) a 25°C e também correlacionaram pelo modelo NRTL e encontraram bons resultados.

Arce *et al.* (2007a) determinaram o ELL para o sistema [emim][EtSO₄] (etil sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio) + limoneno + linalool a 25 e 40 °C. Arce *et al.*, (2007b) estudaram o sistema hexano + benzeno + [emim][NTf₂] (bis[trifluormetilsulfonil] imidas de 1-etil-3-metilimidazólio) a 25 e 40 °C. Os dados foram correlacionados pelo modelo NRTL. Arce *et al.* (2007a) encontram desvios de 0,9508% à 25°C e 1,1086 à 45°C; e Arce *et al.*, (2007b) encontraram desvios de 0,1790% à 25°C e 0,3570 a 45°C.

Pereiro & Rodriguez (2007) obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para três sistemas ternários envolvendo os líquidos iônicos: metanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio([mmim][MeSO₄]), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]) e hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim][PF₆]). Estes líquidos foram estudados com acetato de etila e 2-propanol a 25°C e pressão atmosférica. Os dados de ELL foram correlacionados pelo modelo NRTL e os desvios foram abaixo de 0,037%.

Estudos de equilíbrio de fase envolvendo líquidos iônicos ácidos, como tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][HSO₄]), tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][HSO₄]) e tetrafluorborato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim][HSO₄]) foram feitos por Naydenov & Bart (2007). Os experimentos foram feitos com seis sistemas ternários a 40°C e correlacionados com o modelo UNIQUAC para obter parâmetros binários de interação. Estes

pesquisadores consideraram alguns valores para os parâmetros de volume e área (r e q) para hmim (3,555 e 2,844), emim (4,460 e 3,568) e bmim (5,418 e 4,334), entretanto o método utilizado para obter esses valores não é claro.

Alonso *et al.* (2007) determinaram dados de ELL para três sistemas ternários incluindo [omim][BF₄] (tetrafluorborato de 1-octil-3-metilimidazólio) a 25 °C como solvente para desulfurização de gasolina pela extração líquido-líquido. Os sistemas eram formados de: tiofeno + octano + [omim][BF₄], tiofeno + tolueno + [omim][BF₄] e ciclohexano + hexano + [omim][BF₄]. Os resultados foram correlacionados pelo modelo NRTL e os desvios foram inferiores a 1,5664%.

Alonso *et al.* (2008a) estudaram o líquido iônico tetrafluorborato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][BF₄]) em sistemas ternários contendo tiofeno e alguns alcanos a 25°C. Enquanto que Alonso *et al.* (2008b) pesquisaram sistemas ternários com o líquido iônico bis[trifluormetilsulfonil] imida de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][NTf₂]) + tiofeno + n-dodecano ou ciclohexano e 25°C. Alonso *et al.* (2008c) estudaram o mesmo líquido iônico ([omim][NTf₂]) com tiofeno à mesma temperatura (25°C), mas com n-hexano, n-heptano ou n-hexadecano. Alonso *et al.* (2008d) estudaram o líquido iônico [emim][EtSO₄] com tiofeno e um alcano (n-hexano, n-heptano, n-dodecano ou n-hexadecano) à mesma temperatura (25°C) e Alonso *et al.* (2008e) pesquisaram o líquido iônico [omim][NTf₂] em sistemas envolvendo tiofeno com tolueno ou 2,2,4-trimetilpentano à mesma temperatura (25°C). Todos os resultados experimentais foram correlacionados pelo modelo NRTL. Alonso *et al.* (2008a) encontraram desvios de 1,71, 2,31 e 2,77%; Alonso *et al.* (2008b) obtiveram desvios entre 0,6072 e 6,2543%; Alonso *et al.* (2008c) encontraram desvios entre 0,588 e 14,302%; Alonso *et al.* (2008d) encontraram desvios entre 1,0168 e 3,8338%; e Alonso *et al.* (2008e) obtiveram desvios entre 0,7293 e 14,4682%. Alonso *et al.* (2008d) e (2008e) também correlacionaram pelo modelo UNIQUAC obtendo desvios entre 0,8138 e 3,4586; e 0,5620 e 1,6702, respectivamente. Ambos usaram valores de r e q a partir de Bondi (1964).

Foi medido o equilíbrio líquido-líquido de dezesseis sistemas ternários contendo um líquido iônico + n-hexano + um composto orgânico a 25°C por Hernández-Fernández *et al.* (2008). Os líquidos iônicos usados foram: hexafluorofosfato de 1-butil-3- metilimidazólio ([bmim][PF₆]), tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][BF₄]), tosilato de 1-etil-3- metilimidazólio ([emim][TOS]) e etilenoglicol monometiléter sulfato de 1-butil-3- metilimidazólio ([bmim][MDEGSO₄]). As linhas de amarração foram correlacionadas usando as equações do NRTL e foram encontrados bons resultados, com desvios entre 0,0037 e 0,0286%.

Pereiro & Rodriguez (2008a e b) obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para dois sistemas ternários envolvendo os líquidos iônicos: hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim][PF₆]) e hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][PF₆]). Estes líquidos foram estudados com hexano e acetato de etila em Pereiro & Rodriguez (2008a) e com ciclohexano e 2-butanona em Pereiro & Rodriguez (2008b) a 25°C e pressão atmosférica. Os dados de ELL foram correlacionados pelo modelo NRTL e os desvios foram abaixo de 0,062 e 0,042%, respectivamente. Foram também correlacionados pelo modelo UNIQUAC com desvios abaixo de 0,028 e 0,032%, respectivamente. Os valores de r e q utilizados por estes autores foram obtidos em Banerjee *et al.* (2005).

Wang *et al.* (2008) estudaram dois sistemas ternários contendo benzeno + ciclohexano + dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazólio ([mmim][DMP]) ou dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][DEP]) a 25 e 40°C. Os resultados foram correlacionados usando NRTL. Os desvios entre as composições experimentais e calculadas foram abaixo de 0,55%.

Maduro & Aznar (2008) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido em seis sistemas ternários com nonano ou undecano + benzeno, tolueno ou xileno + [bmim][PF₆] a 25°C. Os resultados foram correlacionados pelo modelo NRTL. Os resultados foram muito satisfatórios, apresentando um desvio de 3,4%.

2.2.2. Correlação de Dados Usando Modelos Termodinâmicos

Vários trabalhos envolvendo equilíbrio líquido-líquido, em sistemas incluindo líquidos iônicos, usam o modelo NRTL para correlacionar os dados obtidos (LETCHER *et al.*, 2003; LETCHER & DEENADAYALU, 2003; LETCHER & REDDY, 2004, 2005; ARCE *et al.*, 2004a, b, 2006a, b, c, 2007a, b; HU *et al.*, 2006; MEINDERSMA *et al.*, 2006a, b; PEREIRO *et al.*, 2006; PEREIRO & RODRIGUEZ, 2007; ALONSO *et al.*, 2007, 2008a, b, c, d, e; HERNANDEZ-FERNANDEZ *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2008; MADURO & AZNAR, 2008).

Aznar (2007) estudou de maneira sistemática a aplicação do NRTL em 18 sistemas ternários com líquidos iônicos obtendo resultados satisfatórios com desvios nas composições abaixo de 2,4% e, em muitos casos, abaixo de 1%.

Banerjee *et al.* (2005) otimizaram as estruturas das moléculas pelo método DFT (Density Functional Theory) utilizando o software Gaussian98 (FRISCH, 2005). Eles usaram o método PCM (Polarizable Continuum Model) (TOMASI & PERSICO, 1994) para calcular o volume e a área superficial. Este método será descrito mais detalhadamente no Capítulo 4. Este método foi usado para estimar os parâmetros estruturais de 25 LIs baseado no dialquilimidazólio e obtiveram os valores dos parâmetros de área e volume (r e q). Em seguida, estes valores de r e q obtidos foram testados em apenas sete sistemas ternários contendo LIs usando o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação binária foram estimados e o desvio médio quadrático entre as composições experimentais e calculadas obtido forneceu uma melhora global de 40% em relação ao desvio obtido através do modelo NRTL.

Sahandzhieva *et al.* (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de três sistemas binários com o líquido iônico [bmim][PF₆]. Os resultados dos dados experimentais foram correlacionados usando UNIQUAC. Para simplificar, o líquido iônico [bmim][PF₆] foi tratado como um componente neutro sozinho. Para estimar os parâmetros de área e volume (r_i e q_i) eles usaram para o íon [bmim]⁺ o método de Bondi (1964) e para o íon [PF₆]⁻ adotaram o raio iônico descrito por Marcus

(1997). Assim, os valores encontrados para r_i e q_i do [bmim][PF₆] foram 8,5506 e 6,5172, respectivamente.

Para este mesmo LI, Banerjee *et al.* (2005) encontraram valores de r e q de 11,034 e 6,958. Eles obtiveram o equilíbrio geométrico da molécula de forma semelhante a este trabalho, entretanto eles usaram a versão antiga do Gaussian98. Eles utilizaram a Teoria da Densidade Funcional (DFT) com B3LYP na função de base 6-31++G(d,p). Segundo Banerjee *et al.* (2005), foi utilizado o software Gaussian98 para usar o método PCM para o cálculo dos parâmetros de área e volume dos componentes puros.

Neste trabalho, nós encontramos valores de r e q para o [bmim][PF₆] diferentes e intermediários entre os dois valores mencionados, 8,4606 e 6,808, respectivamente. Estes resultados podem ser representativos e serão mostrados no Capítulo 5.

Na literatura, existem apenas os trabalhos de Banerjee *et al.* (2005), de Sahandzhieva *et al.* (2006), de Naydenov & Bart (2007) usando UNIQUAC para estimar parâmetros para o ELL de líquidos iônicos, além de Pereiro & Rodriguez (2008a, b) que usaram os r e q de Banerjee (2005) e Alonso *et al.* (2008d, e) que usaram Bondi (1964). Entretanto, segunda a nossa pesquisa, não existem trabalhos aplicando o modelo UNIFAC ao ELL com líquidos iônicos. Robles-Vásquez *et al.* (2008) aplicaram o modelo de contribuição de grupo ASOG (Analytical Solutions of Groups) (DERR & DEAL, 1969) à predição do ELL de 10 sistemas binários e 13 sistemas ternários incluindo líquidos iônicos, com resultados da ordem de 12% de desvio. Nesse trabalho, foram estimados parâmetros pelo modelo UNIQUAC e foram estimados também pelos modelos UNIFAC-LLE, para isso foi necessária a determinação de novos grupos.

As estruturas dos 28 (vinte e oito) líquidos iônicos que foram estudados estão mostradas nas Figuras 2.3 a 2.30.

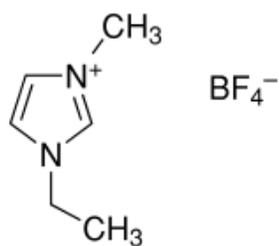


Figura 2.3 – [emim][BF₄]

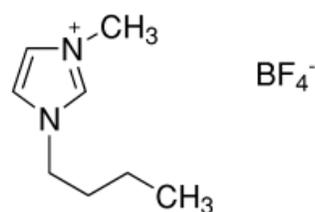


Figura 2.4 – [bmim][BF₄]

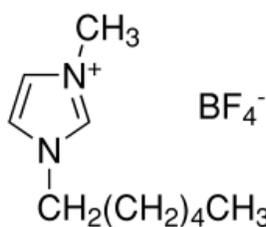


Figura 2.5 – [hmim][BF₄]

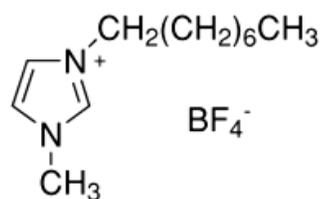


Figura 2.6 – [omim][BF₄]

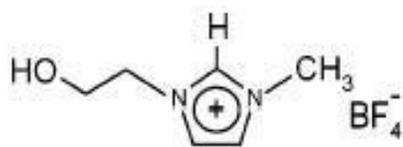


Figura 2.7 – [C₂OHmim][BF₄]

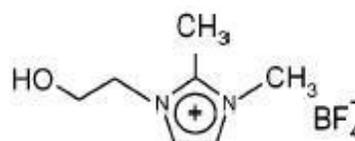


Figura 2.8 – [C₂OHdmim][BF₄]

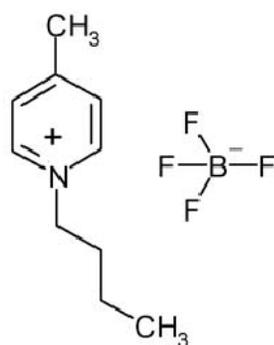


Figura 2.9 – [mebupy][BF₄]

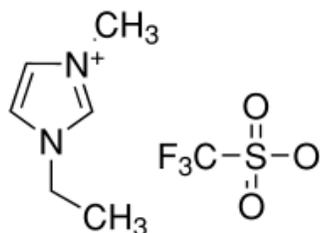


Figura 2.10 – [emim][TfO]

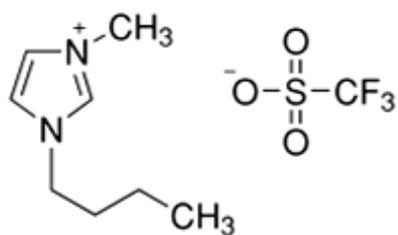


Figura 2.11 – [bmim][TfO]

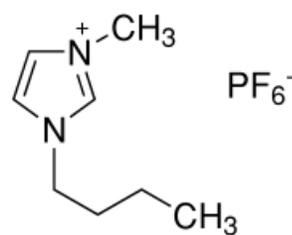


Figura 2.12 – [bmim][PF₆]

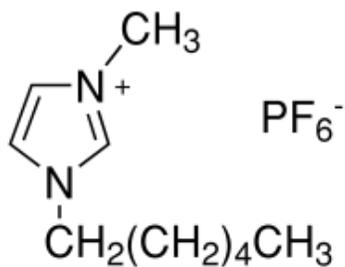


Figura 2.13 – [hmim][PF₆]

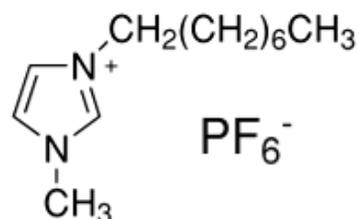


Figura 2.14 – [omim][PF₆]

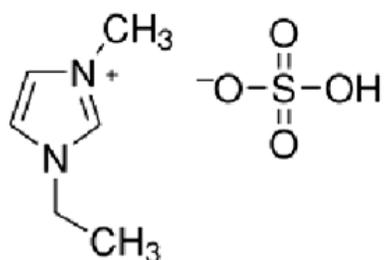


Figura 2.15 – [emim][HSO₄]

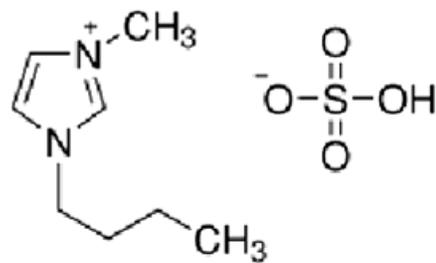


Figura 2.16 – [bmim][HSO₄]

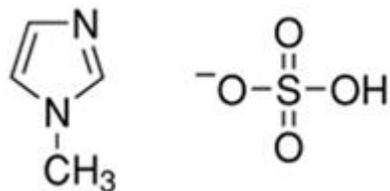


Figura 2.17 – [h1mim][HSO₄]

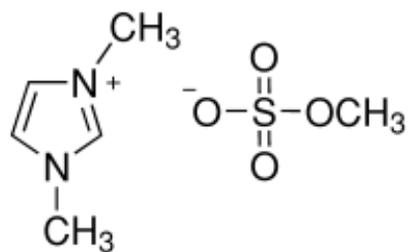


Figura 2.18 – [mmim][MeSO₄]

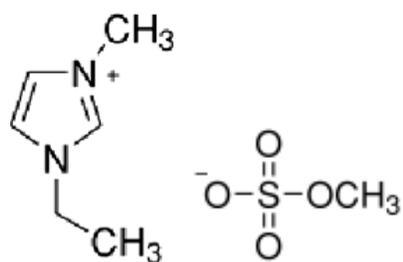


Figura 2.19 – [emim][MeSO₄]

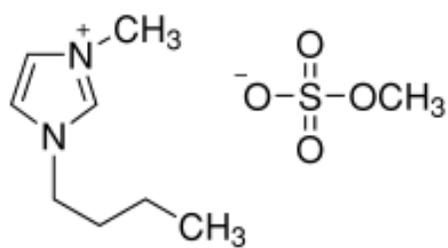


Figura 2.20 – [bmim][MeSO₄]

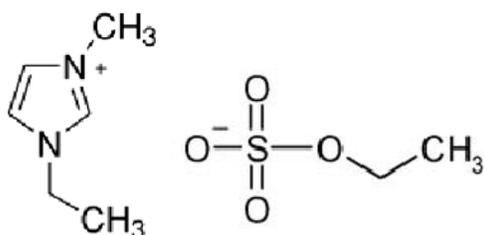


Figura 2.21 – [emim][EtSO₄]

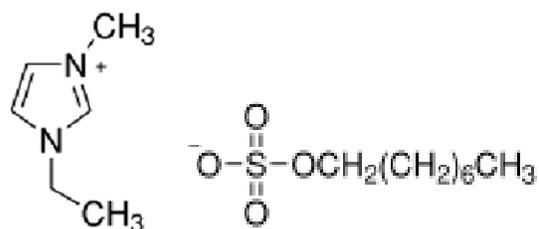


Figura 2.22 – [emim][OcSO₄]

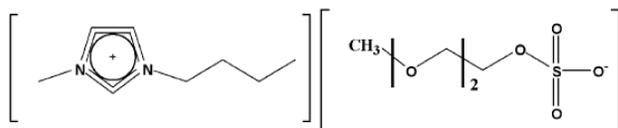


Figura 2.23 – [bmim][MDEGSO₄]

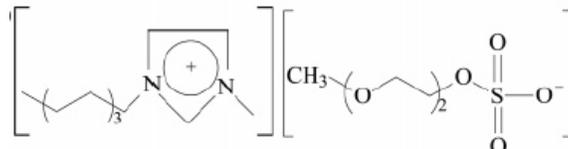


Figura 2.24 – [omim][MDEGSO₄]

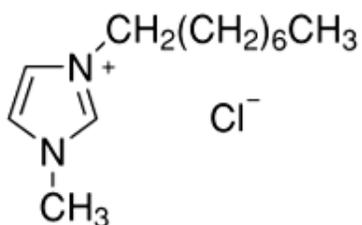


Figura 2.25 – [omim][Cl]

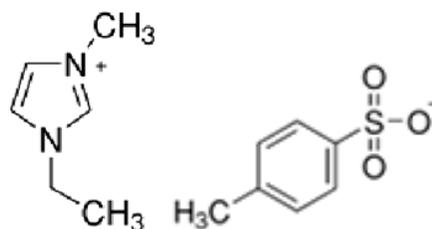


Figura 2.26 – [emim][TOS]

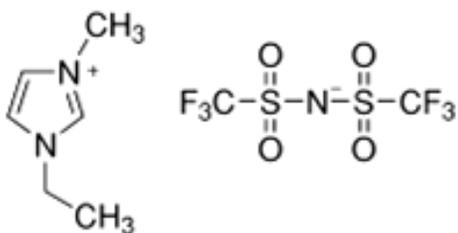


Figura 2.27 – [emim][NTf₂]

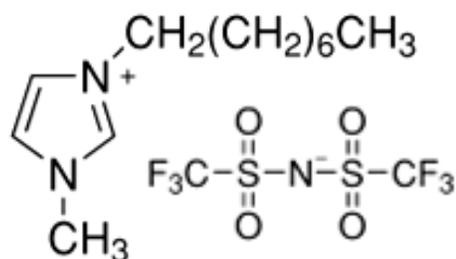


Figura 2.28 – [omim][NTf₂]

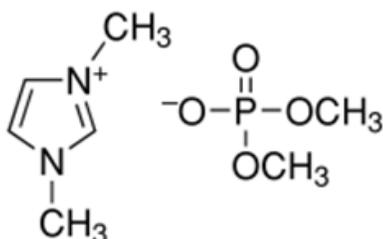


Figura 2.29 – [mmim][DMP]

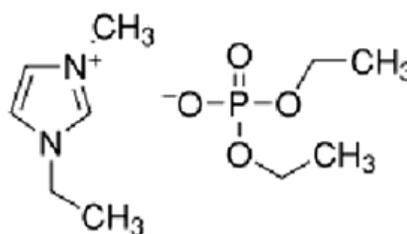


Figura 2.30 – [emim][DEP]

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo líquidos iônicos a diversas temperaturas, que serão estudados neste trabalho, estão mostrados na Tabela 2.1. São ao todo 95 sistemas. Alguns sistemas contêm aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno ou etilbenzeno), outros sistemas contêm alifáticos, sejam alcanos ou alcenos. Quatro desses sistemas contêm água e a maior parte deles contêm álcoois (metanol, etanol, propanol ou butanol). Alguns sistemas também contêm éteres, ácidos e acetatos.

Quase todos os sistemas foram determinados a 25°C ou próximo a essa temperatura. Nenhum foi determinado a temperatura superior a 75°C (ARCE *et al.*, 2004a, b; JORK *et al.*, 2004; LETCHER *et al.*, 2003; LETCHER & DEENADAYALU, 2003; LETCHER & REDDY, 2004, 2005; HU *et al.*, 2006; MEINDERSMA *et al.*, 2006a, b; NAYDENOV & BART, 2007).

Tabela 2.1 – Sistemas com Líquidos Iônicos.

Líquidos Iônicos	Linhas de Amarração	Temperatura (°C)	Fonte
TAAE + etanol + [omim][Cl]	11	25	Arce <i>et al.</i> 2004a
TAAE + etanol + [bmim][TfO]	9	25	Arce <i>et al.</i> 2004b
THF + água + [emim][BF ₄]	6	64	Jork <i>et al.</i> 2004
THF + água + [bmim][BF ₄]	2	64	Jork <i>et al.</i> 2004
heptano + metanol + [omim][Cl]	3	25	Letcher <i>et al.</i> 2003
heptano + etanol + [omim][Cl]	3	25	Letcher <i>et al.</i> 2003
dodecano + etanol + [omim][Cl]	4	25	Letcher <i>et al.</i> 2003
hexadecano + metanol + [omim][Cl]	5	25	Letcher <i>et al.</i> 2003
hexadecano + etanol + [omim][Cl]	5	25	Letcher <i>et al.</i> 2003
heptano + benzeno + [omim][Cl]	5	25	Letcher & Deenadayalu (2003)
dodecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	Letcher & Deenadayalu (2003)
hexadecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	Letcher & Deenadayalu (2003)
1-hexeno + etanol + [hmim][BF ₄]	12	25	Letcher & Reddy (2004)
1-hepteno + etanol + [hmim][BF ₄]	8	25	Letcher & Reddy (2004)
1-hexeno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	Letcher & Reddy (2004)
1-hepteno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	Letcher & Reddy (2004)
heptano + benzeno + [hmim][BF ₄]	12	25	Letcher & Reddy (2005)
dodecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	7	25	Letcher & Reddy (2005)
hexadecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	9	25	Letcher & Reddy (2005)
heptano + benzeno + [hmim][PF ₆]	12	25	Letcher & Reddy (2005)
dodecano + benzeno + [hmim][PF ₆]	7	25	Letcher & Reddy (2005)
hexadecano + benzeno + [hmim][PF ₆]	5	25	Letcher & Reddy (2005)
1-butanol + água + [C ₂ OHmim][BF ₄]	10	20	Hu <i>et al.</i> 2006
1-butanol + água + [C ₂ OHdmim][BF ₄]	9	20	Hu <i>et al.</i> 2006
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	60	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006a
heptano + tiofeno + [omim][BF ₄]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2008a
dodecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	12	25	Alonso <i>et al.</i> 2008a
hexadecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	Alonso <i>et al.</i> 2008a

Tabela 2.1 – Sistemas com Líquidos Iônicos (continuação).

Líquidos Iônicos	Linhas de Amarração	Temperatura (°C)	Fonte
nonano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	Maduro & Aznar (2008)
nonano + tolueno + [bmim][PF ₆]	3	25	Maduro & Aznar (2008)
nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	5	25	Maduro & Aznar (2008)
undecano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	Maduro & Aznar (2008)
undecano + tolueno + [bmim][PF ₆]	4	25	Maduro & Aznar (2008)
undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	4	25	Maduro & Aznar (2008)
acetato de etila + 2-propanol + [bmim][PF ₆]	12	25	Pereiro & Rodriguez (2007)
acetato de etila + 2-propanol + [hmim][PF ₆]	11	25	Pereiro & Rodriguez (2007)
ETBE + etanol + [bmim][TfO]	8	25	Arce <i>et al.</i> , 2006a
hexano + ácido propionico + [bmim][PF ₆]	4	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
hexano + propionato de vinila + [bmim][PF ₆]	5	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
hexano + ácido propionico + [bmim][BF ₄]	5	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
hexano + propionato de vinila + [bmim][BF ₄]	5	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	14	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	13	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
ETBE + etanol + [emim][TfO]	9	25	Arce <i>et al.</i> 2006b
octano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	Alonso <i>et al.</i> 2007
tolueno + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	Alonso <i>et al.</i> 2007
hexano + ciclohexano + [omim][BF ₄]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2007
heptano + etanol + [hmim][PF ₆]	17	25	Pereiro <i>et al.</i> 2006
heptano + benzeno + [emim][OcSO ₄]	4	25	Deenadayalu <i>et al.</i> 2006
hexadecano + benzeno + [emim][OcSO ₄]	5	25	Deenadayalu <i>et al.</i> 2006
heptano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	Deenadayalu <i>et al.</i> 2006
hexadecano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	Deenadayalu <i>et al.</i> 2006
acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO ₄]	5	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + ácido acético + [h1mim][HSO ₄]	8	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + etanol + [emim][HSO ₄]	2	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + ácido acético + [emim][HSO ₄]	6	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + etanol + [bmim][HSO ₄]	5	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + ácido acético + [bmim][HSO ₄]	5	40	Naydenov & Bart (2007)
acetato de etila + 2-propanol + [mmim][MeSO ₄]	11	25	Pereiro & Rodriguez (2007)
hexano + ácido propionico + [bmim][MDEGSO ₄]	4	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
hexano + propionato de vinila + [bmim][MDEGSO ₄]	5	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008

Tabela 2.1 – Sistemas com Líquidos Iônicos (continuação).

Líquidos Iônicos	Linhas de Amarração	Temperatura (°C)	Fonte
2-butanona + etanol + [mmim][MeSO ₄]	7	25	Pereiro <i>et al.</i> 2007
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	40	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	75	Meindersma <i>et al.</i> 2006b
ETBE + etanol + [emim][MeSO ₄]	10	25	Arce <i>et al.</i> 2006b
TAAE + etanol + [emim][EtSO ₄]	11	25	Arce <i>et al.</i> 2006c
hexano + ácido propionico + [emim][TOS]	4	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
hexano + propionato de vinila + [emim][TOS]	5	25	Hernández-Fernández <i>et al.</i> 2008
dodecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	14	25	Alonso <i>et al.</i> 2008b
ciclohexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2008b
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	25	Arce <i>et al.</i> 2007b
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	40	Arce <i>et al.</i> 2007b
hexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2008c
heptano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	Alonso <i>et al.</i> 2008c
hexadecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	Alonso <i>et al.</i> 2008c
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	6	25	Wang <i>et al.</i> 2008
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	8	40	Wang <i>et al.</i> 2008
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	8	25	Wang <i>et al.</i> 2008
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	6	40	Wang <i>et al.</i> 2008
hexano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2008d
heptano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	9	25	Alonso <i>et al.</i> 2008d
dodecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	14	25	Alonso <i>et al.</i> 2008d
hexadecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	12	25	Alonso <i>et al.</i> 2008d
hexano + acetato de etila + [hmim][PF ₆]	13	25	Pereiro & Rodriguez (2008a)
hexano + acetato de etila + [omim][PF ₆]	13	25	Pereiro & Rodriguez (2008a)
ciclohexano + 2-butanona + [hmim][PF ₆]	11	25	Pereiro & Rodriguez (2008b)
ciclohexano + 2-butanona + [omim][PF ₆]	10	25	Pereiro & Rodriguez (2008b)
2,2,4-trimetilpentano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	11	25	Alonso <i>et al.</i> 2008e
tolueno + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	Alonso <i>et al.</i> 2008e

TAAE = tert-amil etil éter

THF = tetrahidrofurano

ETBE = etil tert-butil eter

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Equilíbrio Líquido-Líquido

Alguns líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas, a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado de equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Os estudos desenvolvidos sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, a temperatura e pressão constantes, formarão ou não duas fases e quais são as suas composições quando estas estão em equilíbrio.

As composições das duas fases líquidas em equilíbrio são determinantes para o projeto de processos por extração líquido-líquido, que leva em consideração a miscibilidade parcial de líquidos. O interesse por esta operação se dá quando a destilação fracionada convencional é inviável.

A predição do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, em especial na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases tem que ser conhecido.

Existem hoje diversos modelos termodinâmicos, todos eles formulados a partir do critério de isofugacidade para a descrição do equilíbrio de fases; ou seja,

as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases.

$$\hat{f}^{\alpha} = \hat{f}^{\beta} \quad (3.1)$$

As fugacidades são geralmente representadas pelo coeficiente de fugacidade, quando há uma fase vapor envolvida, ou pelo coeficiente de atividade, quando há uma fase líquida envolvida, na chamada abordagem assimétrica ou gamma-phi ($\gamma\text{-}\phi$). A abordagem assimétrica é mais utilizada no equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões. No entanto, é possível representar as fugacidades em ambas às fases usando apenas o coeficiente de fugacidade, na abordagem simétrica ou phi-phi ($\phi\text{-}\phi$). A abordagem simétrica utiliza uma equação de estado para calcular os coeficientes de fugacidade e é preferencialmente usada no equilíbrio líquido-vapor a alta pressão.

No equilíbrio entre fases condensadas, como líquido-líquido ou sólido-líquido, ambas as fugacidades são geralmente representadas por coeficientes de atividade.

$$(x_i \gamma_i)^{\alpha} = (x_i \gamma_i)^{\beta} \quad (3.2)$$

Estes coeficientes são calculados por modelos de energia livre de Gibbs em excesso. Os coeficientes de atividade da fase líquida estão relacionados à energia livre de Gibbs molar em excesso (g^E) como segue,

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.3)$$

e

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^{-E} = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.4)$$

sendo \bar{g}_i^{-E} a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso
 γ_i o coeficiente de atividade do componente i
 n_i o número de moles do componente i

A magnitude dos coeficientes de atividade determina a forma das curvas de equilíbrio de fases; ou seja, a determinação de seus valores é primordial para a descrição termodinâmica do equilíbrio de fases. Estas quantidades medem o afastamento da solução do comportamento ideal e estão relacionadas com o arranjo molecular na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura e podem ser calculadas usando um dos vários modelos existentes.

3.2. Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido

Na termodinâmica molecular, os desenvolvimentos mais modernos do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de *composição local*. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são devidas às orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH, 2000). Portanto, este conceito estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma determinada molécula não é igual à composição da mistura; isto é devido à diferença no tamanho e às energias de interação da molécula. Wilson (1962) propôs o primeiro modelo baseado no conceito de composição local.

Dentre os modelos que utilizam este conceito, pode-se citar o NRTL (Non-Random-Two-Liquid) desenvolvido por Renon & Prausnitz (1968) e o UNIQUAC (UNiversal QUase-Chemical) de Abrams & Prausnitz (1975). Estes são modelos moleculares, onde os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies na mistura.

A partir do modelo UNIQUAC foi desenvolvido o método UNIFAC (UNiquac Functional-group Activity Coefficient), através do qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuições de vários grupos que formam as moléculas de uma solução, onde os parâmetros ajustáveis e as interações se referem aos grupos funcionais com os quais as moléculas são construídas.

3.2.1. Modelos Moleculares

Os primeiros modelos a serem formulados para representar o coeficiente de atividade de compostos em equilíbrio foram essencialmente empíricos e propostos por MARGULES em 1895, sendo posteriormente generalizados por WOHL (1946) e estendidos por REDLICH & KISTER (1948).

Segundo SANDLER (1989), a suposição a nível molecular referente à expansão de REDLICH-KISTER é de que são formadas misturas completamente randômicas; uma classe diferente de modelos de energia livre em excesso pode ser descrita assumindo o conceito de composição local.

RENON & PRAUSNITZ (1968) desenvolveram a equação NRTL baseados também no conceito de composição local, diferindo do modelo de Wilson no fato de que o NRTL é aplicável a sistemas parcialmente miscíveis.

O modelo UNIQUAC de ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) é um modelo que está baseado na mecânica estatística, considerando a composição local como resultado da diferença de tamanho e energia entre as moléculas na mistura.

De acordo com SANDLER (1989), para misturas não-ideais todos os modelos citados têm um comportamento semelhante; em tais casos as equações de Margules dois-sufixos, UNIQUAC e Wilson, as quais têm apenas dois parâmetros ajustáveis para uma mistura binária, são preferidas invés do modelo NRTL, que possui três constantes. Para misturas de espécies muito diferentes, tais como compostos polares ou que sofrem associações (por exemplo, álcoois) em solventes apolares (como hidrocarbonetos), os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL são superiores à equação de Margules dois-sufixos. Para espécies que são parcialmente solúveis e formam duas fases líquidas, as equações do NRTL e UNIQUAC são freqüentemente usadas.

3.2.1.1. Modelo UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC, além de estar baseado no conceito de composição local, possui base na mecânica estatística. Abrams & Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-Química Universal, ou, pelas siglas, UNIQUAC.

O UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL, e possui três vantagens:

- 1) Possui somente dois parâmetros ajustáveis por binário;
- 2) Tem uma base teórica melhor, tendo os parâmetros uma menor dependência com a temperatura;
- 3) A concentração primária variável é a fração de área superficial; por isso, o UNIQUAC é aplicável à soluções contendo moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

A equação UNIQUAC para g^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis.

A equação tem a forma:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (3.5)$$

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas parcelas:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} \quad (3.6)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = - \sum_i q_i' x_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (3.7)$$

Onde as frações de segmento, ϕ_i^* , e as frações de área, θ e θ' , estão dadas por:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.8)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.9)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad (3.10)$$

Os parâmetros r , q e q' são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume, a área da superfície externa e a área da superfície modificada da molécula, respectivamente. O número de coordenação, z , é fixado como 10, e, para qualquer componente i , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j'}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \quad (3.11)$$

Onde:

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.12)$$

e $q = q'$, exceto para água, metanol e etanol.

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis, τ_{ij} e τ_{ji} , que, pela sua vez, são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (3.13)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (3.14)$$

Da mesma maneira que no modelo NRTL, os parâmetros u_{ij} e u_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e são fracamente dependentes da temperatura.

3.2.2. Métodos de Contribuição de Grupo

Langmuir (1925) introduziu a proposta de calcular propriedades termodinâmicas a partir da contribuição de grupos estruturais, considerando que as forças intermoleculares que atuam em torno de um grupo ou radical estrutural são características deste grupo de moléculas e independem da natureza do resto da molécula. Assim, reduz-se o número de parâmetros, uma vez que o número de grupos funcionais que constituem os compostos químicos de interesse é muito menor que o número de átomos.

Por esta abordagem, admite-se que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais, como aparece na Figura 3.1 (GMEHLING, 1995).

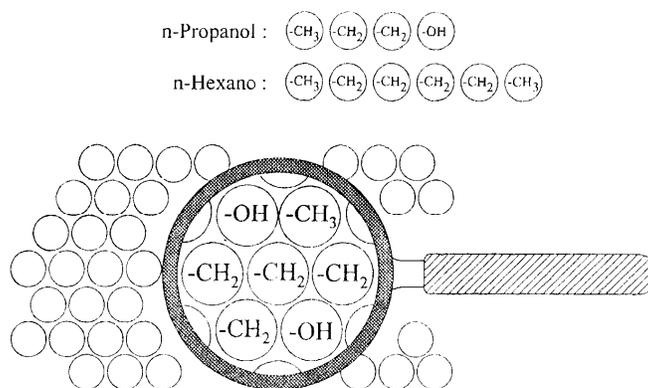


Figura 3.1 - A idéia da contribuição por grupos

A definição mais geral, ou suposição básica, do método de contribuição de grupo é que, com grupos convenientemente definidos, a energia configuracional é determinada pela soma das energias de interação de grupo. Com o uso dos métodos de contribuição de grupo é possível estender as teorias de fluidos relativamente simples a misturas mais complexas como moléculas poli-segmentadas. A contribuição de grupos é uma boa aproximação, pela qual sistemas relativamente complexos tornam-se tratáveis (KEHIAIAN, 1983); no entanto, deve-se trabalhar com cautela, pois a suposição inerente de aditividade das propriedades não é totalmente correta.

3.2.2.1. Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC originalmente foi desenvolvido para a predição do equilíbrio líquido-vapor; porém, devido à sua flexibilidade e confiabilidade, foi aplicado aos mais variados casos. Por este motivo, ele é também o método mais usado dentre os métodos de contribuição de grupos.

No UNIFAC, os grupos são arrançados em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos, considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos.

O modelo representa o logaritmo do coeficiente de atividade como sendo a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (3.15)$$

A contribuição combinatorial é devida às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas na mistura, e pode ser identificada como uma contribuição entrópica; enquanto que a contribuição residual leva em consideração as interações energéticas entre os grupos estruturais que compõem as moléculas da mistura e pode ser identificada como uma contribuição entálpica.

Esta distinção é necessária, já que a não-idealidade da fase líquida devido aos efeitos de forma e tamanho, pode ser associada às interações energéticas entre os grupos.

A parte combinatorial, que é igual ao UNIQUAC, é dada por:

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.16)$$

$$\text{Com } \phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.8)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.9)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.12)$$

Onde z é o número de coordenação, adotado como igual a 10, x_i , x_j são as frações molares das moléculas i e j , respectivamente, enquanto ϕ_i e θ_i são, respectivamente, a fração de volume e a fração de superfície da molécula i ; os parâmetros r_i e q_i (para cada molécula i presente na mistura) são calculados como a soma dos parâmetros de área e do volume dos grupos expressos por (GMEHLING *et al.*, 1993):

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3.20)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3.21)$$

sendo, $v_k^{(i)}$ o número de grupos do tipo k que compõem a molécula i .

Estes parâmetros de área e de volume dos grupos são calculados a partir da área superficial e do volume de van der Waals dos grupos, dados por Bondi (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \text{ \AA} \quad (3.22)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \text{ \AA} \quad (3.23)$$

sendo, V_{wk} o volume de van der Waals e A_{wk} a área de van der Waals.

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e à área superficial externa de uma unidade monomérica de CH_2 em polietileno.

A parte residual é dada pelo conceito de solução de grupos (DERR & DEAL, 1969):

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k^{grupos} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (3.24)$$

assim, Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k na mistura, enquanto $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k no componente i; ambos os coeficientes de atividade residuais dos grupos são dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.25)$$

onde, Θ_m é a fração de área do grupo m, calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.26)$$

sendo, X_m a fração molar do grupo m na mistura expressa por:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (3.27)$$

sendo, $v_m^{(i)}$ e $v_j^{(i)}$ o número de grupos dos tipos m e j que compõem a molécula i, respectivamente. E Ψ_{mn} são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n, dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (3.28)$$

com, U_{mn} sendo uma medida da energia de interação entre os grupos m e n. Nesta equação, quando U_{mn} puder ser assumido igual a U_{nn} , como em hidrocarbonetos alifáticos, é esperado que a contribuição combinatorial forneça valores de g^E corretos (KIKIC *et al.*, 1980).

Parâmetros de interação de grupo a_{mn} para uma grande quantidade de grupos têm sido sistematicamente reportados por vários autores (MACEDO *et al.*, 1983; TIEGS *et al.*, 1987; HANSEN *et al.*, 1991).

Magnussen *et al.* (1981) desenvolveram uma tabela de parâmetros específicos para o ELL, conservando a forma original do UNIFAC. Este modelo costuma ser referido como UNIFAC-LLE.

3.3. Estimativa dos Parâmetros

Os parâmetros ajustáveis dos modelos UNIQUAC e UNIFAC foram estimados a partir de dados experimentais, minimizando a função objetivo de composição, S (SØRENSEN & ARLT, 1979), através do método numérico de minimização Simplex modificado (NELDER & MEAD, 1965), usando o programa Fortran TML-LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch (1997):

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad (3.29)$$

onde: D é o número dos grupos de dados; N e M são os números dos componentes e das linhas de amarração no grupo de dados k; os superescritos I e

II referem-se as duas fases em equilíbrio; os superescrito 'exp' e 'calc' são os valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio (rms - root mean square), dado por:

$$\Delta x = 100 \left(\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I \text{exp}} - x_{ij}^{I \text{calc}})^2 + (x_{ij}^{II \text{exp}} - x_{ij}^{II \text{calc}})^2}{2MN} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

3.4. Grupos Funcionais

Os métodos de contribuição de grupo são úteis quando a população de componentes é muito maior que a dos grupos. A aplicação de um método de contribuição de grupo requer, em primeiro lugar, uma definição clara do conjunto de grupos considerado.

3.4.1. Definição de Grupos

Na maior parte dos modelos de contribuição de grupo, eles são arbitraria e empiricamente escolhidos. A precisão da correlação aumenta quando a distinção entre os grupos é mais refinada; considerando, por exemplo, álcoois alifáticos, numa primeira aproximação, não são feitas distinções entre as posições (primária ou secundária) dos grupos OH, o que não leva em conta a quantidade de isômeros. Numa segunda aproximação, tal distinção é desejável, mas devem ser estimados parâmetros diferentes para o grupo OH secundário e para o grupo OH primário. No caso extremo, quanto mais refinamentos são introduzidos, mais o grupo final torna-se a própria molécula, e o caráter preditivo do método se perde.

Na prática, deve existir um compromisso: o número de grupos diferentes deve ser pequeno, mas não tão pequeno que despreze efeitos significativos da estrutura das moléculas (FREDENSLUND *et al.*, 1975). Além disso, quando um

determinado grupo é muito grande em relação às distâncias intermoleculares médias, seu potencial de interação pode ficar tão complexo que nenhuma teoria existente pode descrever convenientemente as interações deste grupo (KEHIAIAN, 1983).

Wu & Sandler (1991a) criticaram a escolha arbitrária dos grupos originais do UNIFAC, que pode dar origem a diferentes descrições da mesma molécula. Além disso, erros introduzidos pela escolha dos grupos não podem ser conhecidos nem avaliados a priori. Estes autores usaram cálculos quânticos *ab initio*, quer dizer, a solução do conjunto completo das equações de onda para os elétrons da camada externa, para obter critérios fisicamente consistentes para a escolha dos grupos.

3.4.2. Proximidade dos Grupos e outros efeitos intramoleculares

Os efeitos intramoleculares são, sem dúvida, os fatores mais importantes sobre os quais depende a aplicabilidade dos métodos de contribuição de grupo. Estes efeitos condicionam a definição dos grupos (KEHIAIAN, 1983).

Langmuir (1925) sugeriu que o campo de força de qualquer grupo é independente da natureza da molécula; entretanto, esta sugestão não é estritamente válida, já que não se pode esperar que a presença de outros grupos na mistura não afete a influência de um grupo dado, mas em princípio constitui uma boa aproximação.

Os parâmetros de energia de interação de grupo têm valores constantes, independentes dos componentes, somente se os dados grupos estão em um determinado ambiente intramolecular. A proximidade de dois ou mais grupos idênticos ou diferentes em uma molécula pode mudar drasticamente os parâmetros de energia; se um grupo é estericamente dificultado por outros grupos ou por um ciclo, então os parâmetros também mudam.

Quando dois grupos fortemente polares estão situados no mesmo átomo de carbono, ou em dois átomos adjacentes, eles não têm as mesmas propriedades que teriam se estivessem separados por vários átomos na cadeia. Em muitos casos, o problema pode ser superado definindo um grupo especial. No entanto, a falta de dados e o aumento do número de grupos impossibilitam que todos os efeitos de proximidade sejam evitados pela adição de novos grupos. Por isto, de acordo com Fredenslund & Sørensen (1993), o modelo UNIFAC não deve ser usado para componentes com grupos fortemente polares separados por menos de três ou quatro átomos de carbono.

Currier & O'Connell (1987) estudaram a contribuição de grupo do ponto de vista da Mecânica Estatística. Os grupos são considerados como sítios ativos, e estes autores mostraram que é necessário um alto grau de simetria para que todos os sítios de um determinado tipo sejam quimicamente equivalentes, independentemente da sua posição na molécula. Lee & Haile (1988) aplicaram modelos de interação entre sítios, interpretando a contribuição de grupo em termos de funções de distribuição entre pares de grupos interagindo. Estes autores mostraram, mediante simulação molecular e com a ajuda da metodologia desenvolvida por Massobrio *et al.* (1988) e Haile & Lee (1988), que a hipótese de universalidade da contribuição de grupo, no caso específico das equações de estado, não é estritamente válida. No entanto, observaram que uma criteriosa escolha dos grupos pode significar a diferença entre sucesso ou fracasso.

Moléculas com mais de um grupo fortemente energético tendem a mostrar interações moleculares que não podem ser levadas em conta apenas pela simples atribuição de grupos. Wu & Sandler (1991a) desenvolveram uma metodologia para identificar estes casos com base na Mecânica Quântica. Os grupos redefinidos desta maneira foram testados com o modelo UNIFAC e geraram resultados de coeficientes de atividade iguais ou maiores aos obtidos com os grupos originais (Wu & Sandler, 1991b).

3.4.3. Metodologia utilizada por Wu & Sandler (1991a) e por Santos (2005) para a determinação dos Grupos

Wu & Sandler (1991a) propuseram dois princípios para a determinação de um grupo funcional nos métodos de contribuição de grupo. O primeiro é que, independentemente da molécula na qual o grupo apareça, este grupo deverá sempre ter a mesma geometria. Isto é uma exigência óbvia e não muito restrita; afeta relativamente algumas identificações de grupo. A segunda exigência mais importante e restrita é que cada átomo em um grupo, e assim o grupo como um todo, deverá ter aproximadamente a mesma carga, independente da molécula na qual apareça. Isto é importante para as propriedades de fluidos puros, uma vez que as energias de ligação intramoleculares irão depender da carga eletrostática dos átomos ligados e, se estes mudam, pode ser esperado que a contribuição de grupo mude.

A energia de interação intermolecular entre dois grupos em moléculas diferentes pode ser considerada como o resultado de forças eletrostáticas (resultado das cargas sobre os grupos), forças de repulsão, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, etc. Destas, a parte das forças eletrostáticas de Coulomb é a mais forte e mais importante, de forma que, se um grupo sempre fizer a mesma contribuição a uma molécula em uma mistura, sua carga deve ser inalterada.

Wu & Sandler (1991a) constataram que muitas moléculas e grupos funcionais definidos empiricamente são aproximadamente neutros. Esta constatação é utilizada como uma restrição no trabalho de Santos (2005). Desta forma, é requerido que um grupo funcional não seja apenas composto de carga de átomos constante, mas que a carga do grupo deva ser aproximadamente zero. Assim, os princípios adotados para a identificação de grupo são:

1. A geometria de um grupo funcional (quer dizer, tamanho, forma, ângulo de ligação, etc.) deve ser a mesma, independente das moléculas que o componha;

2. Cada átomo em um grupo funcional deverá ter aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas que contenham o grupo; e o grupo deve ser aproximadamente neutro;
3. Cada grupo funcional deverá ser a menor parte na qual uma molécula pode ser dividida em um conjunto de grupos eletricamente neutros.

A exigência de menor tamanho é utilizada para assegurar que haverá um número limitado de grupos pequenos em lugar de um número maior de grupo de complexidade molecular elevada. Para usar estes princípios de identificação de grupo, é necessário calcular a carga de cada átomo em cada molécula e a geometria. Isto pode ser feito através de cálculos de orbitais moleculares da mecânica quântica *ab initio*, como será descrito no capítulo seguinte.

Esta metodologia foi utilizada por Santos (2005) e produziu bons resultados para diversas moléculas. No presente trabalho, os grupos são carregados e a molécula é neutra, diferentemente do que foi proposto por Wu & Sandler (1991a) e Santos (2005). Por exemplo, no líquido iônico [emim][BF₄] a carga do [emim] é a mesma do [BF₄] e a molécula se neutraliza.

3.5. Parâmetros Estruturais de Componentes Puros

Abrams e Prausnitz (1975), em suas explicações sobre o modelo UNIQUAC, definiram que uma molécula de componente i é representada por um conjunto de segmentos unidos; o número de segmentos por moléculas é r_i e propõem que se todos os segmentos tiverem o mesmo tamanho, eles diferem na área de contato externa. Por exemplo, no pentano de cadeia normal, os dois grupos metila finais têm áreas externas maiores que os três grupos metileno do interior da cadeia; no neopentano, o carbono central não tem nenhuma área de contato externa. Para uma molécula de componente i , o número de vizinhos externos mais próximos é determinado por zq_i onde, z é o número de coordenação do reticulado e q_i é um parâmetro proporcional à área da superfície externa da molécula.

3.5.1. Determinação de Parâmetros de Volume e Área de Grupo

Os parâmetros r e q são geralmente calculados usando contribuição de grupos baseado na aproximação sugerida por Bondi (1964, 1968). O uso deste método é bom exceto para umas poucas limitações. O volume e a área são calculados de dados experimentais, isto é, de distâncias de ligações e o raio de van der Waals, dados por Sutton (1958), de forma puramente geométrica, como discutido por Bondi (1968). As suposições implícitas são que valores apropriados de comprimentos de ligação e raio de van der Waals são conhecidos e que o modelo geométrico usado representa os fatos. Mas os raios de van der Waals são apenas moderadamente conhecidos e as regras para a transferência de habilidade deles ainda não são completamente trabalhadas (BANERJEE *et al.*, 2005).

Brelvi (1982) sugeriu uma correlação simples para r e q como funções do volume crítico e do raio de giro da molécula. O volume crítico tem mostrado ser um melhor parâmetro para a correlação dos parâmetros estruturais. Os perfis para moléculas polares e não-polares foram apresentados. O trabalho de Brelvi (1982), contudo ainda não é aplicado para moléculas para as quais o volume crítico ou o raio de giro não sejam conhecidos. Novas moléculas ou compostos moleculares que não tenham sido sintetizados ainda caem nesta categoria.

Conforme as definições de Abrams e Prausnitz (1975), os parâmetros estruturais r e q no modelo UNIQUAC são, respectivamente, os volumes e áreas das moléculas em relação ao volume e área de um segmento padrão.

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad (3.31)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (3.32)$$

Estes autores definiram que V_{wi} e A_{wi} são os volumes e áreas de van der Waals de uma molécula, calculados de acordo com Bondi (1968) e V_{ws} e A_{ws} são

os volumes e áreas de van der Waals de um segmento padrão. A escolha do segmento padrão é feita de forma arbitrária e estes autores o definiram como sendo uma esfera de tal modo que, para uma molécula de polimetileno linear de comprimento infinito a identidade

$$\left(\frac{z}{2}\right) \cdot (r - q) = r - 1 \quad (3.33)$$

pudesse ser satisfeita. O número de coordenação (z) é igual a 10, escolhido arbitrariamente. Assim, o volume de uma esfera padrão em termos de seu raio R_{ws} é dado por,

$$V_{ws} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_{ws}^3 \quad (3.34)$$

e a área dada por,

$$A_{ws} = 4 \cdot \pi \cdot R_{ws}^2 \quad (3.35)$$

O volume e a área de van der Waals de um n -mero de polimetileno são n vezes o volume e a área de um grupo metileno, dados por Bondi (1968); isto é,

$$V_{wi} = n \cdot (10,23) \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad (3.36)$$

$$A_{wi} = n \cdot (1,35) \times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{mol} \quad (3.37)$$

e substituindo as equações 3.31, 3.32 e 3.34-3.37 em 3.33, quando n tende ao infinito, produz uma equação que fixa $R_{ws} = 1,818 \times 10^{-8} \text{ cm/molécula}$. A substituição deste valor nas equações 3.34 e 3.35 produz um valor de volume de segmento padrão de $15,17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e um valor de área de segmento padrão de $2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$. Desta forma, as equações 3.31 e 3.32 tornam-se as equações já conhecidas:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad (3.38)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \times 10^9} \quad (3.39)$$

Posteriormente, na fundamentação do modelo UNIFAC (FRENDSLUND *et al.*, 1975), os parâmetros de componentes puros, r_i e q_i , foram calculados como sendo a soma dos parâmetros de volume e de área de grupos, R_k e Q_k .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3.40)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3.41)$$

com os parâmetros de volume e de área de grupos R_k e Q_k definidos de forma semelhante às equações (3.31) e (3.32)

$$R_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad (3.42)$$

$$Q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (3.43)$$

sendo, V_{wi} e A_{wi} os volumes e áreas de van der Waals dos grupos.

Equações empíricas tem sido usadas para calcular os valores de r e q de compostos desconhecidos. Uma dessas correlações usadas por Domanska & Mazurowsk (2004) é:

$$r_i = 0,029281 V_M \quad q_i = \frac{(z-2)r_i}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (3.44)$$

Onde V_M é o volume molar do componente a 25°C, z é o número de coordenação e l_i é o fator de bulk que admitiu-se ser igual a 1. Mas para muitos LIs, os volumes molares na temperatura padrão não são conhecidos e a tendência geral para calcular o volume molar é somando os volumes de vários grupos na molécula.

O foco deste trabalho é apresentar uma forma baseada nos cálculos de química quântica para estimar o volume molecular e a área superficial dos LIs que é rigoroso e não é limitado para nenhuma classe de compostos, e que não tolera as limitações dos métodos de Bondi (1968) e Brelvi (1982).

Neste trabalho, ao invés do método de Bondi (1968), preferiu-se usar uma abordagem baseada na mecânica quântica (nuvens eletrônicas), o modelo do meio contínuo polarizável (PCM). Isto porque o método de Bondi foi originalmente adotado para átomos esféricos de tamanho relativamente pequeno (método das esferas rígidas, cada CH_3 é uma esfera e soma-se o volume e a área das esferas para dar o volume e a área da molécula). No caso dos líquidos iônicos, esta suposição é forte demais, já que são íons líquidos e moléculas grandes. Uma discussão mais detalhada acerca dos métodos de cálculo de área e de volume, incluindo especificamente o PCM, aparece no capítulo seguinte.

Assim, o volume molecular e a área superficial foram calculados usando o PCM através do software GAMESS – versão 7.1 (2007) utilizando RHF/6-31G e ciclohexano como solvente. As geometrias das moléculas usadas nos cálculos PCM foram previamente otimizadas utilizando o software Gaussian 03 usando HF/3-21G* e DFT B3LYP/6-31G(d). Santos (2005) validou essa metodologia de determinação dos volumes moleculares utilizando um modelo de solvatação em meio contínuo polarizável.

Para estimação de r e q usamos a relação:

$$r_{pred} = \frac{(V^{PCM} \overset{\circ}{\text{Å}}^3)(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 N_{av}}{V_{ws}} \quad (3.45)$$

$$q_{pred} = \frac{(A^{PCM} \overset{\circ}{\text{Å}}^2)(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 N_{av}}{A_{ws}} \quad (3.46)$$

Onde N_{av} é o número de Avogrado ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Para o volume de segmento padrão V_{ws} ($15,17 \text{ cm}^3/\text{mol}$) e a área A_{ws} ($2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$) são usados os mesmos valores usados por Bondi (1968).

CAPÍTULO 4

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA QUÍMICA COMPUTACIONAL

Para usarmos os modelos termodinâmicos UNQUAC e UNIFAC precisamos calcular os parâmetros r e q que representam o volume e a área da molécula otimizada. Para isso é necessário que a molécula esteja com uma estrutura estável de menor energia possível. Existem diversos meios para calcular essa energia, através de métodos baseados na química quântica.

4.1. Introdução

A química computacional é uma área em desenvolvimento que combina métodos teóricos com computadores. Ela permite a exploração das moléculas usando um computador quando uma investigação real do laboratório pode ser imprópria (inviável), pouco prática, ou até mesmo impossível. Ela estende os limites tradicionais que separam a química da física, da biologia, e da informática. Investigar uma variedade de fenômenos químicos, simular estruturas e reações químicas numericamente baseada nas leis físicas são algumas das atribuições da química computacional. Alguns métodos podem ser usados para modelar não somente moléculas estáveis, mas também moléculas com curto tempo de vida e estados de transição.

A química quântica pode ser considerada como uma sub-área da química teórica (desenvolvimentos de novas teorias ou aproximações), a qual relaciona somente problemas que envolvam os aspectos quânticos. Ela estuda propriedades eletrônicas de átomos e moléculas, analisando a distribuição dos

elétrons ao redor de núcleos atômicos, ou seja, procura descrever como os elétrons se comportam neste ambiente.

Simulações possibilitam uma perspectiva em nível molecular da estrutura e da dinâmica, relação propriedade/estrutura. Habitualmente a experiência não proporciona essa informação detalhada em nível molecular. Desta forma, simuladores e experimentalistas podem ter uma relação sinérgica, possibilitando novas perspectivas em relação às propriedades dos materiais. Além disso, simulações permitem a previsão de propriedades para novos materiais (ainda não sintetizados) e para materiais cujas propriedades são difíceis de medir experimentalmente. São ainda utilizadas na validação de modelos.

Os aspectos da química computacional incluem: modelagem molecular, métodos computacionais, projeto de moléculas com ajuda computacional, bases de dados químicos e projeto de síntese orgânica (CONNOLLY, 2009).

Na década de setenta e oitenta, o tempo aproximado para um cálculo de energia simples (single point) no nível RHF/6-31G** para sym-triamino-trinitro-benzeno (300 funções de base) utilizando métodos quânticos era extremamente grande, podendo demorar semanas, mesmo em máquinas consideradas “tops” de linha. Hoje, em computadores bem comuns que não são considerados “tops” de linha, se gasta em torno de cinco minutos para resolver o mesmo problema, como observa-se na Tabela 4.1. Isso mostra a rápida evolução não só das máquinas com o passar dos anos, como também a evolução dos softwares.

Tabela 4.1 - Tempo aproximado para o cálculo de energia (single point) no nível RHF/6-31G para sym-triamino-trinitro-benzeno (300 funções de base).**

Programa	Computador	Tempo	Comentário	Ano de Disponibilidade
Polyatom (\approx 1967)	CDC 1604	200 anos	(se fosse até o fim)	1960
G80	VAX 11/780	1	(se fosse até o fim)	1978
G88	Cray Y-MP	1 hora		1988
	IBM RS/6000-550	4,5 horas		1991
G92	Cray Y-MP	9 min		1988
	Cray C90	4,5 min		1992
	IBM RS/6000	1 hora		1991
	486 DX/50-PC	20 horas		1993
G98	PIV 1.6@GHz/1.0GB	17 min		2001
G03	ATHLON 700@MHz/256	10,5 min		2003
GAMESS05	2 PIV 1.6@GHz/1.0GB	5,2 min		2005

Fonte: site <http://3qc.iqm.unicamp.br> em 03/08/2008

Com computadores de alta velocidade facilmente disponíveis, estruturas eletrônicas computacionais tem se tornado um importante componente de pesquisa de química teórica e experimental. Existem inúmeros softwares disponíveis comercialmente, com interfaces gráficas, que permitem uma excelente visão de estruturas tridimensionais, densidades eletrônicas e momentos dipolos. Informações termodinâmicas como calor de formação e energias podem ser obtidas com estes softwares (MUELLER, 2001).

A química computacional abrange uma variedade de métodos matemáticos que se resume em duas grandes categorias que estudam estruturas moleculares e reatividade: métodos da mecânica clássica e métodos da mecânica quântica (ALLINGER *et al.*, 1983; WASSERSCHEID & WELTON, 2002), como mostra a Figura 4.1. Ambas calculam a energia de estruturas moleculares e

propriedades relacionadas com a energia, realizam otimização de geometria e calculam frequências vibracionais.

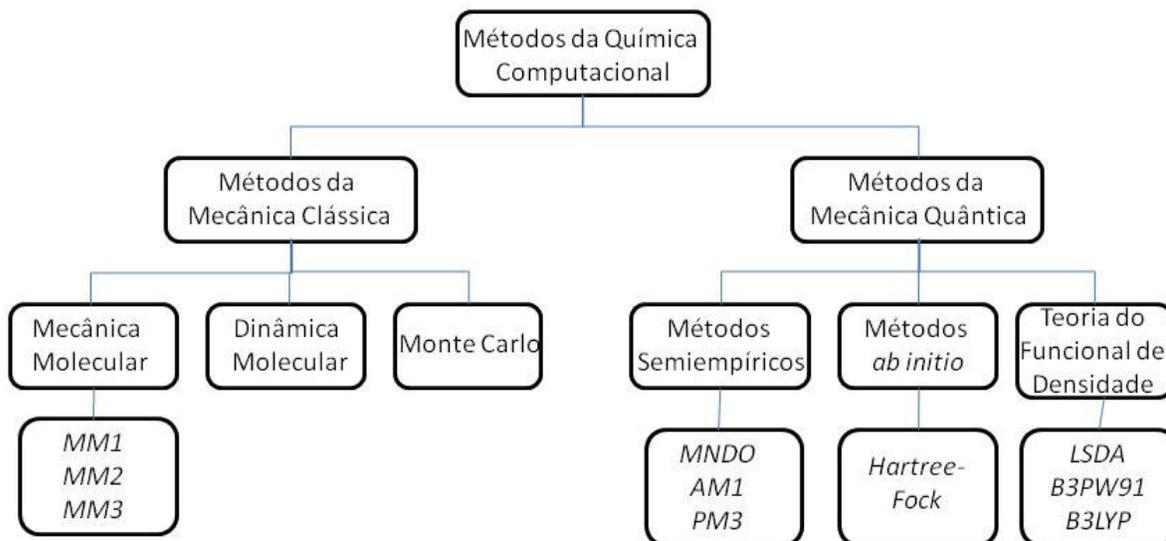


Figura 4.1 – Grandes categorias da química computacional.

4.1.1. Métodos da Mecânica Clássica

Os métodos da mecânica clássica se dividem em Mecânica Molecular, Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Os métodos da mecânica molecular são muito utilizados para determinar as correlações energéticas e estruturais de uma molécula dada. Este tipo de abordagem usa uma função de energia potencial do sistema, de maneira simples e analítica, descrevendo as interações entre um grupo de átomos específicos relacionados entre si pelo eixo de coordenadas cartesianas. O uso destes potenciais na mecânica molecular fornece a energia potencial para um sistema molecular com certa simplicidade e certa exatidão (ALLINGER, 1977).

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos para produzirem métodos distintos usando diversos campos de força, além de padronizações de procedimentos aplicados aos sistemas atômicos visando obter valores de energia total e estruturas de mínima energia.

O método pioneiro nesta área foi o campo de força MM2 desenvolvido por Allinger (1977), sendo aplicado em moléculas pequenas, e alterado em 1989 (chamado a partir daí de MM3) por Allinger e colaboradores (ALLINGER *et al.*, 1989, LII & ALLINGER, 1989a, 1989b), que expandiram o método para hidrocarbonetos aromáticos.

Neste trabalho, a mecânica molecular não será abordada, pois despreza as interações eletrônicas.

4.1.2. Métodos da Mecânica Quântica

A mecânica quântica é o domínio da ciência que fundamenta atualmente os modelos eletrônicos. A integração da linguagem e conceitos químicos no estudo mecânico-quântico da estrutura molecular origina a química quântica. A química quântica é uma das principais ferramentas para o estudo de problemas moleculares de estrutura, estabilidade, e mecanismo de reação (BUNGE, 1977). As técnicas fundamentais da química quântica, como a teoria de orbital molecular, datam de mais de meio século. Porém, aplicações quantitativas só se tornaram praticamente possíveis nos dias atuais, principalmente por causa do grande desenvolvimento da indústria de computadores e ao desenvolvimento de algoritmos matemáticos eficientes.

A química quântica é a ciência que relaciona propriedades moleculares ao movimento e interações de elétrons e núcleos. Ela explica a estrutura atômica. Após sua formulação em 1926, ficou claro que a solução da equação diferencial de Schrödinger pode, em princípio, conduzir à predição quantitativa da maioria, se não todos, os fenômenos químicos que utilizam somente os valores de um número pequeno de constantes físicas (constante de Planck, velocidade de luz, as massas e cargas de elétrons e núcleos) (HEHRE *et al.*, 1986). Na prática, a equação de Schrödinger tem que ser substituída por modelos matemáticos aproximados para os quais exista a possibilidade de solução.

Desde a introdução da teoria quântica no começo do século XX e a compreensão de que as partículas podem se comportar tanto como ondas quanto como partículas, a aplicação da mecânica quântica à teoria da estrutura atômico-molecular tem sido extremamente satisfatória. Entretanto, as equações que descrevem estruturas moleculares continuam sendo muito complexas para resolvê-las com precisão, exceto as dos sistemas com poucas partículas. Como resultado, várias aproximações têm sido empregadas para estender estes métodos a moléculas com muitos elétrons.

4.1.2.1. Métodos *ab initio* e semi-empíricos

Os principais métodos associados à mecânica quântica se dividem em três classes: os métodos semi-empíricos, os métodos *ab initio* e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os métodos *ab initio* resolvem a equação de Schrödinger sem a inclusão de dados experimentais. A essência destes métodos é o procedimento Hartree-Fock (HF), cuja função de onda é descrita através de um modelo de partículas independentes.

O termo “*ab initio*” vem do latim e significa “do início”. A sugestão é que os cálculos computacionais são exatos sem aproximações. Isto certamente não é o caso, como a equação de Schrödinger para um sistema com mais de dois corpos não pode ser resolvida sem aproximações e usando técnicas de aproximação. O que “*ab initio*” significa neste contexto é que as integrais envolvidas na equação de Schrödinger para o sistema são explicitamente resolvidas sem o uso de parâmetros empíricos.

Portanto, o método *ab initio* usa física quântica e é matematicamente rigoroso sem usar parâmetros empíricos. Os métodos semi-empíricos têm maior deficiência na precisão da resolução da equação de Schrödinger do que *ab initio*, mas estas imprecisões tentam ser suprimidas com diversos métodos mais rápidos e precisos, desenvolvidos usando dados experimentais.

Para os métodos semi-empíricos existe uma aproximação que negligência certos termos envolvendo o recobrimento diferencial para certos orbitais moleculares. Um dos diversos tratamentos que estão disponíveis é o NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) que serviu de base para três modificações: MNDO (DEWAR & MCKEE, 1977 - Modified Neglect of Diatomic Overlap) e as suas modificações AM1 (Austin Model 1) e PM3 (STEWART, 1990).

Uma vantagem dos métodos *ab initio* é que eles geralmente convergem para uma solução exata, fornecendo bons resultados para determinadas propriedades. Uma desvantagem destes métodos é que eles são muito caros, geralmente necessitam de grande tempo de CPU, quantidade de memória e espaço de disco.

Os métodos semi-empíricos apresentam a mesma estrutura de cálculos Hartree-Fock, com algumas modificações, tais como as integrais de dois elétrons, que são aproximadas ou completamente desprezadas. Para corrigir os erros introduzidos por esta omissão, o método é parametrizado para reproduzir a melhor forma os resultados experimentais.

4.2. A Equação de Schrödinger

A mecânica quântica procura descrever algumas entidades empregando as características de partículas e de ondas. A equação de Schrödinger descreve a função de onda; ela é também designada por equação de Schrödinger independente do tempo (DIAS, 1982).

De acordo com a mecânica quântica, a energia e a função de onda de um estado estacionário de uma molécula podem ser obtidas pela solução da equação diferencial parcial de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

aqui, \hat{H} é o Hamiltoniano, um operador diferencial representando a energia total; ele contém a informação para determinar a energia dos elétrons e dos núcleos em um sistema. E é o valor numérico da energia do sistema. Ψ é uma função de onda que descreve o estado dos elétrons e núcleos. Ela depende das coordenadas de todas as partículas e também das coordenadas spin. O quadrado da função de onda Ψ^2 (ou $|\Psi^2|$ se Ψ é uma função complexa) é interpretado como uma densidade de probabilidade de distribuição das partículas. (HEHRE *et al.*, 1986)

O Hamiltoniano \hat{H} , como a energia na mecânica clássica, é soma das energias cinética e potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

sendo que, para um sistema não relativístico (ou seja, um sistema no qual a velocidade das partículas é muito menor que a velocidade da luz) o operador da energia cinética \hat{T} é uma soma de operadores diferenciais,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_i} \quad (4.3)$$

O somatório da equação 4.3 é realizado sobre todas as partículas i (núcleos e elétrons); m_i é a massa da partícula i , \hbar é a constante de Plank e ∇^2 é o operador Laplaciano, que em coordenadas cartesianas é dado por $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

O operador hamiltoniano não relativístico pode ser dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4.4)$$

A e B são os índices característicos dos núcleos e M é característico das massas dos núcleos com números atômicos Z_A e Z_B . Os índices i e j são relativos aos elétrons, sendo r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A . Os dois primeiros termos da equação (4.4) são os operadores para as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons

respectivamente, o terceiro e o quarto termos são os operadores para as energias potenciais de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, e o último termo é o operador que representa a atração elétron-núcleo. Com exceção de alguns sistemas muito simples, esta equação não tem solução analítica, e existem diversas abordagens para sua resolução numérica envolvendo sistemas moleculares.

É conveniente adotar unidades atômicas para eliminar as constantes físicas da equação eletrônica de Schrödinger. Isto envolve alterar as coordenadas do sistema (x, y, z) efetuando a divisão pelo raio de Bohr (a_o)

$$x' = \frac{x}{a_o}, \quad \text{sendo que: } a_o = \frac{h^2}{(4\pi^2 m e^2)} \quad (4.5.1)$$

e a divisão da energia pela unidade de energia atômica E_H .

$$E' = \frac{E}{E_H}, \quad \text{sendo que: } E_H = \frac{e^2}{a_o} \quad (4.5.2)$$

A resolução da equação 4.1 pode ser muito precisa para moléculas pequenas, porém os únicos sistemas que tem solução exata da Equação de Schrödinger são sistemas de uma e duas partículas. Para todos os outros sistemas multieletrônicos existem modelos com aproximações devidas para resolver.

4.3. Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução direta da equação (4.1) torna-se inviável para sistemas maiores, devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema. Levar em conta o efeito de cada partícula sobre a dinâmica das demais é um problema bastante difícil que necessita aproximações. Esse problema pode ser contornado

utilizando uma das mais importantes aproximações dentro da Física Atômica Molecular, a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

A aproximação Born-Oppenheimer diz que, se os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos atômicos, já que as massas nucleares são muito maiores que as dos elétrons, pode-se considerar que seus movimentos são independentes dos movimentos dos núcleos. Esta é uma boa aproximação, mesmo no caso do núcleo ser um próton. Desta forma, é razoável considerar a posição dos núcleos constante, ou seja, objetos parados, de forma que o campo de energia potencial criado pelos núcleos permanece inalterado. Assim, deve-se considerar apenas os efeitos do movimento de um elétron sobre os outros elétrons.

Esta aproximação permite separar a equação de Schrödinger independente do tempo (4.1) em duas outras equações, uma relacionada com a parte eletrônica e outra com a parte nuclear (HEHRE *et al.*, 1986).

A equação nuclear relaciona-se aos fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracional e rotacional, os estados meta-estáveis, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas. Desta forma, a interação entre os núcleos é descrita pela SEP (Superfície de Energia Potencial), que traz informação de um estado eletrônico particular do sistema molecular e da energia de repulsão núcleo-núcleo.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger (4.1) pode ser simplificada usando técnicas matemáticas, como a separação de variáveis:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R) \Theta(R) \quad (4.6)$$

sendo que Ψ é a função de onda total, ψ corresponde a função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger e Θ corresponde a uma função de onda associada aos movimentos nucleares.

Desta forma, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$\hat{H} \psi^{\Theta} = \hat{E} \psi^{\Theta} \quad (4.7)$$

ou

$$\left(\hat{T}_N + \hat{V}_N + \hat{E}_{el} \right) \psi^{\Theta} = \hat{E} \psi^{\Theta} \quad (4.8)$$

sendo que o termo eletrônico é dado por:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi^{\Theta} = \hat{E}_{el} \psi^{\Theta} \quad (4.8.1)$$

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schrödinger, que descreve os movimentos dos elétrons para uma dada configuração nuclear, só pode ser resolvida exatamente para sistemas de um elétron, pois cada uma dessas configurações gera uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma. A maioria destes métodos baseia-se no método desenvolvido por Hartree-Fock, onde a correlação eletrônica é deixada de lado.

4.4. Método de Hartree-Fock

Para sistemas multieletrônicos, o procedimento inicial adotado é o método Hartree-Fock (HEHRE *et al.*, 1986). Este método é a base da utilização dos orbitais atômicos e moleculares em sistemas multieletrônicos. A idéia do método Hartree-Fock é reduzir o problema de N elétrons para N problemas de um elétron, que interage com os núcleos e a nuvem eletrônica dos demais elétrons. O método Hartree-Fock gera soluções da equação de Schrödinger, nas quais as interações elétron-elétron são substituídas por uma interação média.

Basicamente, o método de Hartree-Fock se processa da seguinte forma: após a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos (equação 4.8), considerando apenas a componente eletrônica para a solução da equação de Schrödinger, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica (\hat{V}_{ee}). Na verdade, se o termo de repulsão eletrônica pudesse ser subdividido em termos de componentes monoelétrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo $2n$ elétrons seria dada por uma série de equações semelhantes à equação 4.8.1, sendo uma equação para cada elétron. Em outras palavras, se teria um conjunto de $2n$ equações do tipo:

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N v_{Ai} + \hat{v}_i(ee) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4.9)$$

sendo \hat{t}_i o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, $\hat{v}_{Ai}(Ne)$ o termo de atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron e $\hat{v}_i(ee)$ corresponderia a um operador de repulsão eletrônica efetivo também do i -ésimo elétron. As funções ψ_i correspondem a funções de um elétron representando o i -ésimo elétron com energia ε_i . Estas funções são também chamadas de funções orbitais.

A energia eletrônica total deste sistema de $2n$ elétrons é dada pela soma de todas as energias dos elétrons, ou seja:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i - v_{ee} \quad (4.10)$$

Para obter soluções para a equação de Schrödinger em sistemas de muitos elétrons deve-se construir uma função de onda de n -elétrons por meio de uma combinação de funções, tratando cada elétron separadamente, cada um com sua própria função de onda $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Para um sistema com $2n$ elétrons, o modo mais fácil de fazer isto é escrever a função de onda total $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ com um produto de funções de um elétron,

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot \dots \cdot \psi_{2n-1}(2n-1) \psi_{2n}(2n) \quad (4.11)$$

A função de onda escrita na forma da equação 4.11 é conhecida pelo nome de produto de Hartree e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons. Em outras palavras, a função de onda representada pela equação 4.11 corresponde ao que se chama de modelo de partículas independentes.

Em um trabalho pioneiro, Douglas R. Hartree sugeriu que a equação de Schrödinger poderia ser resolvida adequadamente e aproximadamente da maneira sugerida acima. Para isso, desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetivo. Esta expressão era uma integral em termos de 2 funções de onda de um elétron (ou como é usualmente chamada, uma função de dois elétrons),

$$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j=1} \int \frac{\psi_j^* \psi_j}{r_{ij}} dr_j \quad (4.12)$$

Com esta definição pode-se utilizar a equação 4.9 para obter-se informações sobre a energia, bem como sobre a distribuição eletrônica em um sistema qualquer. A equação 4.8.1, que correspondia a uma equação diferencial, agora passa a ser representada por equações integro-diferenciais e dependem do conhecimento de funções orbitais tentativas para poderem ser resolvidas. Em outras palavras, o operador de energia cinética é um operador diferencial (equação 4.5.2) e o operador de repulsão elétron-elétron corresponde a um operador integral. Neste último caso, o operador necessita de funções orbitais para ser definido. Desta forma, para resolver-se as equações de Hartree pode-se partir de um conjunto de funções orbitais aproximadas e utilizar o resultado da solução da equação 4.9 como funções tentativas para obterem-se novas soluções para a equação 4.9 e assim sucessivamente. Com este procedimento, as

equações de Hartree são auto-consistentes, ou seja, elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados (CUSTÓDIO & MORGON, 2008).

4.4.1. Orbital Atômico na Teoria do Orbital Molecular

Para um sistema molecular, a forma mais precisa do orbital molecular pode ser encontrada, em princípio, pela solução de certas equações diferenciais (não discutidas neste trabalho). Porém, a natureza química do problema torna mais lucrativa relacionar os orbitais moleculares aos orbitais atômicos correspondentes aos átomos constituintes da molécula. Em cálculos práticos, os orbitais moleculares ψ_i são geralmente formados pela combinação de um conjunto de n funções de um elétron $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ como,

$$\psi_i = \sum c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.13)$$

As funções $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ (que são definidas na especificação do modelo) são conhecidas como função de base de um elétron ou simplesmente como função de base. Elas constituem o conjunto de base. Se as funções de base são os orbitais atômicos para os átomos fazendo parte da molécula, a equação 4.13 é freqüentemente descrita como uma *combinação linear dos orbitais atômicos* – CLOA (ou LCAO, do termo em inglês, linear combination of atomic orbitals), e é usada em descrições qualitativas da estrutura eletrônica (HEHRE, *et al.*, 1986).

4.4.2. Métodos de Contração

No início dos desenvolvimentos de pacotes computacionais, o espaço em disco para armazenar principalmente integrais de dois elétrons era extremamente reduzido, mesmo para moléculas pequenas. Para minimizar o uso de espaço em disco foram desenvolvidas técnicas denominadas de métodos de contração de conjuntos de base. Em poucas palavras, contração de um conjunto de base corresponde a formar grupos com algumas das funções do conjunto de base

original e utilizar esses grupos no cálculo de propriedades atômicas e moleculares. Por conveniência, para diferenciar as funções de base contraídas das não contraídas, convencionou-se denominar cada função de base não contraída como primitiva (CUSTÓDIO & MORGON, 2008).

Uma observação dos conjuntos de base disponíveis na literatura, predominantemente conjuntos gaussianos, mostra que um número considerável de primitivas é normalmente utilizado para obtenção de propriedades atômicas ou moleculares.

As duas exigências para a contração de um conjunto de base podem ser resumidas da seguinte maneira:

- i. o número de grupos de funções deve ser significativamente menor do que o número de primitivas e
- ii. após o processo de contração, os valores de propriedades, tais como energia eletrônica, momento de dipolo, energias orbitais, etc., devem produzir valores muito próximos dos valores obtidos com o conjunto de base não contraído.

A possibilidade de se agrupar primitivas através de métodos de contração gerou diferentes formas de representação dos conjuntos contraídos. A notação mais utilizada é representar os diferentes grupos de funções pelo número de primitivas. Desta forma, um conjunto contraído 3-21G é a representação de um conjunto de base descontraído (6s3p) onde 3 primitivas formam um primeiro grupo, 2 primitivas um segundo grupo e 1 primitiva um terceiro grupo. O hífen indica uma separação entre a região de valência da região mais interna. Os grupos à esquerda do hífen representariam aqueles pertencentes aos orbitais próximos dos núcleos, enquanto que os grupos à direita do hífen a região de valência. A letra G colocada no final da representação da base contraída indica que esta é uma contração de funções gaussianas.

A camada interna corresponde aos orbitais: 1s para Li-Ne; 1s, 2s, 2p para Na-Ar e assim por diante. A camada de valência corresponde à 1s para H; 2s, 2p

para Li-Ne; 3s, 3p para Na-Ar; 4s, 4p para K, Ca, Ga-Kr; 4s, 4p, 3p para Sc-Zn (BORGES, 2003).

Notação utilizada para funções de polarização é:

- Quando uma função do tipo d é acrescida a todos os átomos diferentes do hidrogênio (H), adota-se a notação $*$ ou (d).
- Quando uma função do tipo p é incluída nos átomos de hidrogênio (H) e uma função do tipo d nos átomos pesados, a notação utilizada é $**$ ou (d,p).

Notação utilizada para funções difusas é:

- Quando uma função difusa é adicionada aos átomos pesados diferentes do hidrogênio, adota-se a notação $+$.
- Quando uma função difusa é adicionada em todos os átomos pesados, utiliza-se a notação $++$.

Em resumo, um único $*$ ou $+$ indicaria a inclusão das respectivas funções em todos os átomos diferentes do hidrogênio e um par de $**$ ou $++$ indicaria a inclusão de funções de polarização e difusas em todos os átomos.

Desta forma, um conjunto de base 6-31G $*$ indica a inclusão de uma função de polarização sobre todos os átomos diferentes do hidrogênio. Um conjunto de base 6-311+G $**$ indica a inclusão de funções difusas em todos os átomos diferentes do hidrogênio e a inclusão de funções de polarização em todos os átomos do sistema.

É possível ainda melhorar a base 3-21G aumentando-se o número de Gaussianas. Esse é o caso da base 6-31G, que utiliza 6 Gaussianas primitivas para representar cada orbital interno e, à semelhança da 3-21G, divide cada orbital de valência em dois grupos, sendo agora de 3 e de 1 Gaussianas primitivas. Os resultados das bases com valência dividida são bastante superiores aos dos conjuntos mínimos, mas em compensação o tempo de cálculo aumenta substancialmente.

4.4.3. Conjunto de Bases

Um grande número de tipos de cálculos começa com um cálculo HF e depois corrigem explicitamente a repulsão elétron-elétron. Independente do método *ab initio* utilizado é necessário escolher as bases com a possibilidade de inclusão das funções de polarização e funções difusas para os átomos constitutivos das moléculas.

A base é uma descrição matemática dos orbitais do sistema. Dentro do quadro da mecânica quântica, os elétrons possuem uma probabilidade finita de existir em qualquer região do espaço.

Bases para cálculos de estrutura eletrônica usam combinações de funções gaussianas (que serão definidas posteriormente) para formar os orbitais. O código computacional GAUSSIAN03 oferece conjuntos de base pré-definidos, que são classificados pelo número e tipo de função que elas contêm.

As bases são nomeadas conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Uma base com duas funções para cada orbital é denominada “double zeta”, com três funções “tripla zeta” e assim por diante.

Os orbitais atômicos e moleculares são considerados como vetores em um espaço não-euclidiano. Por analogia com o espaço euclidiano, pode-se imaginar que um vetor qualquer em um espaço de k dimensões pode ser representado como uma combinação linear de vetores ortonormais, que formam o que se conhece por uma base no espaço, ou seja, em um espaço de k dimensões deve existir um conjunto de vetores unitários e linearmente independentes (ortonormais) que podem ser utilizados para representar qualquer outro vetor através de uma combinação linear dessa base. Os orbitais atômicos e moleculares apresentam características vetoriais, mas são funções matemáticas e, portanto o espaço vetorial a que se refere, neste caso, não deve ser considerado como o espaço euclidiano. Entretanto, várias das designações empregadas em geometria analítica podem ser utilizadas nesse espaço de funções. A idéia de uma base em

um espaço euclidiano deve ser substituída por uma base construída por funções matemáticas linearmente independentes e ortonormais. Desta forma, os orbitais atômicos e moleculares devem ser obtidos como combinação linear dessa base de funções ou, utilizando-se da linguagem empregada no cotidiano, os orbitais devem ser obtidos com misturas de funções de base (CUSTÓDIO & MORGON, 2008).

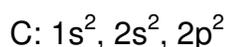
4.4.3.1 Funções Slater e Gaussianas

Dois tipos de funções de base têm sido amplamente utilizadas. Orbitais atômicos do tipo Slater (STO, do inglês Slater-type orbital), embora forneçam representações razoáveis de orbitais atômicos, são de difícil trato matemático. Por outro lado, as funções atômicas do tipo Gaussiano (GTO, do inglês Gaussian-type orbital) vêm substituindo amplamente os orbitais de Slater, pois permitem uma resolução analítica e rápida das integrais de dois elétrons. Compensando o fato de uma única função Gaussiana não fornecer uma boa representação de um orbital atômico, este tipo de função é fácil de manusear porque o produto de duas Gaussianas é outra Gaussiana: combinações de Gaussianas podem ser usadas para fazer boas aproximações de orbitais atômicos.

Conjunto de bases para valências divididas são geralmente designadas como a-bcG, onde cada letra corresponde ao número de funções Gaussianas usadas em cada parte do modelo: *a* para descrever o orbital da(s) camada(s) interna(s), *b* e *c* compreendem os dois orbitais tipo Slater (STO), necessários para descrever o orbital atômico de valência. Quanto maior esse número, mais preciso é o conjunto de base, embora seja maior o tempo requerido para completar o cálculo. 3-21G é um conjunto de base pequeno freqüentemente usado. O conjunto 6-31G produz melhores respostas, ele trabalha com todos os elétrons e o tempo computacional ainda é aceitável.

4.4.3.1.1. Funções adicionais

Quando são realizados cálculos para moléculas utilizam-se funções de base adaptadas em átomos, por exemplo, se um hidrocarboneto como o etano está sendo estudado, utilizam-se funções de base adaptadas para o átomo de carbono e hidrogênio. Sabendo-se que no estado fundamental o átomo de carbono possui apenas orbitais ocupados do tipo s e p e que o hidrogênio apresenta apenas um orbital do tipo s,



então, no sistema molecular serão incluídas apenas funções de base do tipo s e p.

Entretanto, a distribuição eletrônica no ambiente molecular é extremamente mais complexa do que no ambiente atômico. O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos. Com o objetivo de descrever mais adequadamente propriedades moleculares e preservar a transferência de funções de base desenvolvidas em ambientes atômicos, observou-se que determinadas funções de base deveriam ser acrescentadas na função de base original, quando aplicada em sistemas moleculares. Estas funções foram classificadas em dois grupos: a) funções de polarização e b) funções difusas.

(a) Funções de polarização

Para permitir uma polarizabilidade atômica maior adiciona-se à base funções de polarização. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas funções de

base do tipo s e p. A inclusão de funções de polarização corresponderia à inclusão de funções do tipo d, f, g, etc.

Num ambiente molecular, a nuvem eletrônica dos átomos apresenta uma deformação. Para que esta deformação seja bem definida, são introduzidas bases com um momento angular mais alto do que as já existentes. Os conjuntos de bases não levam em conta a polarização de orbitais, cuja representação pode ser adicionada às bases e é usualmente designada por asteriscos. Por exemplo, o conjunto de base 6-31G(d) ou 6-31G*, indica que uma função de polarização d será acrescida ao conjunto 6-31G para os átomos pesados sem hidrogênio. A base 6-31G(d,p) ou 6-31G**, indica que uma função d foi acrescida para os átomos pesados, enquanto que uma função p foi acrescida para os átomos de hidrogênio, ou seja, quando adicionamos as funções (d,p) indica a inclusão de funções de polarização em todos os átomos.

O número de funções de polarização empregado em cálculos Hartree-Fock, em geral, é reduzido, embora sua influência seja significativa na tendência de determinadas propriedades moleculares. Para átomos do 2º e 3º períodos da tabela periódica as funções de base mais freqüentemente empregadas na literatura utilizam de uma a três funções de polarização do tipo d.

(b) Funções difusas

Outro conjunto de funções usualmente incluído em cálculos moleculares é o das funções difusas. Ao contrário das funções de polarização, que alteram significativamente diversas propriedades moleculares, este conjunto é normalmente necessário para o cálculo de propriedades de ânions. Para representar melhor as funções de onda longe do átomo adiciona-se à base funções difusas.

Como mencionado anteriormente, as funções de base são freqüentemente desenvolvidas em sistemas atômicos neutros. Quando são utilizadas em sistemas aniônicos, a nuvem eletrônica desses sistemas apresenta uma tendência à expansão, além do que, a descrição do comportamento deste elétron adicional

não havia sido contemplada na obtenção do conjunto de base atômica. Uma vez que a facilidade com que a distribuição eletrônica tem de expandir-se está diretamente relacionada ao conjunto de base utilizado, pode-se verificar que o conjunto de base original deve ser aumentado na região de valência, ou seja, devem ser incluídas funções de base do mesmo tipo das funções já existentes, mas com expoentes que descrevam melhor a região de valência.

Quando os átomos estão carregados negativamente, eles aumentam o volume atômico. Para descrever adequadamente estes sistemas, introduzem-se funções primitivas do tipo s para o hidrogênio e sp para os demais átomos. Estas funções são denominadas difusas. As bases 6-31+G indicam que a função difusa será adicionada aos átomos pesados e a base 6-31++G adiciona a função difusa tanto para os átomos de hidrogênio, como para os demais átomos da molécula.

Cálculos envolvendo ânions podem requerer o uso adicional de funções difusas (conjunto de bases ligeiramente modificadas que leva em conta o efeito dos elétrons livres nos ânions), que são indicadas pelo sinal $+$. Desta forma, 6-31+G* inclui tanto funções de polarização quanto funções difusas.

4.4.4. Correlação Eletrônica

No método Hartree-Fock os elétrons se movimentam em campos elétricos médios, mas seus movimentos não são correlacionados. A aproximação usual a este problema é aplicar correções ao método Hartree-Fock para incluir o princípio de Pauli. Há duas maneiras de se introduzir estas correções: i) considerando os estados eletrônicos excitados, ou ii) através da teoria de perturbação no método Hartree-Fock. O procedimento de Moller e Plesset (MP) é freqüentemente utilizado e o nível da teoria de perturbação é indicado por um número. Assim uma correção MP2 significa incrementar a precisão de um cálculo Hartree-Fock. Em princípio, uma solução exata para a equação de Schrodinger pode ser encontrada usando um conjunto de bases infinitas e flexíveis, seguido de uma correção completa para

os efeitos da correlação eletrônica. Nenhum destes procedimentos é possível na prática.

O método de Hartree-Fock fornece a descrição da estrutura eletrônica de uma molécula, o que é utilizado para determinar a sua energia. Esta energia é geralmente muito alta (devido às interações dos elétrons internos) e negativa, uma vez que ela pode se referir à diferença de energia entre a molécula e partículas isoladas. A energia é geralmente expressa em Hartree, que é uma unidade conveniente para este tipo de cálculo. Um Hartree corresponde a 2.626 kJ/mol.

O método de Hartree-Fock com correções permite determinar a energia total de um aglomerado de átomos em muito menos tempo do que o método direto de campo de força. É possível, pois, utilizar a energia obtida por um cálculo orbital molecular para otimizar a geometria molecular, procurar conformações e executar simulações.

4.5. Teoria do Funcional de Densidade (DFT – Density Functional Theory)

Todos os métodos *ab initio* começam com uma aproximação Hartree-Fock (HF), que resulta nos orbitais spin, e depois uma correlação eletrônica é levada em conta. Embora os resultados destes cálculos sejam confiáveis, a maior desvantagem é que eles são computacionalmente intensos e não podem ser aplicados facilmente para moléculas grandes de interesse. Métodos DFT suprem um caminho alternativo que, em geral, dá resultados comparáveis aos resultados computacionais CI (interações de configuração) e MP2 (teoria de perturbações Moller-Plessett); contudo, a diferença é que métodos DFT podem ser feitos para moléculas com 100 ou mais átomos pesados (MUELLER, 2001).

Uma aproximação no cálculo de estrutura eletrônica de moléculas, distinta da usada nos orbitais moleculares, foi desenvolvida através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com base na análise da densidade eletrônica. Os métodos DFT são similares aos métodos *ab initio* em vários aspectos e requerem

quase que a mesma quantidade de recursos computacionais que a teoria de Hartree-Fock.

Os métodos DFT são atraentes porque incluem os efeitos de correlação eletrônica – o fenômeno no qual elétrons reagem ao movimento de outros em um sistema molecular. Os cálculos Hartree-Fock consideram este efeito só em seu valor médio – cada elétron interage com o campo gerado por uma densidade eletrônica média – enquanto os métodos que incluem correlação eletrônica levam em conta as interações instantâneas de pares de elétrons com spin oposto. Assim os métodos DFT fornecem também os benefícios dos métodos *ab initio* (que são mais demorados) a um custo de tempo essencialmente igual ao método Hartree-Fock. A aproximação DFT é baseada na modelagem da correlação eletrônica via funcionais da densidade eletrônica.

Tais métodos têm origem no teorema de Hohenberg-Kohn, publicado em 1964 (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOCH & HOLTHAUSEN, 2002), onde se demonstra a existência de um único funcional que determina exatamente a energia e a densidade no estado fundamental. Contudo, o teorema não fornece a forma analítica deste funcional.

Nos modelos HF, a correlação começa com um Hamiltoniano exato, mas uma função de onda aproximada escritos como um produto de funções monoelétrônicas. A solução é melhorada pela otimização das funções monoelétrônicas (o valor e o número de coeficientes na aproximação LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals) e pelo aumento da flexibilidade da representação final da função de onda (correlação eletrônica). De forma diferente, os modelos DFT começam com um Hamiltoniano correspondente para um sistema multieletrônico “idealizado” para o qual uma função de onda exata é conhecida. A solução é obtida pela otimização de um sistema perto do “ideal” e perto do sistema real (MUELLER, 2001).

Nos modelos HF, a energia do sistema, E^{HF} , é escrita da seguinte forma:

$$E^{HF} = E^T + E^V + E^{Coulomb} + E^{troca} \quad (4.14)$$

Onde E^T é a energia cinética; a energia E^V inclui a contribuição da atração elétron-núcleo e da repulsão núcleo-núcleo; o termo $E^{Coulomb}$ é a energia de repulsão entre os elétrons; o último termo, E^{troca} , leva em conta a correlação spin.

Nos modelos DFT, a energia do sistema inclui as mesmas energias, mas a energia de troca junto com a energia de correlação, $E^{XC}[\rho]$, é calculada em termos da função da matrix densidade do elétron, $\rho(r)$.

$$E^{DFT} = E^T + E^V + E^{Coulomb} + E^{XC}[\rho] \quad (4.15)$$

Numa aproximação básica, chamada Teoria do Funcional de Densidade Local, a troca e a energia de correlação são determinadas como uma integral de alguma função da densidade eletrônica total.

$$E^{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (4.16)$$

A matrix densidade do elétron, $\rho(r)$, é determinada através do orbital Kohn-Sham, ψ_i , dado pela seguinte expressão para um sistema com N elétrons.

$$\rho(r) = \int |\Psi_i|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N \quad \text{ou} \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (4.17)$$

Ela também pode ser definida a partir de cálculos *ab initio*.

O termo $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ é a energia de correlação e troca em um gás homogêneo eletrônico de densidade constante.

As funções de onda Kohn-Sham são determinadas pelas equações de Kohn-Sham. A seguinte expressão é para um sistema de N elétrons. (MUELLER, 2001).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_1(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (4.18)$$

O termo E^{XC} na Eq. 4.16 leva em conta os termos de energia restantes:

- o de troca de energia que vem da anti-simetria da função de onda quântica.

- o da correlação dinâmica no movimento dos elétrons individuais.

Hohenberg e Kohn demonstraram que E^{XC} é determinado inteiramente pela densidade eletrônica. Na prática, E^{XC} é aproximado como uma integral envolvendo só as densidades de spin e possivelmente suas variações:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\bar{r}), (\rho_\beta(\bar{r}), \nabla\rho_\alpha(\bar{r}), \nabla\rho_\beta(\bar{r}))d^3\bar{r} \quad (4.19)$$

Usa-se ρ_α para se referir à densidade de spin α (up), ρ_β para a densidade de spin β (down) e ρ para a densidade total eletrônica ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} é usualmente descrito em dois termos: um referente à parte de troca e outro devido à correlação; que na realidade correspondem às interações de spin misto e spin puro, respectivamente.

$$E^{XC}(\rho) = E^x(\rho) + E^c(\rho) \quad (4.20)$$

Todos os três termos da Eq. 4.20 são funcionais da densidade eletrônica. Os funcionais que definem os dois componentes do segundo membro da equação são chamados funcionais de troca e funcionais de correlação, respectivamente. Ambos os componentes podem ser de dois tipos diferentes: i) funcionais locais que dependem só da densidade eletrônica ρ , ii) funcionais de variação–corrigida que dependem tanto de ρ quanto de sua variação, $\nabla\rho$.

Becke (1993a) percebeu que haveria vantagens em mesclar os métodos de Hartree-Fock e DFT, o que deu origem aos métodos híbridos. O mais popular deles nos dias de hoje é conhecido como B3LYP, sigla que identifica o uso do funcional de troca-correlação de Becke no qual está incluído o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang & Parr (1988). O número três vem do uso de três parâmetros empíricos utilizados para compor o funcional E^X . Por utilizar esses parâmetros empíricos, é comum não classificar o método B3LYP como *ab initio*. Convém mencionar que nem todos os métodos DFT são híbridos ou utilizam parâmetros e, assim, poderiam ser chamados *ab initio*. Todavia, os parâmetros empíricos estão presentes nos mais utilizados e é comum considerar a DFT propriamente como uma classe à parte para diferenciá-la de métodos como HF e

MP2. Uma vantagem importante da DFT sobre os demais métodos de correlação eletrônica é sua rapidez, o que fez com que essa teoria se tornasse popular nos últimos anos entre a comunidade química. O seu excelente desempenho quando aplicado a uma enorme variedade de sistemas, na maior parte das vezes com melhores resultados que métodos MP2, por uma fração de custo computacional também é a chave do grande sucesso do método B3LYP. Este desempenho é verdadeiramente surpreendente se for levado em conta que os três parâmetros não foram otimizados.

4.6. Propriedades de Átomos em Moléculas

Existem alguns métodos que podem ser utilizados para determinar o volume molecular e área superficial.

(a) Modelos de esferas rígidas

Foi apontado por Bragg (1920) que se pode modelar uma estrutura cristalina por meio uma representação de seus átomos utilizando esferas com raios característicos. Os raios são determinados empiricamente de um grupo de medidas experimentais de forma que as esferas de átomos ligados estarão em contato aproximado. Esta observação foi seguida pelo estabelecimento de conjuntos de raios atômicos (iônicos) por vários pesquisadores - Goldschmidt, Pauling, Zachariasen, Slater e outros (BADER *et al.*, 1987). Além destes, ainda podemos citar, Kapustinskii, Yatsimirskii, Shannon, Jenkins, Marcus, Loewenschiss (MARCUS, 1997).

A idéia de representar a estrutura espacial utilizando esferas atômicas centralizadas de raios fixos em relação às posições médias dos núcleos determinadas experimentalmente tem sido estendida a sistemas diferentes de sistemas cristalinos e é usada para outros propósitos além de quantificar ou prever estruturas cristalinas. As propriedades que se tenta determinar usando o "modelo atômico de esferas rígidas" são: a forma de uma molécula, o volume que ocupa no espaço, e a área superficial associada. Bondi chama o volume ocupado

por uma molécula, quer dizer, o volume impenetrável a outras moléculas, como o volume de van der Waals e os raios correspondentes das esferas atômicas, os raios de van der Waals. Os raios determinados por distâncias de contato de van der Waals entre moléculas como necessário para determinar densidades de líquidos e sólidos, cinética de colisão de seções cruzadas, e outras propriedades do estado líquido resultam em esferas que se sobrepõem umas a outras de átomos vizinhos (BADER *et al.*, 1987).

Estamos familiarizados com a idéia de que átomos de um determinado elemento podem ser considerados como esferas rígidas cujos raios, os raios de van der Waals, são característicos de cada elemento. Isto é, obviamente, uma aproximação: átomos não são completamente rígidos, os seus tamanhos efetivos dependem do ambiente e estado de hibridação, e alguns átomos ligados não são perfeitamente esféricos, mas achatados nos pólos. Porém, o modelo simples de esfera rígidas permanece como um formalismo tolerável e evidentemente útil. Assim, as tabelas originais de raio de van der Waals por Bondi (baseados em dados de difração de raios-X, seções transversais de colisão da cinética dos gases, densidades críticas, e propriedades do estado líquido) ainda são muito citadas, assim como também são freqüentemente citadas as tabelas contendo os raios de Pauling (ROWLAND e TAYLOR, 1996).

Além disso, foram propostos numerosos algoritmos que levam em conta o volume comum de esferas atômicas sobrepostas no cálculo do volume molecular. O esquema proposto por Gavezzotti foi usado para calcular os volumes de cavidades em cadeias de compostos e matrizes cristalinas e na análise de fatores esteéricos que influenciam reações no estado sólido (BADER *et al.*, 1987).

O modelo de esferas rígidas tem sido útil na determinação da conformação de cadeias de peptídeos. Segundo Bader *et al.* (1987), Richards (1977) usa o modelo de esferas rígidas para considerar o empacotamento de grupos de átomos em proteínas e a área de interfaces de solvente-proteína. A forma e área da superfície exposta de uma molécula variam com as dimensões da

molécula usada para testar sua superfície, alcançando um valor limite quando o tamanho da molécula-teste (sonda) cresce. Por causa deste problema, Richards fez a distinção, como pode ser observado na Figura 5.1, entre o envelope de van der Waals (a superfície exterior como determinado pelo modelo de esferas rígidas), a superfície acessível (a superfície contínua definida pelo lugar do centro da molécula-teste como o trajeto sobre a superfície de van der Waals), a superfície de contato (aquelas partes da superfície de van der Waals que entram de fato em contato com a superfície da sonda), e a superfície reentrante (como definido pela parte de revestimento interior da sonda quando entra simultaneamente em contato com mais de um átomo). As últimas duas superfícies se combinam para formar uma superfície contínua, que é uma possível definição da superfície molecular, uma superfície chamada de superfície acessível do solvente (BADER *et al.*, 1987).

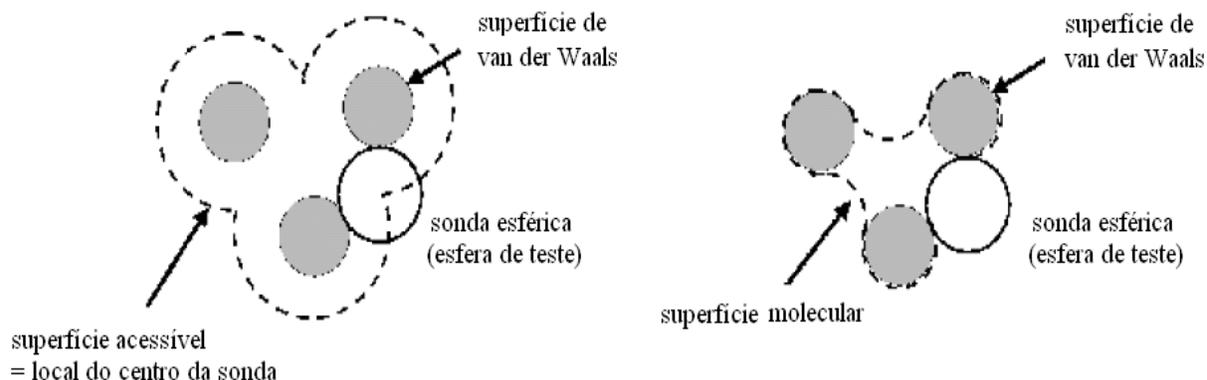


Figura 4.2 - Superfície acessível e superfície molecular de uma molécula.

Connolly (1983) calcula o volume excluído do solvente de uma molécula por uma determinação direta do volume encerrado pela superfície acessível do solvente, a superfície, e sua área sendo determinadas por um procedimento analítico. Este método é mais preciso que os anteriores por causa de seu tratamento analítico da superfície e sua área e porque evita o problema de

responder por sobreposições das esferas atômicas de segunda ordem e ordem superior.

(b) Modelos baseados na mecânica quântica

Todos os métodos anteriores estão baseados no modelo de esferas rígidas de um átomo. Este método não conseguiria descrever com exatidão a separação do cátion e do ânion de um líquido iônico. Em 1987, Bader e colaboradores, em um estudo das distribuições de carga utilizando o método Hartree-Fock em moléculas diatômicas homonucleares, demonstraram que um contorno externo da densidade de carga pode ser usado para assinalar um tamanho e uma forma a uma molécula por suas interações não ligadas com outras moléculas, isto é, define o envelope de van der Waals. Para isto foi mostrado que o contorno de 0,002 ua ($1,000 \text{ ua} = 6,748 \text{ e}/\text{Å}^3$) produz dimensões para as moléculas de N_2 e de O_2 que estavam em razoável concordância com diâmetros determinados de dados de teoria cinética.

O volume molecular é freqüentemente usado em cálculos que levam em consideração os efeitos do solvente sobre a molécula do soluto.

4.6.1. Métodos de Solvatação em Meio Contínuo

Os métodos de meio contínuo estão direcionados ao estudo de efeitos solventes em sistemas moleculares e são embasados no conceito da cavidade molecular na distribuição contínua de solvente na qual o soluto está alocado. Para ter uma descrição realística de efeitos solventes dentro desta aproximação, a cavidade deve ser modelada com precisão na forma da molécula. Esta exigência introduz uma correlação rígida entre a cavidade e o volume molecular: a cavidade pode ser vista como o molde do soluto nesta distribuição contínua de solvente (POMELLI e TOMASI, 1998).

Os modelos utilizados para representar sistemas em soluções não-aquosas são referenciados como “métodos de campo de reação autoconsistente”

(*Self-Consistent Reaction Field – SCRF*), ou seja, o efeito do campo elétrico sobre a energia molecular é incluído no Hamiltoniano eletrônico e participa do processo SCF. Estes métodos tratam o solvente como um meio contínuo de constante dielétrica uniforme ϵ : o campo de reação. O soluto é alojado em uma cavidade dentro do solvente.

Existem várias aproximações SCRF e elas diferem na maneira que o método define a cavidade e o campo de reação. A seguir, serão apresentados dois métodos de solvatação em meio contínuo.

(a) Modelo de campo de reação de Onsager

O modelo de SCRF mais simples é o modelo de campo de reação de Onsager (KIRKWOOD, 1934; WONG *et al.*, 1991; ONSAGER, 1936), que baseia-se na interação do dipolo do soluto com o campo elétrico do solvente. Neste método, o soluto ocupa uma cavidade esférica de raio a_0 dentro do campo do solvente. Um dipolo na molécula irá induzir um dipolo (campo elétrico) no meio (solvente), e o campo elétrico aplicado pelo dipolo do solvente irá por sua vez interagir com o dipolo molecular (soluto), levando a estabilização da rede (FORESMAN & FRISCH, 1996). Por essa razão, diz-se que este é um modelo de campo de reação.

A maior limitação do método de Onsager é a forma da cavidade molecular. O soluto é colocado em uma cavidade esférica, fora da qual localiza-se o contínuo caracterizado pela constante dielétrica ϵ . Uma cavidade esférica é uma aproximação razoável apenas para moléculas esféricas. Em isomerização rotacional, a forma molecular, particularmente o volume, não se modifica muito e pode-se contar nestes casos com um cancelamento de erros. Outra limitação é a consideração apenas do momento de dipolo, mas esta é mais branda do que a forma da cavidade. Na Figura 4.3 é ilustrado o modelo de campo de reação de Onsager.

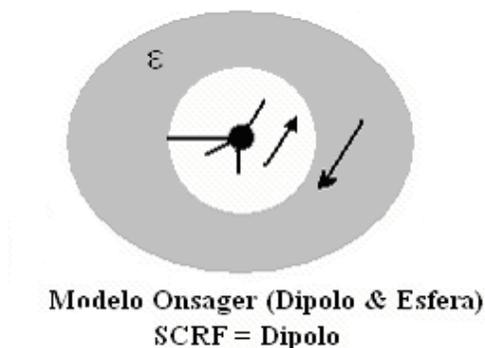


Figura 4.3 - Modelo de campo de reação de Onsager.

(b) Modelo de meio contínuo polarizável (Polarizable Continuum Model - PCM)

Um método de meio contínuo muito mais sofisticado, chamado de “Modelo de meio contínuo polarizável” (PCM, polarizable continuum model) (MIERTUS *et al.*, 1981; MIERTUS & TOMASI, 1982; TOMASI & PERSICO, 1994), é um das aproximações mais usadas para descrever sistemas moleculares embutidos em soluções líquidas. Este método melhora bastante as duas limitações que citamos para Onsager.

O método PCM coloca um soluto em uma cavidade formada por uma união de esferas centradas em cada átomo. O PCM também inclui um tratamento mais exato da interação eletrostática com o meio circunvizinho, como o potencial eletrostático do soluto gera uma “carga de superfície aparente” na superfície da cavidade. O procedimento computacional divide esta superfície em pequenas porções chamadas de “*tesserae*” na qual a carga de superfície (e contribuições para o gradiente) é avaliada. Tipicamente as esferas que definem a cavidade são 1,2 vezes o raio de van der Waals (FORESMAN & FRISCH, 1996).

Portanto, a cavidade do soluto é definida pela junção de um conjunto de esferas de tamanhos diferentes. Além disso, nas fronteiras da cavidade situa-se um elevado número de cargas pontuais que se adequam, durante os cálculos, de forma a melhor reproduzir o campo de resposta do solvente induzido pelo soluto.

O tratamento desse modelo é equivalente a considerar todos os momentos elétricos da molécula. Na Figura 4.4 é ilustrado o modelo de meio contínuo polarizável.

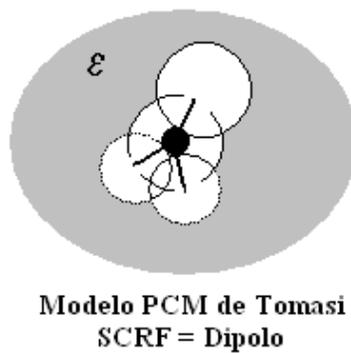


Figura 4.4 - Modelo de meio contínuo polarizável.

4.7. Detalhes Computacionais

A escolha do método apropriado para resolver nosso problema de interesse é extremamente importante. Nesta decisão deve-se levar em conta uma aproximação computacional mais eficiente e confiável, sem esquecer-se de observar o custo computacional do método (MUELLER, 2001).

O estudo teórico de espécies aniônicas envolve complicações não encontradas em estudos análogos de cátions e espécies neutras. O caráter difuso do espaço ocupado pela nuvem eletrônica do ânion requer a inclusão de funções adicionais ao conjunto de funções de base atômicas, de modo a reproduzir o(s) elétron(s) extra(s) do sistema. Conjuntos de bases existentes na literatura e que fazem parte de pacotes de programas disponíveis são obtidos para átomos neutros. Na maioria das vezes não se observa uma transferibilidade confiável de um sistema para outro. Este procedimento de inclusão de funções difusas é, em geral, feito muito mais em função do conhecimento do pesquisador do que através de uma receita prática, além do que, a adição gera por si só, um custo computacional maior. A inclusão das funções de polarização tende a aumentar a

quantidade de funções de base significativamente. Por analogia com métodos de regressão, quanto maior o número de parâmetros a ser ajustado para representar uma função qualquer, melhor será a representação dessa função. Portanto, pode-se imaginar que quanto maior o número de funções de base, melhor a representação da função de onda e melhor a energia do sistema.

Atualmente, existem diversos programas computacionais que ajudam no entendimento (por exemplo: GAUSSIAN, GAMESS, Spartan, Dalton e MOPAC) e na visualização de estruturas moleculares (Molden, GaussView e Spartan).

Neste trabalho, os dados de entrada (estruturas moleculares) foram preparados e os resultados analisados através do programa MOLDEN e GAUSSVIEW. A análise mecânico quântica foi realizada utilizando os pacotes computacionais GAUSSIAN03 e GAMESS 7.1.

O método Hartree Fock foi escolhido primeiramente por ser um método mais fácil e mais antigo, porém notou-se que os resultados para este método não foram tão satisfatórios quando comparados aos valores reais, como será mostrado no Capítulo 5. Por isso, a segunda opção foi pelo método DFT com o funcional híbrido B3LYP, conhecido pela confiabilidade nos resultados, ou seja, resultados teóricos compatíveis aos experimentais.

A simulação computacional em nível ab initio HF e DFT com o método híbrido B3LYP foi desenvolvida aplicando os conjuntos de funções de base 6-31G* e 6-31++G**. A inclusão da correlação eletrônica em nível MP2 foi estudada utilizando somente a base 6-31++G**. Para determinar a distribuição de carga atômica e a geometria intramolecular, foram realizados cálculos para 28 moléculas de líquidos iônicos com o uso do programa Gaussian 03 (FRISCH *et al.*, 2005).

Construção de Modelos

Todos os cálculos realizados pelo programa necessitam de uma geometria molecular como dados de entrada para o modelo computacional (input).

A definição da geometria pode ser feita utilizando coordenadas cartesianas ou coordenadas internas (matriz Z).

Com o uso de coordenadas cartesianas, é mais fácil descrever manualmente estruturas moleculares pequenas. Por outro lado, as coordenadas internas (matriz Z) utilizam apenas dados de comprimento de ligação, ângulo de ligação e ângulo de diedro e isto torna relativamente simples a descrição de qualquer estrutura molecular.

A utilização de uma interface gráfica é o método mais simples de gerar modelos moleculares, pois facilita a criação destas coordenadas. Os programas GaussView, Molden, ChemOffice e Spartan permitem a construção de diferentes modelos de maneira simples e eficiente.

Em alguns casos é possível encontrar a estrutura de um cristal na natureza através de busca em bancos de dados como Cambridge Crystallographic Data Base (CCDB) mantido pelo Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 1995), que contém virtualmente todas as estruturas cristais orgânicas e metal-orgânicas já publicadas e nos fornece arquivo com a extensão.pdb. Muitas vezes, o cristal encontrado, não era o mesmo LI que seria estudado, mas pode ser utilizado como input. Há uma diferença entre o sólido e o Gaussian, pois este último utiliza como meio o vácuo.

Otimização da Geometria Molecular

A energia de uma molécula depende de sua geometria; pequenas mudanças na geometria podem acarretar grandes mudanças na energia total da molécula. Considera-se que a geometria de equilíbrio molecular é aquela que corresponde a um mínimo absoluto (uma aproximação considerando zero absoluto) na energia total do sistema. O cálculo teórico da geometria de equilíbrio de uma molécula envolve minimização sistemática da energia total do sistema com relação ao deslocamento interno de todas as coordenadas da molécula (POPLE & BEVERIDGE, 1970).

Na prática, os valores iniciais de comprimento e ângulo de ligação que são utilizados para descrever a estrutura molecular são em geral obtidos de dados conhecidos de espectroscopia ou estrutura cristalina, ou de valores conhecidos de espécies similares (GRANT & RICHARDS, 1998).

A geometria molecular pode ser utilizada para confirmar a validade de outros cálculos realizados e também para determinar variações de energia molecular que são menos acessíveis na prática (por exemplo, cálculos de frequência vibracional).

Um aspecto importante dos cálculos de geometrias precisas de moléculas pequenas é o atual interesse nos programas de otimização. Tais programas calculam a função de onda molecular *ab initio* e então, otimizam a geometria usando o gradiente de energia com relação à coordenada nuclear.

Foi descrito os métodos para obter a energia molecular sem, porém, mencionar qual estrutura deve ser utilizada em tais cálculos. A energia da molécula de H_2 , por exemplo, mudará dependendo da distância entre os átomos. Para decidir o melhor valor, uma opção é recorrer a dados experimentais como os de difração de raios-X ou microondas, mas para a maioria dos casos estes dados não são disponíveis. Na falta de dados é possível calcular a energia para diversas distâncias e determinar o valor mínimo para o sistema. Isso é o que chamamos de otimização de geometria. No caso do H_2 , isso não seria tão complicado (Figura 4.5).

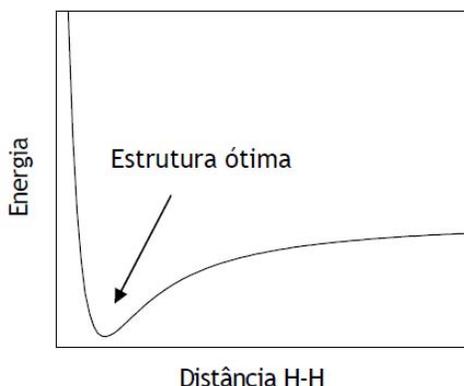


Figura 4.5 – Superfície de energia potencial hipotética para o H_2 .

Porém, quanto mais complexo o sistema maior o número de parâmetros a serem otimizados. Para a água, por exemplo, teríamos dois comprimentos de ligação (ou um, se aplicarmos restrições de simetria) e um ângulo de ligação. Para o peróxido de hidrogênio teríamos três comprimentos de ligação, dois ângulos de ligação e um ângulo diedro, e assim por diante. Dessa forma, adotar o procedimento de otimização que mencionamos acima para a molécula de H₂ não seria uma boa opção, muitas vezes até inviável. Imagine, por exemplo, construir uma curva como a apresentada acima para cada parâmetro do ciclohexano. E ainda que o fizéssemos, teríamos os mínimos referentes a cada parâmetro, mas dificilmente encontraríamos o mínimo global.

É possível resolver esse problema se as derivadas da energia com relação a cada parâmetro forem determinadas, ou em outras palavras, pelo conhecimento do gradiente da energia molecular com relação aos parâmetros estruturais:

$$\text{grad}E = \sum \frac{\partial E}{\partial q_i} \quad (4.21)$$

Sabemos, do cálculo diferencial, que os extremos de uma função ocorrem nos pontos onde sua derivada é zero. Pontos de mínimo e máximo são determinados inequivocamente pela segunda derivada, que é positiva nos mínimos e negativa nos máximos. Porém, o cômputo das segundas derivadas introduz complicações adicionais e aumenta consideravelmente o tempo de cálculo, de forma que os algoritmos utilizados atualmente trabalham em busca da condição:

$$\text{grad}E = 0 \quad (4.22)$$

e são construídos de modo a procurar por mínimos de energia e não máximos. As derivadas da energia, tanto primeira como segunda, possuem expressões analíticas conhecidas para boa parte dos métodos teóricos.

De forma simplificada, o processo de otimização de geometria funciona como mostra o diagrama abaixo.

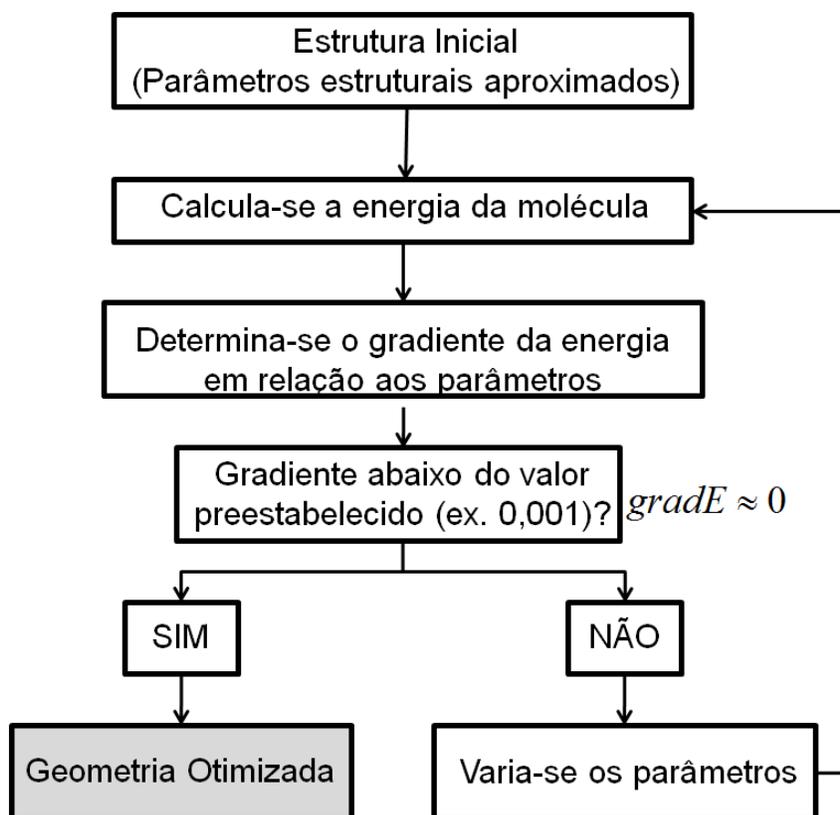


Diagrama 4.1 – Processo de otimização pelo cálculo do gradiente.

Parte-se de uma estrutura inicial, com parâmetros estruturais aproximados (ex. comprimentos de ligação C-C de 1,4 Å e C-H de 0,9 Å), calcula-se a energia da molécula e determina-se o gradiente da energia em relação aos parâmetros. Se o gradiente estiver abaixo de um valor preestabelecido (por exemplo 0,001) a geometria é considerada otimizada. Caso contrário, varia-se os parâmetros, seguindo-se para isso um algoritmo específico, e calcula-se novamente a energia molecular e seu gradiente. O processo é repetido até que se obtenha a convergência da estrutura para um ponto de mínimo, ou seja, $gradE \approx 0$.

Fazendo o teste da derivada podemos determinar os extremos locais. Se tiver um valor de máximo ou de mínimo local em um ponto, a derivada parcial de

primeira ordem da energia em função das coordenadas dos átomos na molécula será zero ($\delta E/\delta x = 0$) (Figura 4.6). Isso foi visto no desvio do gradiente tendendo a zero.

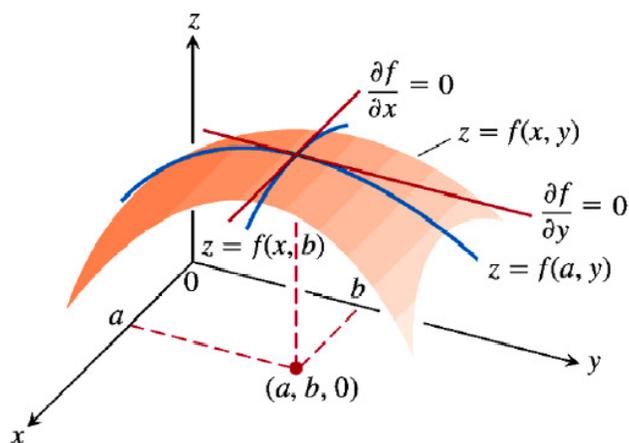


Figura 4.6 – Representação gráfica da derivada primeira igual a zero.

Fazendo o teste da derivada segunda (hessiana) da energia pelas coordenadas nucleares, podemos determinar se temos um máximo local ou um mínimo local. Caso as derivadas derem resultados positivos ($\delta^2 E/\delta x^2 > 0$) termos um mínimo local, caso contrário ($\delta^2 E/\delta x^2 < 0$) será um máximo local, como mostra a Figura 4.7. Caso tenhamos valores positivos e negativos teremos um ponto de sela.

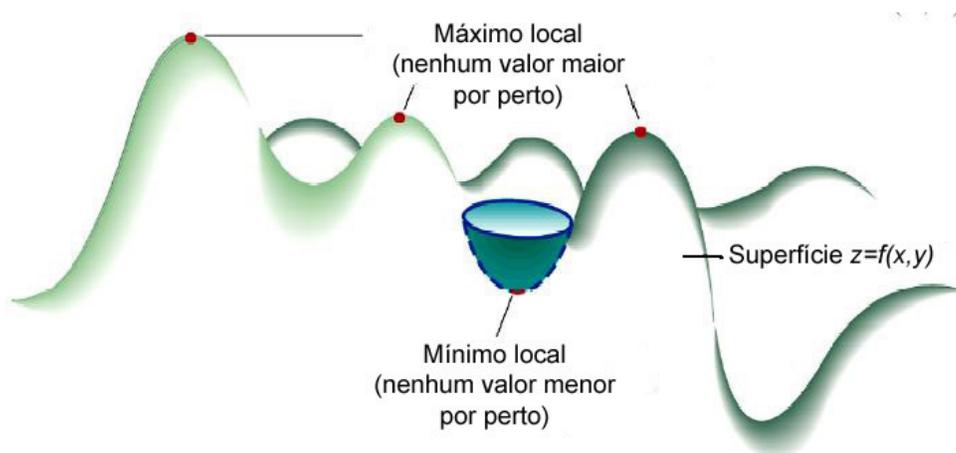


Figura 4.7 – Representação de máximo e mínimo local

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Existem dificuldades experimentais associadas à determinação das propriedades dos LIs, não só pela técnica de medição, mas também pelo tempo e custo. Em comparação com as determinações teóricas observa-se que tanto o tempo quanto o custo são menores. Estas determinações teóricas podem ser realizadas através de modelagem molecular utilizando métodos quântico-mecânicos. Entretanto, poucos estudos computacionais vêm sendo realizados para melhor compreender sistemas com líquidos iônicos utilizando a química quântica.

Pequenas mudanças na geometria podem acarretar grandes mudanças na energia total de uma molécula, já que a energia da molécula está diretamente relacionada com sua geometria espacial. Por este motivo, é necessário otimizar a geometria da molécula antes de calcular o volume molecular e a área superficial.

Modelos Hartree-Fock geralmente apresentam uma descrição razoável da geometria de equilíbrio do sistema, porém, em alguns casos, este modelo não é o mais adequado e propõe-se usar o modelo DFT, como neste trabalho.

Neste trabalho, o programa GaussView foi utilizado como interface gráfica para a construção da estrutura da molécula, que foi usada como dado de entrada na otimização da geometria molecular tridimensional. A otimização da geometria foi realizada utilizando o programa Gaussian 03, inicialmente no nível HF/3-21G* e posteriormente RB3LYP/6-31++G(d), que demonstra determinar bem a geometria molecular tridimensional. Desta forma, o mesmo método e o mesmo conjunto de

base foram usados para todas as moléculas.

O diagrama abaixo mostra as etapas realizadas neste trabalho que serão descritas detalhadamente neste capítulo.

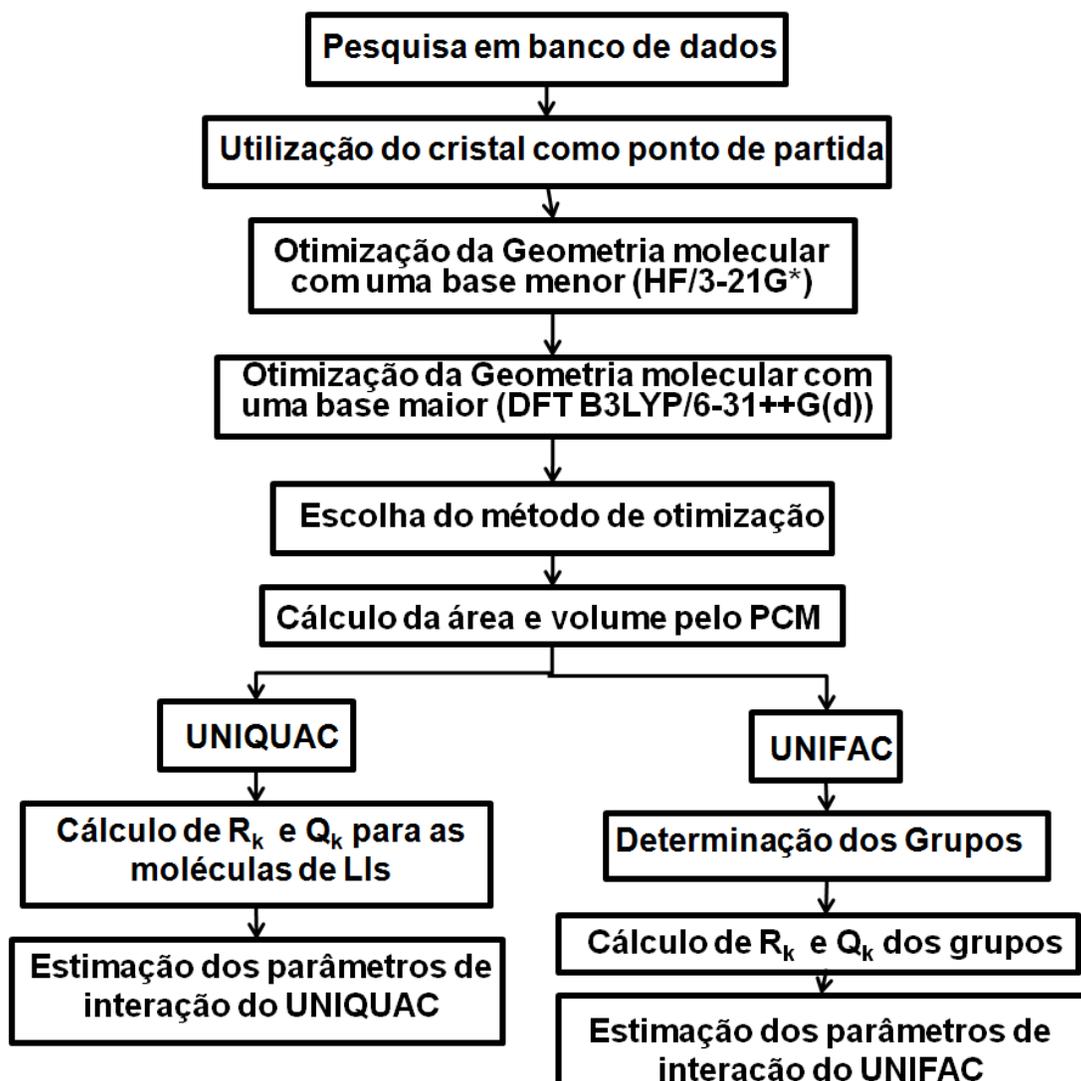


Diagrama 5.1 – Etapas realizadas neste trabalho.

5.1. Pesquisa em banco de dados

O primeiro procedimento realizado neste trabalho foi a pesquisa em base de dados por estruturas do cristal na natureza, ou seja, estruturas de líquidos iônicos reais que existissem na forma sólida. Neste trabalho, algumas geometrias

iniciais das moléculas dos líquidos iônicos foram construídas a partir da estrutura cristalina do LI encontrado na natureza. Usou-se o banco de dados *Cambridge Crystallographic Data Base* (CCDB) que nos fornece arquivos em formato .pdb, através do programa ConQuest versão 1.10, CSD versão 5.29 (novembro de 2007) e atualização da versão 5.29 (janeiro de 2008) CCDC (2008). Utilizou-se o software GaussView para visualização e modificações necessárias na estrutura até obter-se a estrutura desejada. Nas Figuras 5.1 a 5.4 estão mostradas as estruturas de alguns Lis ($[\text{emim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{TfO}]$, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ e $[\text{emim}][\text{Cl}]$) encontradas no banco de dados utilizadas como *input* neste trabalho.

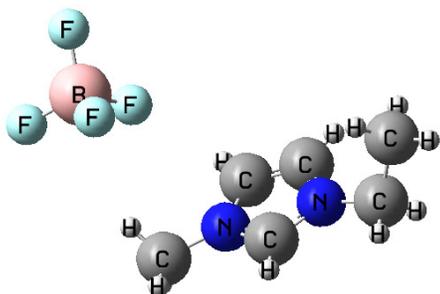


Figura 5.1 – $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ (Refcod: lazrio)

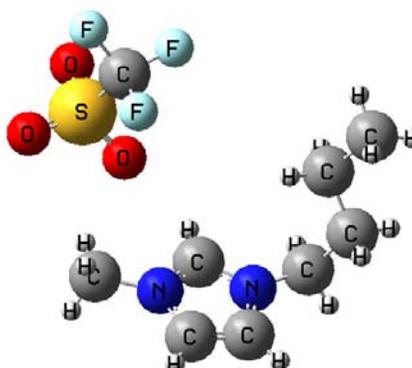


Figura 5.2 – $[\text{bmim}][\text{TfO}]$ (Refcod: lazrua)

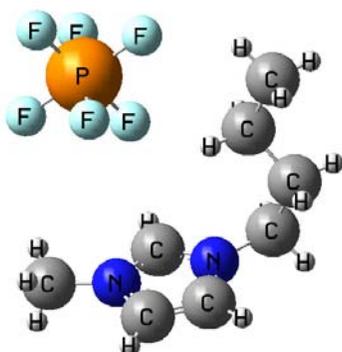


Figura 5.3 – $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (Refcod: mazxob01)

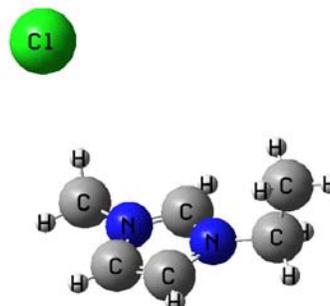


Figura 5.4 – $[\text{emim}][\text{Cl}]$ (Refcod: vepfol01)

A tabela 5.1 mostra os valores encontrados para o volume molecular pelo banco de dados CCDC para os quatro líquidos iônicos citados acima, como também mostra os valores calculados por dois diferentes métodos (HF e DFT). Como resultado observou-se uma maior aproximação do método DFT com o valor encontrado no banco de dados. Esse é o primeiro indicio para o uso do DFT ao invés do HF para nossa otimização. Os valores encontrados não foram muito próximos, o que já era de se esperar pois o CCDC os dados estão no estado sólido e no Gaussian a molécula está no vácuo.

Tabela 5.1 – Volumes moleculares obtidos no CCDC.

Líquidos Iônicos	Volume Molecular (CCDC)	Referências	Volume Molecular (HF)	Volume Molecular (DFT)
[emim][BF ₄]	232,420	Choudhury <i>et al.</i> , 2005	236,284	234,454
[bmim][TfO]	360,409	Choudhury <i>et al.</i> , 2005	324,764	344,655
[bmim][PF ₆]	305,114	Choudhury <i>et al.</i> , 2005	289,422	303,984
[emim][Cl]	199,478	Parsonss <i>et al.</i> , 2006	206,763	201,582

5.2. Escolha do Método

Existem diversos métodos que podem ser adotados para a otimização de geometria por cálculos de orbital molecular. É de extrema importância a escolha de um bom método para que a otimização seja adequada para os parâmetros que se deseja encontrar.

Neste trabalho, os cálculos eletrônicos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03 (Revision D.1) que utiliza o algoritmo de Berny, para a obtenção dos resultados adotando inicialmente o procedimento de otimização da geometria molecular fazendo uso do conjunto de base Hartree-Fock com diferentes funções de base como forma de comparação.

A Tabela 5.2 mostra as energias mínimas que foram encontradas após a otimização da estruturas dos compostos usando as funções de base: 3-21 G*, 3-

21 G** e 6-31 G(d) para o método *Restricted Hartree-Fock* (RHF). O objetivo dessa comparação era observar quais mudanças acarretariam na energia da molécula. Foi utilizado o método *Restricted Hartree-Fock* (RHF) porque não existem elétrons desemparelhados nas moléculas.

Tabela 5.2 – Comparação de energia entre diferentes funções de base do HF.

Líquidos Iônicos	Energia Eletrônica (u.a)(Bohrs)		
	Método/função de base		
	RHF/3-21G*	RHF/3-21G**	RHF/6-31G (d)
[emim][BF ₄]	-761,065	-761,127	-765,181
[bmim][BF ₄]	-838,707	-838,788	-843,249
[bmim][TfO]	-1371,602	-1371,682	-1378,790
[hmim][BF ₄]	-916,348	-916,448	-921,319
[hmim][PF ₆]	-1428,728	-1428,828	-1436,187
[omim][Cl]	-1030,925	-1031,043	-1036,193
[C ₂ OHmim][BF ₄]	-835,505	-835,580	-840,026
[C ₂ OHdmim][BF ₄]	-874,331	-874,413	-879,071

Como esperado, estes resultados mostram que a energia para uma mesma molécula usando o método RHF com as bases diferentes (3-21G* ou 3-21G** ou 6-31G (d)) apresentam uma menor energia para a base maior.

O HF é um nível de teoria inicial. Para resultados mais confiáveis utilizou-se um modelo teórico baseado na teoria do funcional de densidade (DFT); o B3LYP é uma das alternativas deste modelo e foi utilizado com funções de base 6-31++G(d) (6d, 7f). De forma geral, quanto maior a base, mais baixa será a energia e provavelmente mais confiáveis os resultados.

Existem bases maiores, porém o custo computacional é elevadíssimo. Neste trabalho avaliou-se o custo/benefício da base e optou-se por usar o método DFT. No caso do HF gastou-se para otimizar uma estrutura de LI em média de 5 a 8 horas por molécula, em alguns casos com moléculas maiores gastou-se cerca de 25 horas, em um computador Intel Core 2 Duo 3.00GHz, memória de 4GB e

disco HD 250 SATA, enquanto que com o DFT gastou-se em média de 4 a 5 dias neste mesmo computador. Existem, entretanto, alguns métodos cujo tempo é bem superior.

Na Tabela 5.3 é possível observar que a energia mínima diminui com a mudança para um método que considera a correlação eletrônica (DFT/B3LYP) e uma base maior e sofisticada. Essa diferença é considerável e apresenta valores elevados. Entretanto, esta comparação só é válida como critério variacional. Foi feita, então, uma comparação entre propriedades relevantes para este trabalho como: área, volume e estrutura geométrica.

Tabela 5.3 – Comparação de energia das estruturas otimizadas dos LIs.

Líquidos Iônicos	Energia Eletrônica (u.a)(Bohrs)	
	Método/função de base	
	RHF/ 3-21G*	RB3LYP/ 6-31++G(d)
[emim][BF ₄]	-761,065	-769,253
[bmim][BF ₄]	-838,708	-847,883
[hmim][BF ₄]	-916,327	-926,512
[omim][BF ₄]	-993,987	-1005,142
[C ₂ OHmim][BF ₄]	-835,580	-844,470
[C ₂ OHdmim][BF ₄]	-847,413	-883,791
[mebupy][BF ₄]	-860,447	-869,945
[emim][TfO]	-1293,646	-1306,237
[bmim][TfO]	-1371,603	-1384,867
[bmim][PF ₆]	-1351,088	-1363,610
[hmim][PF ₆]	-1428,828	-1442,654
[omim][PF ₆]	-1506,366	-1521,282
[omim][Cl]	-1030,926	-1040,862
[emim][HSO ₄]	-1034,634	-1044,415
[bmim][HSO ₄]	-1111,959	-1123,045
[h1mim][HSO ₄]	-957,003	-965,762
[mmim][MeSO ₄]	-1034,623	-1044,402
[emim][MeSO ₄]	-1073,446	-1083,721
[bmim][MeSO ₄]	-1151,089	-1162,350
[emim][EtSO ₄]	-1112,273	-1123,041
[emim][OcSO ₄]	-1345,011	-1358,929
[bmim][MDEGSO ₄]	-1455,228	-1470,025
[omim][MDEGSO ₄]	-1610,371	-1627,285
[emim][TOS]	-1226,968	-1239,564
[emim][NTf ₂]	-2151,913	-2171,959
[omim][NTf ₂]	-2385,442	-2407,848
[mmim][DMP]	-1017,388	-1027,621
[emim][DEP]	-1134,317	-1145,579

Na Tabela 5.4 é feita uma comparação entre os valores de área e volume das moléculas otimizadas pelos métodos citados na Tabela 5.2. Foi observado que há uma diferença considerável e isto afetaria de forma relevante o nosso trabalho no uso destes valores nos modelos termodinâmicos. Assim, devido essa diferença foi escolhido os valores encontrados com a otimização através do método DFT com o híbrido funcional B3LYP, utilizando o conjunto de funções de base, 6-31++G(d).

Tabela 5.4– Comparação de área e volume das estruturas otimizadas dos LIs.

Líquidos Iônicos	RHF/3-21G*		RB3LYP/6-31++G(d)	
	Volume (Å ³)	Área (Å ²)	Volume (Å ³)	Área (Å ²)
[emim][BF ₄]	162,9163	208,6436	164,0567	214,0838
[bmim][BF ₄]	196,3940	249,1335	198,0144	255,9626
[hmim][BF ₄]	228,7183	287,9194	231,9516	301,1141
[omim][BF ₄]	188,8617	237,3494	270,6594	353,5982
[C ₂ OHmim][BF ₄]	169,2593	209,7379	171,9617	220,7861
[C ₂ OHdmim][BF ₄]	185,9071	226,4071	188,1924	237,5791
[mebupy][BF ₄]	210,9758	261,5602	212,4180	270,9874
[emim][TfO]	191,8333	251,1963	191,9064	252,1606
[bmim][TfO]	227,9911	293,4753	225,3288	296,1600
[bmim][PF ₆]	207,0051	269,2015	213,0949	282,5751
[hmim][PF ₆]	240,2685	310,6848	243,8365	325,6086
[omim][PF ₆]	273,9721	353,6567	300,2768	407,8149
[omim][Cl]	240,9445	317,7020	242,2097	319,5158
[emim][HSO ₄]	171,3017	220,2280	174,1653	228,3345
[bmim][HSO ₄]	206,6155	265,4710	207,0431	275,1092
[h1mim][HSO ₄]	136,3700	180,3103	139,2569	187,0072
[mmim][MeSO ₄]	171,4737	220,8624	173,8737	228,3365
[emim][MeSO ₄]	188,1463	242,7765	190,8496	250,2016
[bmim][MeSO ₄]	221,4779	283,8534	224,6864	294,2932
[emim][EtSO ₄]	204,8212	263,3913	211,3861	275,0347
[emim][OcSO ₄]	310,6514	404,0576	311,9686	406,4651
[bmim][MDEGSO ₄]	305,1871	391,4836	308,2002	404,1111
[omim][MDEGSO ₄]	375,3588	490,5987	377,1964	496,3566
[emim][TOS]	253,8293	315,1152	255,1919	321,8290
[emim][NTf ₂]	256,2154	333,6783	254,5532	334,4940
[omim][NTf ₂]	351,1733	455,3759	356,5034	465,9899
[mmim][DMP]	194,1785	251,1237	195,1091	254,6911
[emim][DEP]	242,3569	329,2356	243,5554	331,2717

5.3. Otimização dos Líquidos Iônicos

Foi gasto muito tempo da tese na otimização das moléculas. Isso porque é necessário ter certa garantia de que a otimização foi atingida. Foi escolhido a base maior, apesar do custo computacional, porque ela nos dá resultados melhores. Nesta base, foram utilizadas uma função de polarização e duas funções difusas.

A Figura 5.5 mostra a molécula do [bmim][PF₆] que foi usada como *input* para a primeira otimização. Após 50 interações pelo método HF/3-21G*, observou-se uma aproximação da cauda do cátion para o anion (Figura 5.6), observada através da medida da distância entre o 1P e o carbono mais próximo (22C). A energia mínima encontrada no final da otimização foi de -1350,984957 u.a. Esta estrutura foi utilizada como input para a otimização pelo método B3LYP/6-31++G(d); neste caso pode-se notar um encurtamento da cauda. A energia mínima encontrada ao final da otimização pelo método DFT (Figura 5.7) foi de -1363,610356 u.a.

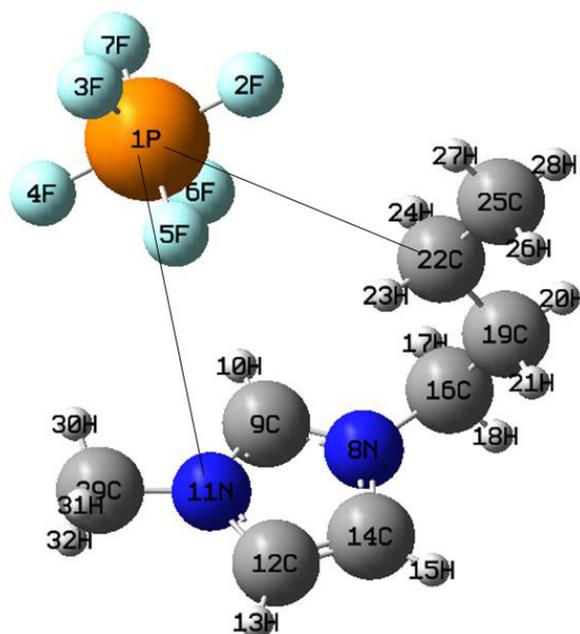


Figura 5.5 – Input do [bmim][PF₆] obtido do banco de dados.

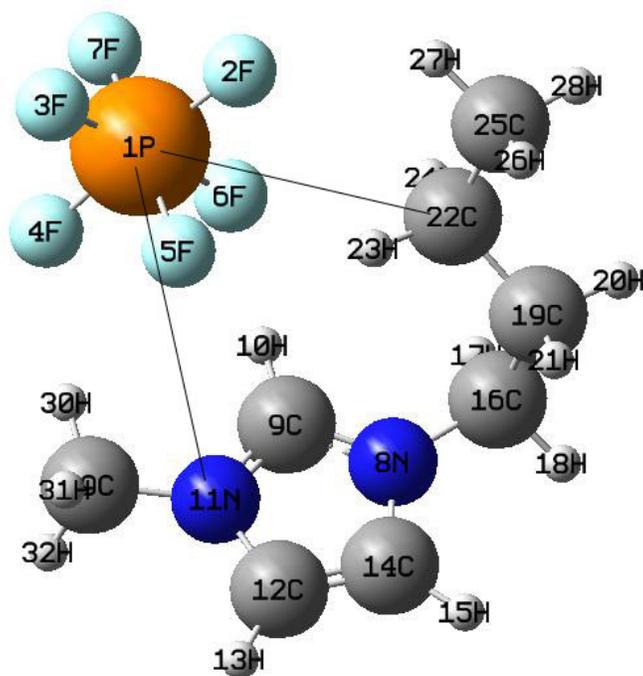


Figura 5.6 – Estrutura otimizada do [bmim][PF₆] pelo método HF/3-21G*.

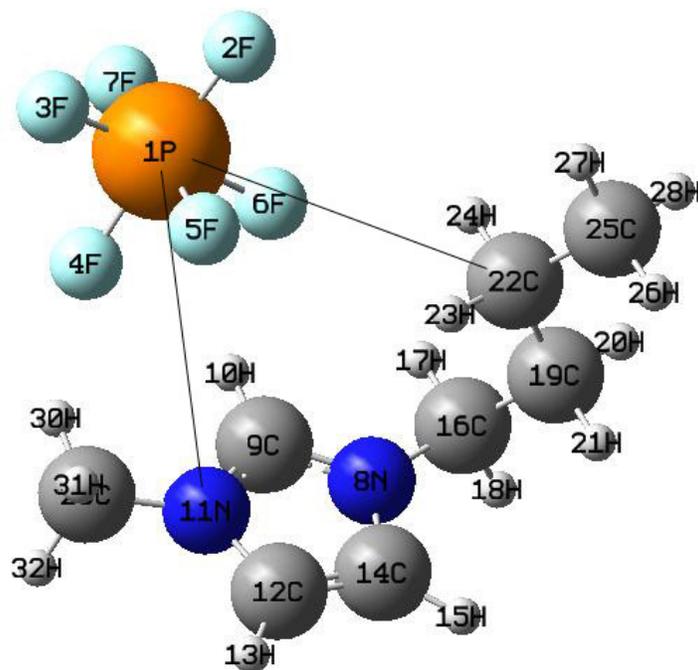


Figura 5.7 – Estrutura otimizada do [bmim][PF₆] pelo método DFT B3LYP/6-31++G(d).

Na Tabela 5.5 estão os valores das distâncias entre o 1P e o carbono mais próximo (22C), como também a distância entre o 1P e o 11N. Pode-se observar o ângulo formado por estas duas distâncias e o ângulo diedro formado pelo 8N, 16C, 19C e 22C. Pelos erros percentuais absolutos e global nota-se que a otimização feita pela DFT B3LYP/6-31++G(d) se aproxima mais do cristal.

Como mencionado anteriormente, comparar dados do estado sólido, como é o caso do cristal obtido do banco de dados, com a molécula no vácuo, como é o caso da estrutura obtida através do Gaussian pode acarretar alguns erros. Entretanto, essa comparação só foi realizada para verificar qual otimização se aproximaria mais do cristal.

Tabela 5.5 – Distâncias e ângulos entre átomos

Líquido Iônico [bmim][PF ₆]	CCDC	RHF/ 3-21G*	RB3LYP/ 6-31++G(d)	Erro (%) ⁽¹⁾ CCDC/ RHF	Erro (%) ⁽¹⁾ CCDC/ B3LYP
Distância entre 22C e 1P (Å)	4,248	3,8147	4,57630	10,20	7,74
Distância entre 11N e 1P (Å)	4,725	4,2297	4,37931	10,49	7,32
Ângulo entre 1P, 22C e 11N	57,902	65,162	61,039	12,54	5,42
Distância entre 4F e 1P (Å)	1,6016	1,6059	1,6784	0,27	4,80
Distância entre 5F e 1P (Å)	1,5949	1,6204	1,6659	1,60	4,45
Ângulo entre 4F, 1P e 5F	89,881	87,578	87,655	2,56	2,48
Distância entre 25C e 22C (Å)	1,5278	1,5381	1,5329	0,67	0,33
Distância entre 25C e 19C (Å)	2,5240	2,5578	2,5466	1,34	0,90
Distância entre 22C e 19C (Å)	1,5062	1,5391	1,5347	2,18	1,89
Ângulo entre 25C, 22C e 19C	112,587	112,450	112,231	0,12	0,31
Ângulo Diedro entre 8N, 16C, 19C e 22C	-60,761	-65,467	-62,159	7,75	2,30
Erro Global				4,52	3,45

(1) Erro Percentual Absoluto (%) = $(X_{real} - X_{medido})/X_{real} \times 100$

Este mesmo procedimento foi adotado para todos os outros LIs:

1. Procura em base de dados se existiam dados do cristal na natureza;
2. Utilização do cristal da natureza como ponto de partida (caso existisse);
3. Otimização com uma base menor (HF/3-21G*);

4. O resultado foi utilizado como ponto de partida para otimizar em a base maior [DFT B3LYP/6-31++G(d)].

Os gráficos abaixo foram obtidos diretamente do software Gaussian03 e mostram a otimização do [emim][BF₄] com o método DFT B3LYP/6-31++G(d). Na Figura 5.8 observa-se a curva da minimização da energia e na Figura 5.9 observa-se o desvio do gradiente de energia tendendo a zero.

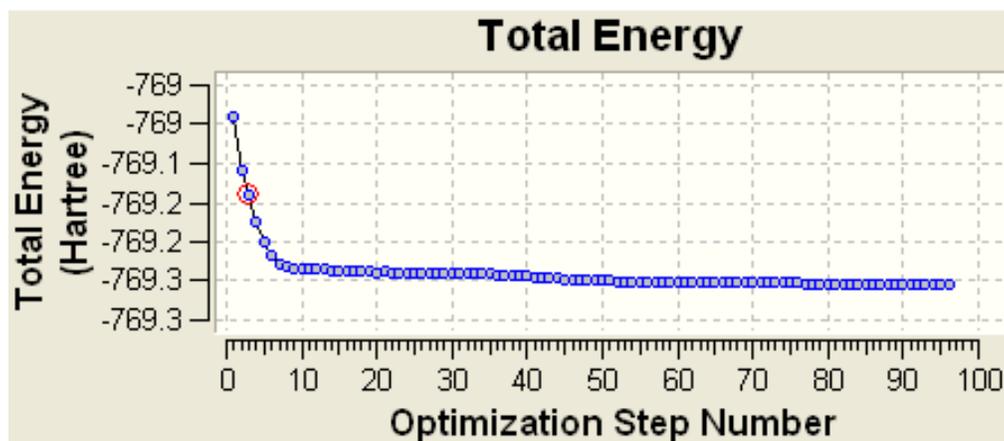


Figura 5.8 – Gráfico obtido no software Gaussian03 da energia total (Hartree) x número de passos da otimização da molécula [emim][BF₄].

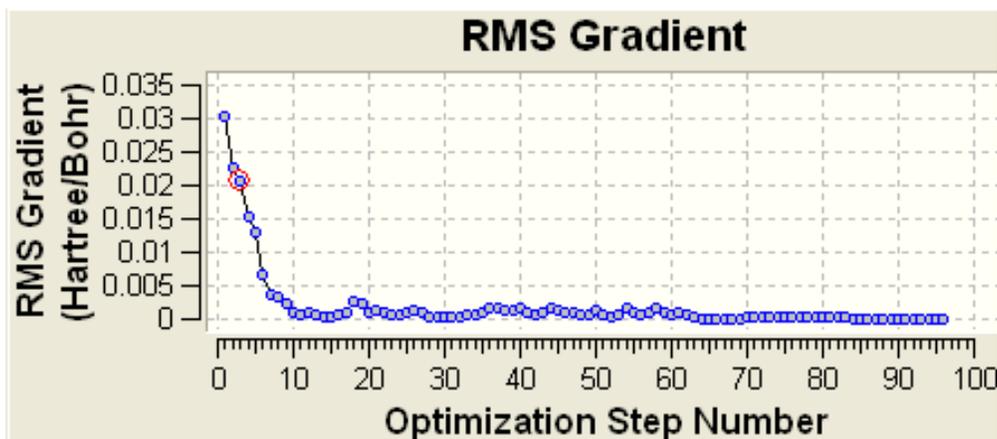


Figura 5.9 – Gráfico obtido no software Gaussian03 do desvio do gradiente (Hartree/Bohr) x número de passos da otimização da molécula [emim][BF₄].

Como forma de validar o método usa-se moléculas análogas que tenham dados experimentais para comparar. Como neste caso não existem, foram otimizadas com as mesmas bases o etano e o propano e em seguida foram calculados os parâmetros de área e volume para eles. Os valores encontrados se aproximam bastante dos valores experimentais encontrados na literatura partindo dos r e q conhecidos, como mostra a Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Comparação de volume e área entre alcanos.

Alcanos	Este trabalho		Literatura ⁽¹⁾		Erro percentual absoluto (%)	
	V (Å ³)	A (Å ²)	V (Å ³)	A (Å ²)		
etano	45,3744	70,4356	45,387	70,3968	0,028	0,055
propano	62,1420	92,3124	62,388	92,811	0,396	0,540

(2) Estes valores foram calculados a partir dos valores de r e q de Magnussen et al.(1981)

(3) Erro percentual absoluto (%) = $(x_{real} - x_{medido})/x_{real} \times 100$

Outra maneira de confirmar a metodologia é usando o critério de Bader (1987). Segundo ele, se o volume molecular for dividido pelo volume molar deve-se obter valores entre 0,6 e 0,8. O volume molar foi calculado dividindo o peso molecular pela densidade. O volume molecular foi calculado multiplicando o volume encontrado pelo método PCM pelo número de Avogrado e dividindo por 10.

A Tabela 5.7 mostra os resultados encontrados nesta comparação. Pode-se observar que os valores encontrados pela divisão encontram-se dentro da faixa recomendada por Bader (1987), o que mostra que o volume calculado pelo Gaussian usando o método RB3LYP/6-31++G(d) está adequado.

Tabela 5.7 – Comparação de volume e área dos Lis.

<i>Líquidos Iônicos</i>	Volume (Å³) RB3LYP/6- 31++G(d)	Volume Molar (Å³)	Volume Molecular (Å³)	Volume Molecular/ Volume Molar
[emim][BF ₄]	164,0567	147,7388	98,7973	0,67
[bmim][BF ₄]	198,0144	186,7934	119,2471	0,64
[hmim][BF ₄]	231,9516	221,1314	139,6845	0,63
[omim][BF ₄]	270,6594	251,9018	162,9949	0,65
[C ₂ OHmim][BF ₄]	171,9617	160,8797	103,5578	0,64
[C ₂ OHdmim][BF ₄]	188,1924	168,3676	113,3321	0,67
[mebupy][BF ₄]	212,4180	197,5417	127,9211	0,65
[emim][TfO]	191,9064	187,6208	115,5688	0,62
[bmim][TfO]	225,3288	223,1347	135,6962	0,61
[bmim][PF ₆]	213,0949	205,9275	128,3288	0,62
[hmim][PF ₆]	243,8365	240,1846	146,8418	0,61
[omim][PF ₆]	300,2768	245,6501	180,8310	0,66
[omim][Cl]	242,2097	228,4950	145,8621	0,64
[emim][HSO ₄]	139,2569	150,8986	83,8624	0,70
[bmim][HSO ₄]	174,1653	190,5565	104,8848	0,62
[h1mim][HSO ₄]	207,0431	124,2621	124,6843	0,61
[mmim][MeSO ₄]	173,8737	156,5714	104,7092	0,67
[emim][MeSO ₄]	190,8496	168,3788	114,9324	0,68
[bmim][MeSO ₄]	224,6864	206,8760	135,3094	0,65
[emim][EtSO ₄]	211,3861	184,6016	127,2997	0,69
[emim][OcSO ₄]	311,9686	292,6484	187,8719	0,64
[bmim][MDEGSO ₄]	308,2002	284,3950	185,6025	0,65
[omim][MDEGSO ₄]	377,1964	346,0263	227,1530	0,66
[emim][TOS]	255,1919	229,3745	153,6801	0,67
[emim][NTf ₂]	254,5532	255,7582	153,2955	0,60
[omim][NTf ₂]	356,5034	357,4962	214,6914	0,60
[mmim][DMP]	195,1091	173,5781	117,4974	0,68
[emim][DEP]	243,5554	227,8103	146,6725	0,64

As Figuras 5.10 a 5.37 mostram, respectivamente, as estruturas otimizadas em 3D pelo Gaussian 03 de: [emim][BF₄], [bmim][BF₄], [hmim][BF₄], [omim][BF₄], [C₂OHmim][BF₄], [mebupy][BF₄], [omim][Cl], [emim][TfO], [bmim][TfO], [bmim][PF₆], [hmim][PF₆], [omim][PF₆], [emim][HSO₄], [bmim][HSO₄], [h1mim][HSO₄], [mmim][MeSO₄], [emim][MeSO₄], [bmim][MeSO₄], [emim][EtSO₄], [emim][OcSO₄], [bmim][MDEGSO₄], [emim][TOS], [omim][MDEGSO₄], [emim][NTf₂], [omim][NTf₂], [mmim][DMP] e [emim][DEP].

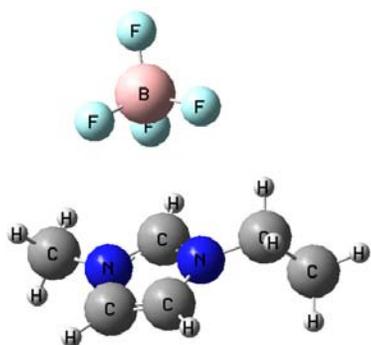


Figura 5.10 – [emim][BF₄]

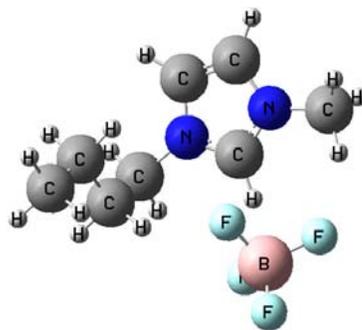


Figura 5.11 – [bmim][BF₄]

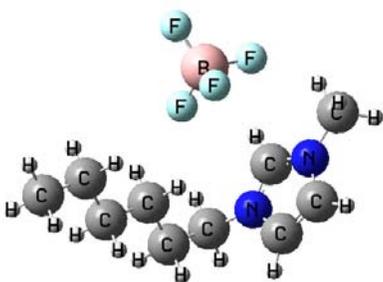


Figura 5.12 – [hmim][BF₄]

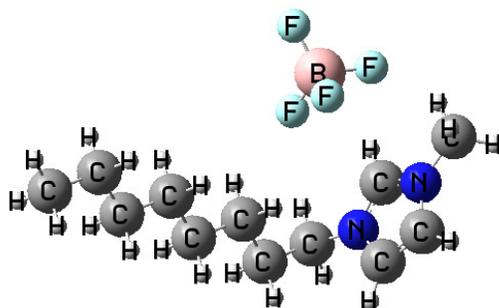


Figura 5.13 – [omim][BF₄]

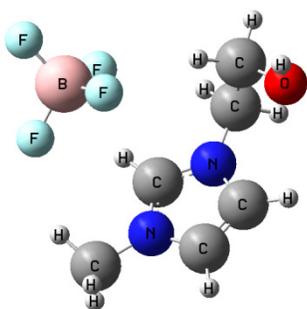


Figura 5.14 – [C₂OHmim][BF₄]

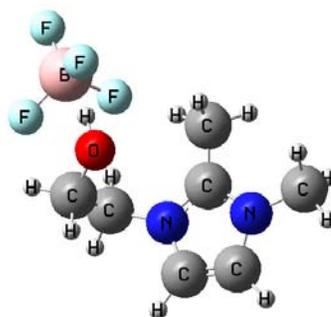


Figura 5.15 – [C₂OHdmim][BF₄]

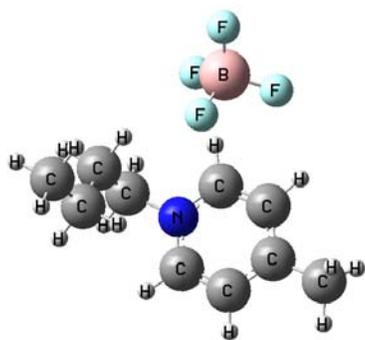


Figura 5.16 – [mebupy][BF₄]

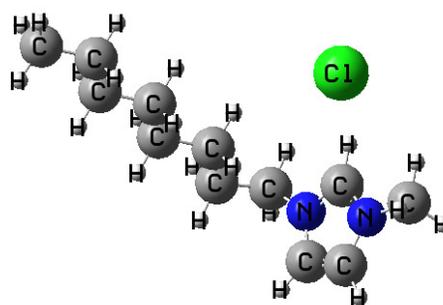


Figura 5.17 – [omim][Cl]

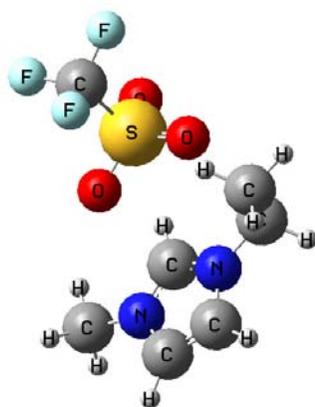


Figura 5.18 – [emim][TfO]

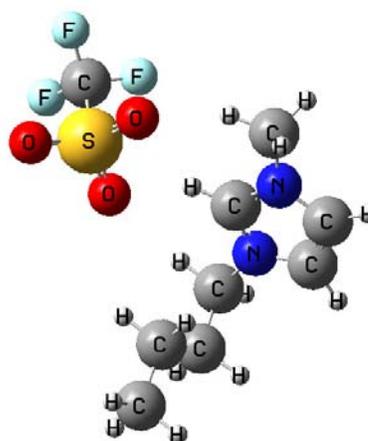


Figura 5.19 – [bmim][TfO]

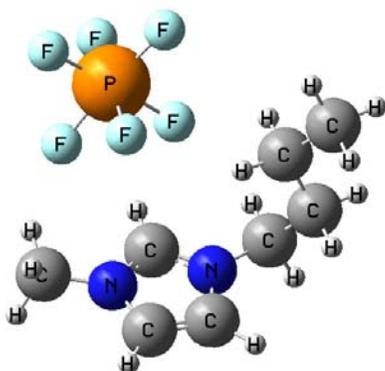


Figura 5.20 – [bmim][PF₆]

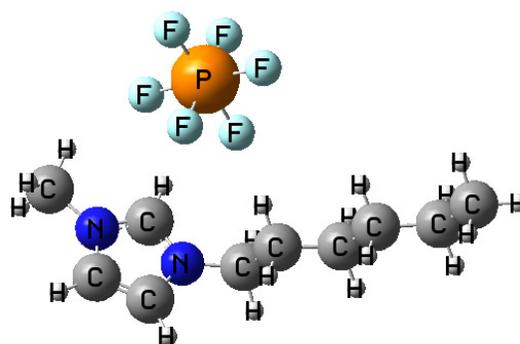


Figura 5.21 – [hmim][PF₆]

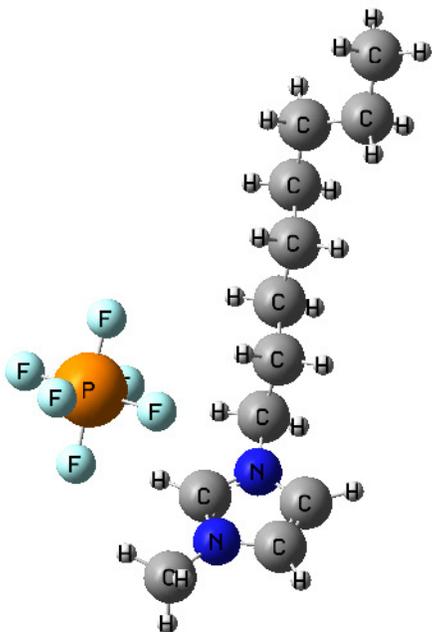


Figura 5.22 – [omim][PF₆]

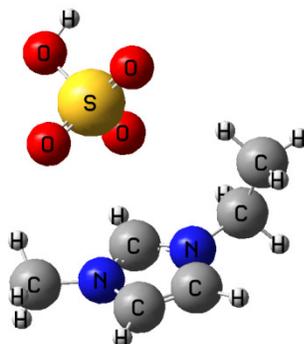


Figura 5.23 – [emim][HSO₄]

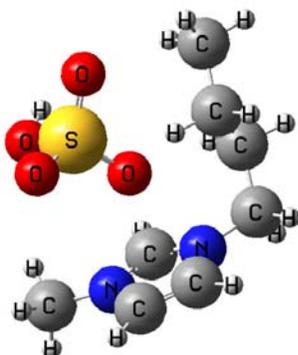


Figura 5.24 – [bmim][HSO₄]

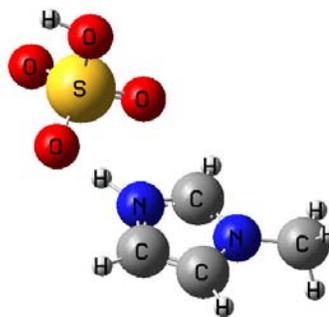


Figura 5.25 – [h1mim][HSO₄]

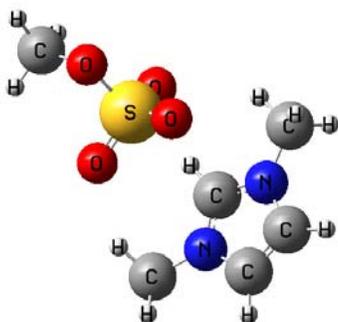


Figura 5.26 – [mmim][MeSO₄]

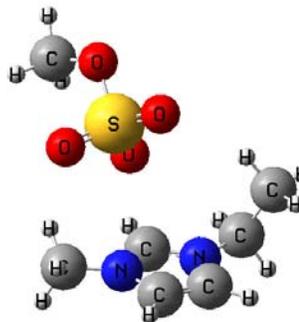


Figura 5.27 – [emim][MeSO₄]

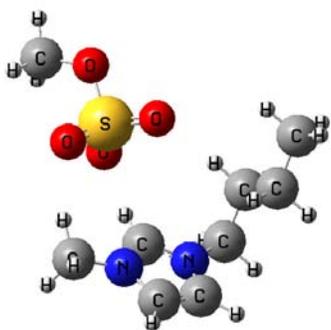


Figura 5.28 – [bmim][MeSO₄]

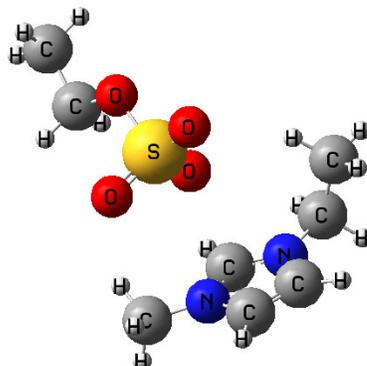


Figura 5.29 – [emim][EtSO₄]

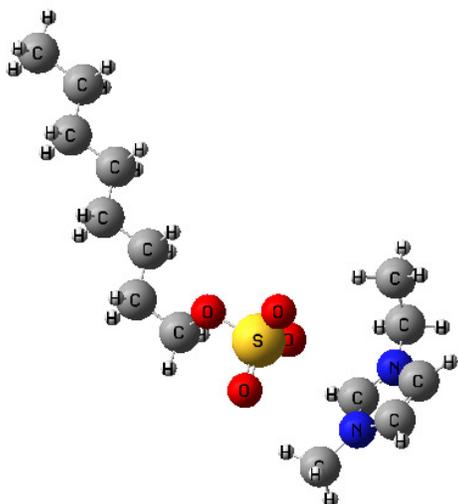


Figura 5.30 – [emim][OcSO₄]

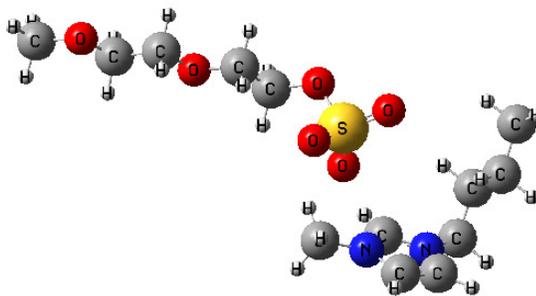


Figura 5.31 – [bmim][MDEGSO₄]

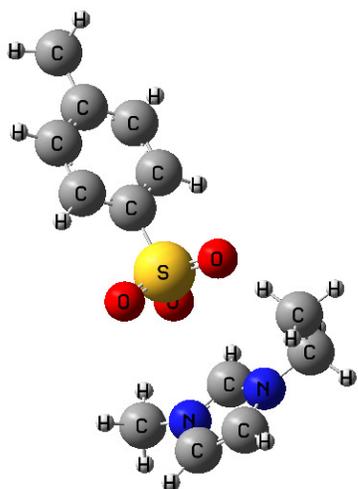


Figura 5.32 – [emim][TOS]

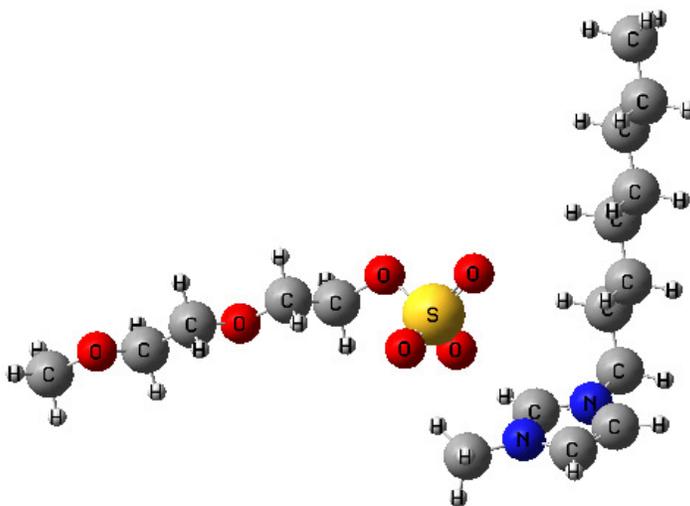


Figura 5.33 – [omim][MDEGSO₄]

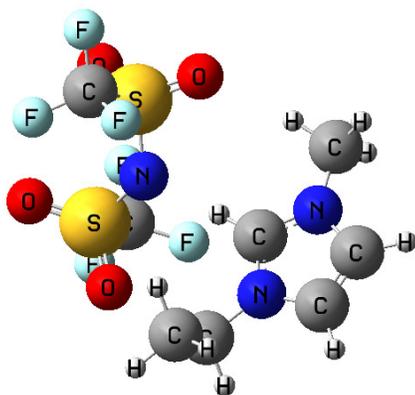


Figura 5.34 – [emim][NTf₂]

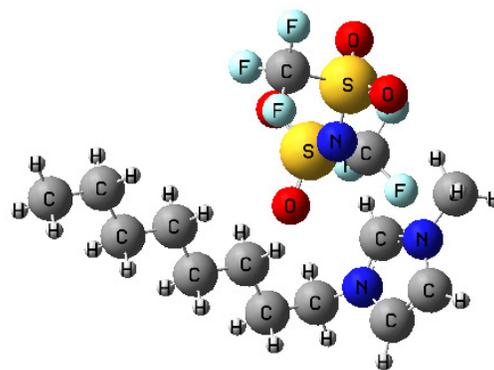


Figura 5.35 – [omim][NTf₂]

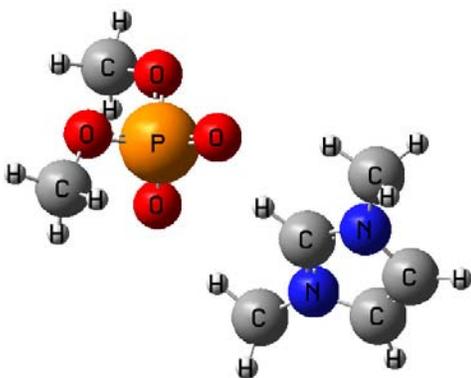


Figura 5.36 – [mmim][DMP]

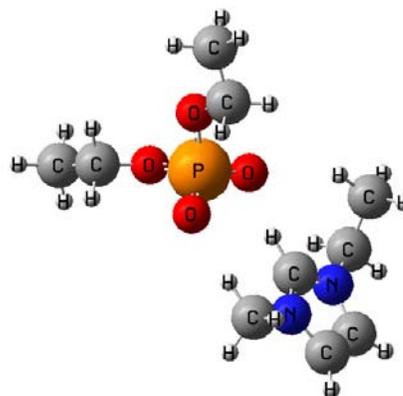


Figura 5.37 – [emim][DEP]

A otimização foi refeita mudando a entrada. Utilizou-se o resultado final da geometria otimizada como *input* e foi feita a otimização novamente para observar se houve alguma alteração.

Após a otimização foram feitos alguns testes para comprovar que o líquido iônico estava no mínimo de energia e não no estado de transição. Para isso foi feito o cálculo de frequência da molécula final no próprio Gaussian03 com a mesma base usada para otimizar. Os resultados foram todos positivos, o que garante que a molécula está no fundo do “poço”.

5.4. Cálculo dos Parâmetros de Área e Volume dos Líquidos Iônicos

O cálculo da área e volume foi feito utilizando o método PCM pelo GAMESS, a partir das coordenadas cartesianas da estrutura otimizada. O solvente utilizado para os cálculos foi o ciclohexano, como citado no capítulo anterior. Foi escolhido esse solvente porque o ciclohexano é uma molécula apolar, diferente da água, que formaria pontes de hidrogênio por ser polar. O vácuo também não seria ideal, pois não mostraria a realidade. (SANTOS, 2006).

Na Tabela 5.8 são apresentados os volumes moleculares e áreas superficiais dos LIs calculados pelo GAMESS. São apresentados também os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) usados no modelo UNIQUAC calculados como mostrado no capítulo anterior.

Tabela 5.8 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos LIs.

Líquidos iônicos	Volume (Å^3)	Área (Å^2)	R_k (Å)	Q_k (Å)
[emim][BF ₄]	164,0567	214,0838	6,5136	5,158
[bmim][BF ₄]	198,0144	255,9626	7,8618	6,167
[hmim][BF ₄]	231,9516	301,1141	9,2093	7,254
[omim][BF ₄]	270,6594	353,5982	10,7461	8,519
[C ₂ OHmim][BF ₄]	171,9617	220,7861	6,8275	5,319
[C ₂ OHdmim][BF ₄]	188,1924	237,5791	7,4719	5,724
[mebupy][BF ₄]	212,4180	270,9874	8,4337	6,529
[emim][TfO]	191,9064	252,1606	7,6193	6,075
[bmim][TfO]	225,3288	296,1601	8,9463	7,135
[bmim][PF ₆]	213,0949	282,5751	8,4606	6,808
[hmim][PF ₆]	243,8365	325,6086	9,6811	7,845
[omim][PF ₆]	300,2768	407,8149	11,9220	9,825
[omim][Cl]	242,2097	319,5158	9,6165	7,698
[emim][HSO ₄]	139,2568	187,0072	5,5290	4,505
[bmim][HSO ₄]	174,1653	228,3345	6,9149	5,501
[h1mim][HSO ₄]	207,0431	275,1092	8,2203	6,628
[mmim][MeSO ₄]	173,8737	228,3365	6,9034	5,501
[emim][MeSO ₄]	190,8496	250,2016	7,5774	6,028
[bmim][MeSO ₄]	224,6864	294,2932	8,9208	7,090
[emim][EtSO ₄]	211,3861	275,0347	8,3927	6,626
[emim][OcSO ₄]	311,9686	406,4651	12,3862	9,793
[bmim][MDEGSO ₄]	308,2002	404,1111	12,2366	9,736
[omim][MDEGSO ₄]	377,1964	496,3566	14,9760	11,958
[emim][TOS]	255,1919	321,8290	10,1320	7,754
[emim][NTf ₂]	254,5532	334,4940	10,1066	8,059
[omim][NTf ₂]	356,5034	465,9899	14,1544	11,227
[mmim][DMP]	195,1091	254,6911	7,7465	6,136
[emim][DEP]	243,5554	331,2717	9,6700	7,981

5.5. Parâmetros de Interação UNIQUAC

Assim, já é possível fazer a correlação utilizando o modelo UNIQUAC, visto que, por este modelo é necessário apenas entrar com os valores do volume e da área superficial dos LIs. Na Tabela 5.9 encontra-se os parâmetros de volume e área dos solventes encontrados nos sistemas contendo os primeiros treze LIs.

Tabela 5.9 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos solventes.

Compostos	R_k (Å)	Q_k (Å)	Q_k' (Å)
TAAE	5,417	4,712	-
THF	2,941	2,720	-
ETBE	5,1726	4,388	-
ciclohexano	4,0464	3,2400	-
hexano	4,500	3,856	-
heptano	5,174	4,396	-
octano	5,849	4,936	-
nonano	6,5230	5,476	-
undecano	7,8718	6,5560	-
dodecano	8,5462	7,0960	-
hexadecano	11,2438	9,256	-
1-hexeno	4,270	3,644	-
1-hepteno	4,944	4,184	-
benzeno	3,188	2,400	-
tolueno	3,9228	2,9680	-
etilbenzeno	4,597	3,508	-
m-xileno	4,6578	3,5360	-
2-butanona	3,2479	2,876	-
água	0,920	1,400	1,00 ^a
metanol	1,4311	1,4320	0,96 ^a
etanol	2,5755	2,5880	0,92 ^a
1-butanol	3,9243	3,6680	-
2-propanol	2,7791	2,5080	-
tiofeno	2,8569	2,140	-
acetato de etila	3,4786	3,1160	-
propionato de vinila	3,9229	3,444	-
ácido propiônico	2,8768	2,612	-
ácido acético	2,2024	2,072	-
2,2,4-trimetilpentano	5,8463	2,140	-

^a Poling, *et al.* (2001)

Estes valores foram obtidos da literatura ou montados por meio de contribuição de grupos. Para a maioria dos compostos adota-se $q=q'$, entretanto para a água, o metanol e o etanol usou-se q' igual a 1,00; 0,96 e 0,92, respectivamente, para obter melhor concordância.

Devido ao grande número de parâmetros de interação UNIQUAC a serem estimados, os sistemas foram divididos em duas partes. A parte 1 contém os primeiros treze LIs e eles estavam contidos em 54 sistemas. A parte 2 é composta dos quinze LIs restantes e eles estavam presentes em 41 sistemas. Os valores encontrados para os parâmetros da parte 1 estão mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros de interação do UNIQUAC - Parte 1.

<i>i</i>	<i>J</i>	A_{ij}	A_{ji}
TAAE	Etanol	904,95	-393,63
TAAE	[omim][Cl]	528,42	-102,63
TAAE	[bmim][TfO]	1628,4	-114,40
THF	Água	711,08	-57,168
THF	[emim][BF ₄]	339,99	-0,6091
THF	[bmim][BF ₄]	500,36	-176,34
ETBE	Etanol	-70,611	-43,682
ETBE	[emim][TfO]	282,42	24,299
ETBE	[bmim][TfO]	419,10	-78,937
etanol	[omim][Cl]	-462,71	-187,32
etanol	[emim][TfO]	-338,57	-186,29
etanol	[bmim][TfO]	-319,32	54,532
etanol	[hmim][BF ₄]	523,60	-328,16
etanol	[hmim][PF ₆]	150,68	77,660
metanol	[omim][Cl]	234,03	-41,368
2-propanol	[bmim][PF ₆]	433,01	-41,008
2-propanol	[hmim][PF ₆]	209,37	12,369
1-butanol	[C ₂ OHmim][BF ₄]	196,71	26,691
1-butanol	[C ₂ OHdmim][BF ₄]	-17,579	254,65
2-butanona	[hmim][PF ₆]	89,748	3,0842
2-butanona	[omim][PF ₆]	112,66	-19,992
ciclohexano	Hexano	-108,91	169,05
ciclohexano	2-butanona	202,31	-1,7033
ciclohexano	[omim][BF ₄]	-9,1362	227,45
ciclohexano	[hmim][PF ₆]	137,69	174,24
ciclohexano	[omim][PF ₆]	255,16	5,3621
hexano	Benzeno	-130,54	193,31
hexano	ácido propionico	2,7616	152,74
hexano	propionato de vinila	-39,151	103,56
hexano	acetato de etila	-200,50	221,73
hexano	[mebupy][BF ₄]	18,029	343,85
hexano	[omim][BF ₄]	664,77	-91,225
hexano	[bmim][BF ₄]	4263,2	5148,1
hexano	[bmim][PF ₆]	2494,4	498,52
hexano	[hmim][PF ₆]	725,65	158,55
hexano	[omim][PF ₆]	222,89	29,262
heptano	benzeno	2,4153	37,385
heptano	tolueno	-163,03	165,15
heptano	metanol	2094,0	-22,244

Tabela 5.10 - Parâmetros de interação do UNIQUAC - Parte 1 (continuação).

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
heptano	etanol	1079,1	-151,35
heptano	tiofeno	380,70	-178,74
heptano	[omim][Cl]	552,77	-76,239
heptano	[omim][BF ₄]	424,72	-73,085
heptano	[mebupy][BF ₄]	412,57	88,810
heptano	[hmim][BF ₄]	4205,7	-130,44
heptano	[hmim][PF ₆]	2744,5	-28,005
octano	etilbenzeno	-56,522	58,284
octano	m-xileno	22,963	-9,0285
octano	tiofeno	7,7611	148,28
octano	[omim][BF ₄]	7173,1	-145,30
octano	[mebupy][BF ₄]	12,416	315,95
nonano	benzeno	-0,74432	255,82
nonano	tolueno	15,863	-34,822
nonano	m-xileno	-92,492	331,94
nonano	[bmim][PF ₆]	-73,810	326,93
undecano	benzeno	316,26	-96,923
undecano	tolueno	108,83	-23,029
undecano	m-xileno	41,482	95,138
undecano	[bmim][PF ₆]	-201,28	2108,4
dodecano	benzeno	184,49	-50,852
dodecano	etanol	1640,9	-178,20
dodecano	tiofeno	-124,32	162,58
dodecano	[omim][Cl]	1935,0	-135,43
dodecano	[hmim][BF ₄]	2822,0	-69,053
dodecano	[omim][BF ₄]	2139,8	-193,71
dodecano	[hmim][PF ₆]	-27,402	2291,4
hexadecano	benzeno	278,37	-141,97
hexadecano	metanol	3202,2	387,74
hexadecano	tiofeno	579,94	-292,16
hexadecano	[omim][Cl]	964,11	-148,84
hexadecano	[hmim][BF ₄]	323,66	1797,5
hexadecano	[omim][BF ₄]	11857,	-189,14
tolueno	tiofeno	63,840	-26,190
tolueno	[omim][BF ₄]	435,39	-165,88
tolueno	[mebupy][BF ₄]	785,84	-196,41
tolueno	[bmim][PF ₆]	-254,98	183,58
m-xileno	[bmim][PF ₆]	-218,79	425,69
m-xileno	[mebupy][BF ₄]	365,50	-56,218
benzeno	[omim][Cl]	203,41	9,3650
benzeno	[hmim][BF ₄]	135,33	27,907
benzeno	[bmim][PF ₆]	-346,47	2310,4
benzeno	[hmim][PF ₆]	188,91	-40,142
benzeno	[mebupy][BF ₄]	686,25	-189,36
etilbenzeno	[mebupy][BF ₄]	1268,7	-175,84
tiofeno	[omim][BF ₄]	254,16	-84,641
1-hexeno	etanol	1182,7	-283,48
1-hexeno	[hmim][BF ₄]	2258,2	-97,014
1-hexeno	[hmim][PF ₆]	164,57	120,24
1-hepteno	etanol	1216,1	-279,51
1-hepteno	[hmim][BF ₄]	4429,4	-98,424

Tabela 5.10 - Parâmetros de interação do UNIQUAC - Parte 1 (continuação).

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
1-hepteno	[hmim][PF ₆]	253,07	38,943
água	[emim][BF ₄]	-439,46	5999,3
água	[bmim][BF ₄]	-313,14	836,20
água	1-butanol	7,8319	736,76
água	[C ₂ OHmim][BF ₄]	-202,28	570,99
água	[C ₂ OHdmim][BF ₄]	-238,55	905,14
ácido propionico	[bmim][BF ₄]	68,181	44,425
ácido propionico	[bmim][PF ₆]	74,623	152,56
propionato de vinila	[bmim][BF ₄]	82,212	68,027
propionato de vinila	[bmim][PF ₆]	593,77	-341,96
acetato de etila	2-propanol	63,399	-109,73
acetato de etila	[bmim][PF ₆]	-43,266	1,0120
acetato de etila	[hmim][PF ₆]	-100,88	-14,497
acetato de etila	[omim][PF ₆]	156,87	-232,96

Pode-se observar que os parâmetros de interação da Tabela 5.10 tem alguns valores relativamente altos; embora sabe-se que acima de aproximadamente 2000, o valor numérico do parâmetro quase não influencia. Estes altos valores são devido ao passo de integração utilizado pelo programa (método não-derivativo). A Tabela 5.11 mostra os resultados da correlação para os 54 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.11 – Resultados da correlação do UNIQUAC para o ELL - Parte 1.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
TAAE + etanol + [omim][Cl]	11	25	1,00
TAAE + etanol + [bmim][TfO]	9	25	0,38
THF + água + [emim][BF ₄]	6	64	0,58
THF + água + [bmim][BF ₄]	2	64	0,14
heptano + metanol + [omim][Cl]	3	25	0,29
hexadecano + metanol + [omim][Cl]	5	25	0,11
dodecano + etanol + [omim][Cl]	4	25	0,60
heptano + benzeno + [omim][Cl]	5	25	3,00
dodecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	0,96
hexadecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	0,72
1-hexeno + etanol + [hmim][BF ₄]	12	25	0,89
1-hepteno + etanol + [hmim][BF ₄]	8	25	0,91
1-hexeno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	2,03
1-hepteno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	2,15
heptano + benzeno + [hmim][BF ₄]	12	25	2,41

**Tabela 5.11 – Resultados da correlação do UNIQUAC para o ELL - Parte 1
(continuação).**

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
dodecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	7	25	2,43
hexadecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	9	25	2,76
heptano + benzeno + [hmim][PF ₆]	12	25	2,28
dodecano + benzeno + [hmim][PF ₆]	7	25	4,06
1-butanol + água + [C ₂ OHmim][BF ₄]	10	20	1,33
1-butanol + água + [C ₂ OHdmim][BF ₄]	9	20	1,38
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	0,96
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	60	0,86
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	0,85
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	75	0,77
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	40	0,70
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	75	0,66
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	14	40	0,49
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	13	75	0,52
octano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	1,14
tolueno + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	0,94
hexano + ciclohexano + [omim][BF ₄]	10	25	0,64
heptano + tiofeno + [omim][BF ₄]	10	25	1,30
dodecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	12	25	2,36
hexadecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	2,46
nonano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	5,35
nonano + tolueno + [bmim][PF ₆]	3	25	3,78
nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	5	25	1,93
undecano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	3,59
undecano + tolueno + [bmim][PF ₆]	4	25	2,97
undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	4	25	4,04
acetato de etila+ 2-propanol + [bmim][PF ₆]	12	25	0,41
acetato de etila+ 2-propanol + [hmim][PF ₆]	11	25	0,50
ETBE + etanol + [bmim][TfO]	8	25	0,62
ETBE + etanol + [emim][TfO]	9	25	0,71
hexano + ácido propionico + [bmim][PF ₆]	4	25	1,35
hexano + propionato de vinila + [bmim][PF ₆]	5	25	1,91
hexano + ácido propionico + [bmim][BF ₄]	5	25	0,83
hexano + propionato de vinila + [bmim][BF ₄]	5	25	2,14
heptano + etanol + [hmim][PF ₆]	17	25	1,32
hexano + acetato de etila + [hmim][PF ₆]	13	25	3,21
hexano + acetato de etila + [omim][PF ₆]	13	25	4,14
ciclohexano + 2-butanona + [hmim][PF ₆]	11	25	0,95
ciclohexano + 2-butanona + [omim][PF ₆]	10	25	2,08
Desvio Global (460 linhas de amarração)			1,88

Os gráficos 5.38-5.40 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (TAEE + etanol + [omim][Cl]),

hexano + ciclohexano + [omim][BF₄] e heptano + tolueno + [mebupy][BF₄) em comparação com o UNIQUAC. Os resultados são muito satisfatórios e já foram publicados (SANTIAGO, 2009).

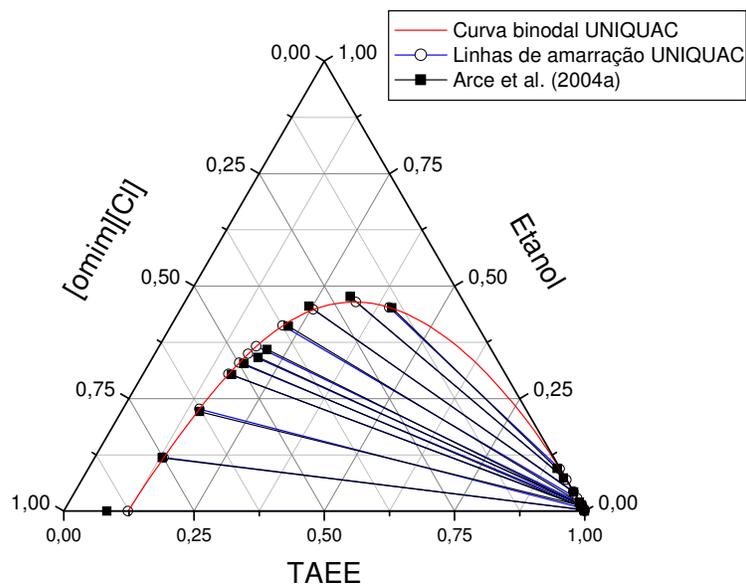


Figura 5.38 - ELL para o sistema TAE + etanol + [omim][Cl] a 25°C com desvio de $\delta x = 1,00\%$.

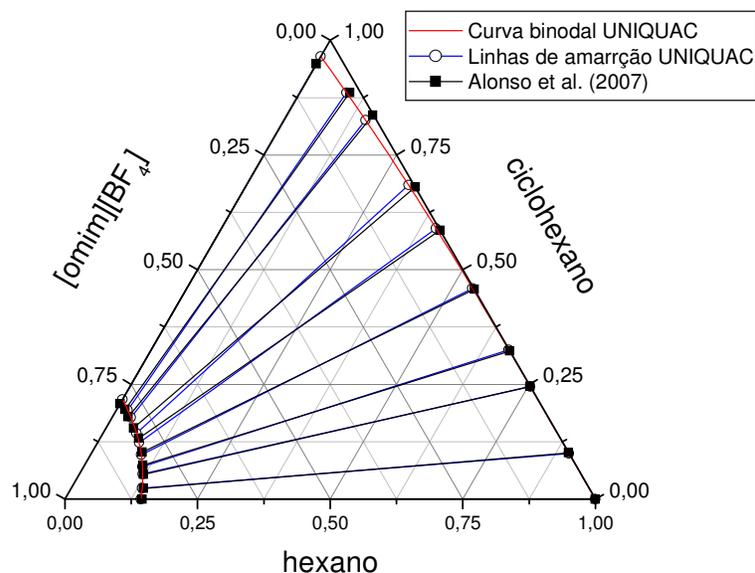


Figura 5.39 - ELL para o sistema hexano + ciclohexano + [omim][BF₄] a 25°C com desvio de $\delta x = 0,64\%$.

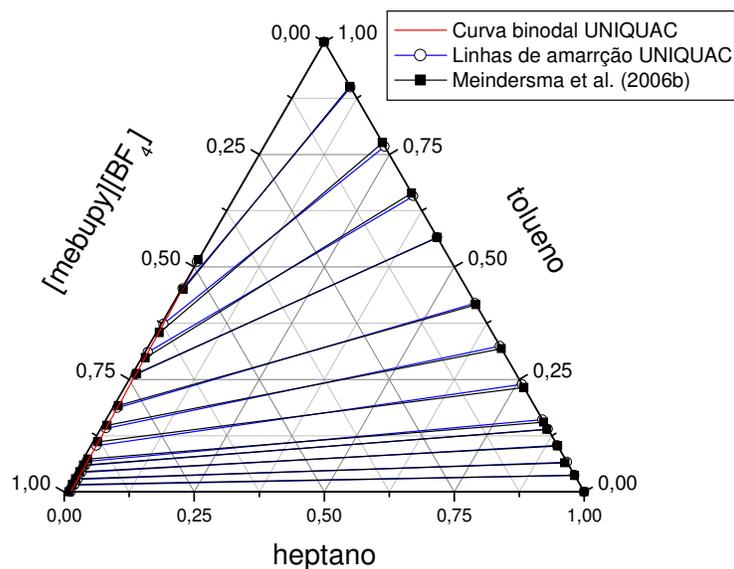


Figura 5.40 - ELL para o sistema heptano + tolueno + [mebupy][BF₄] a 40°C com desvio de $\delta x = 0,48\%$.

Os valores encontrados para os parâmetros da parte 2 (correspondente aos últimos 15 LIs) estão mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Parâmetros de interação do UNIQUAC – Parte 2.

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
TAAE	etanol	904,95	-393,63
TAAE	[emim][EtSO ₄]	1619,8	19,306
ETBE	etanol	-70,611	-43,682
ETBE	[emim][MeSO ₄]	3085,0	-66,620
hexano	benzeno	-130,54	193,31
hexano	tiofeno	8157,4	-288,66
hexano	ácido propionico	2,7616	152,74
hexano	propionato de vinila	-39,151	103,56
hexano	[bmim][MDEGSO ₄]	347,76	280,65
hexano	[emim][EtSO ₄]	164,09	228,48
hexano	[emim][TOS]	4491,6	283,91
hexano	[emim][NTf ₂]	145,71	158,53
hexano	[omim][NTf ₂]	608,94	-98,608
ciclohexano	benzeno	354,68	-231,00
ciclohexano	tiofeno	8,0186	99,852
ciclohexano	[omim][NTf ₂]	164,81	32,743
ciclohexano	[mmim][DMP]	3684,9	-27,383
ciclohexano	[emim][DEP]	363,80	4,7885
heptano	benzeno	1209,2	-441,84
heptano	tolueno	-163,03	165,15
heptano	tiofeno	380,70	-178,74
heptano	[mmim][MeSO ₄]	5,1363	474,86
heptano	[bmim][MeSO ₄]	537,38	64,850
heptano	[emim][EtSO ₄]	-49,413	427,57
heptano	[emim][OcSO ₄]	501,79	-103,97
heptano	[omim][MDEGSO ₄]	534,12	-97,845
heptano	[omim][NTf ₂]	380,70	-178,74
dodecano	tiofeno	-124,32	162,58
dodecano	[emim][EtSO ₄]	3212,4	45,130
dodecano	[omim][NTf ₂]	185,77	-42,906
hexadecano	benzeno	-126,23	375,73
hexadecano	tiofeno	579,94	-292,16
hexadecano	[emim][EtSO ₄]	523,44	106,84
hexadecano	[emim][OcSO ₄]	466,33	-162,96
hexadecano	[omim][MDEGSO ₄]	302,07	-95,895
hexadecano	[omim][NTf ₂]	366,67	-104,33
benzeno	[emim][OcSO ₄]	385,70	-144,46
benzeno	[omim][MDEGSO ₄]	238,17	-2,3612
benzeno	[emim][NTf ₂]	761,21	-238,16
benzeno	[mmim][DMP]	5040,5	-110,01
benzeno	[emim][DEP]	4011,1	-218,43
tolueno	[mmim][MeSO ₄]	1163,3	-28,573
tolueno	[bmim][MeSO ₄]	803,05	-145,42

Tabela 5.12 - Parâmetros de interação do UNQUAC – Parte 2 (continuação).

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
tolueno	[emim][EtSO ₄]	1023,5	-109,55
tolueno	[omim][NTf ₂]	481,11	-222,52
tiofeno	[emim][EtSO ₄]	194,77	32,568
tiofeno	[omim][NTf ₂]	271,93	-113,55
tiofeno	2,2,4-trimetilpentano	81,548	35,400
tiofeno	tolueno	-26,190	63,840
2,2,4-trimetilpentano	[omim][NTf ₂]	206,19	-31,010
acetato de etila	etanol	646,26	-177,75
acetato de etila	2-propanol	535,37	-183,19
acetato de etila	ácido acético	-345,31	253,69
acetato de etila	[h1mim][HSO ₄]	457,96	116,41
acetato de etila	[emim][HSO ₄]	159,61	178,50
acetato de etila	[bmim][HSO ₄]	81,800	183,56
acetato de etila	[mmim][MeSO ₄]	319,98	13,010
2-butanona	etanol	-2071,6	-399,51
2-butanona	[mmim][MeSO ₄]	269,16	5,5074
etanol	[h1mim][HSO ₄]	-148,31	891,90
etanol	[emim][HSO ₄]	-252,95	1155,5
etanol	[bmim][HSO ₄]	390,79	-388,87
etanol	[mmim][MeSO ₄]	-473,86	-1762,3
etanol	[emim][MeSO ₄]	-514,07	-87,918
etanol	[emim][EtSO ₄]	-295,72	-207,23
2-propanol	[mmim][MeSO ₄]	-190,27	552,41
ácido acético	[h1mim][HSO ₄]	-51,115	5,3069
ácido acético	[emim][HSO ₄]	-185,85	68,089
ácido acético	[bmim][HSO ₄]	-217,81	148,50
ácido propionico	[bmim][MDEGSO ₄]	697,85	4953,6
ácido propionico	[emim][TOS]	-617,70	5837,7
propionato de vinila	[bmim][MDEGSO ₄]	53,739	38,886
propionato de vinila	[emim][TOS]	158,35	-122,61

A Tabela 5.13 mostra os resultados da correlação da parte 2 para os 41 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.13 – Correlação de resultados do UNQUAC para o ELL - Parte 2.

Sistemas	Linhas de Amarração	T(°C)	δx (%)
heptano + benzeno + [emim][O ₂ SO ₄]	4	25	2,02
hexadecano + benzeno + [emim][O ₂ SO ₄]	5	25	1,01
heptano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	2,24
hexadecano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	0,60
acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO ₄]	5	40	1,71
acetato de etila + ácido acético + [h1mim][HSO ₄]	8	40	0,96
acetato de etila + etanol + [emim][HSO ₄]	2	40	1,84
acetato de etila + ácido acético + [emim][HSO ₄]	6	40	2,06
acetato de etila + etanol + [bmim][HSO ₄]	5	40	4,59
acetato de etila + ácido acético + [bmim][HSO ₄]	5	40	3,09
acetato de etila + 2-propanol + [mmim][MeSO ₄]	11	25	0,97
hexano + ácido propionico + [bmim][MDEGSO ₄]	4	25	1,85
hexano + propionato de vinila + [bmim][MDEGSO ₄]	5	25	0,82
2-butanona + etanol + [mmim][MeSO ₄]	7	25	0,71
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	40	1,04
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	75	1,23
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	40	0,37
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	75	0,59
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	40	0,58
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	75	0,59
ETBE + etanol + [emim][MeSO ₄]	10	25	1,71
TAAE + etanol + [emim][EtSO ₄]	11	25	0,39
hexano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	10	25	4,29
heptano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	9	25	8,22
dodecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	14	25	3,30
hexadecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	12	25	1,67
hexano + ácido propionico + [emim][TOS]	4	25	2,04
hexano + propionato de vinila + [emim][TOS]	5	25	1,14
dodecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	14	25	2,63
ciclohexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	1,30
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	25	0,49
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	40	0,55
hexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	3,04
heptano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	1,27
hexadecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	3,11
2,2,4-trimetilpentano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	11	25	1,20
tolueno + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	1,04
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	6	25	0,85

Tabela 5.13 – Correlação de resultados do UNIQUAC para o ELL - Parte 2 (continuação).

Sistemas	Linhas de Amarração	T(°C)	δx (%)
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	8	40	0,65
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	8	25	0,62
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	6	40	0,56
Desvios Global (379 linhas de amarração)			1,93

Os gráficos 5.41-5.43 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO₄], proprionato de vinila + hexano + [bmim][MDEGSO₄] e benzeno + hexano + [emim][NTf₂]) em comparação com o UNIQUAC.

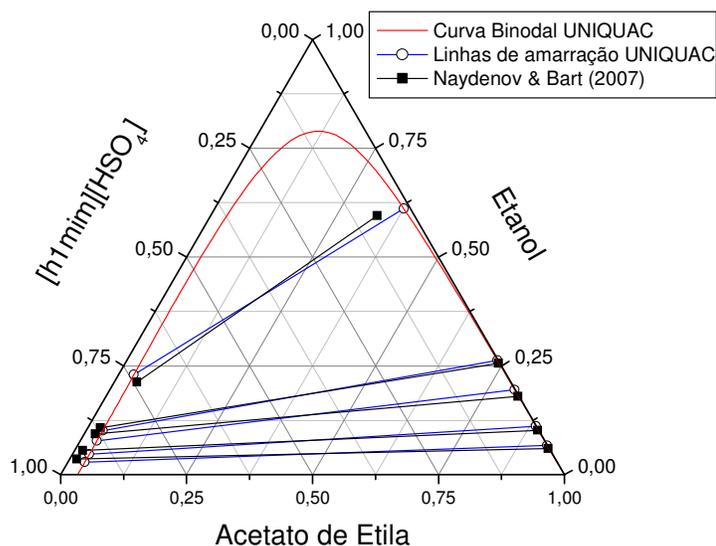


Figura 5.41 - ELL para o sistema acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO₄] a 40°C.

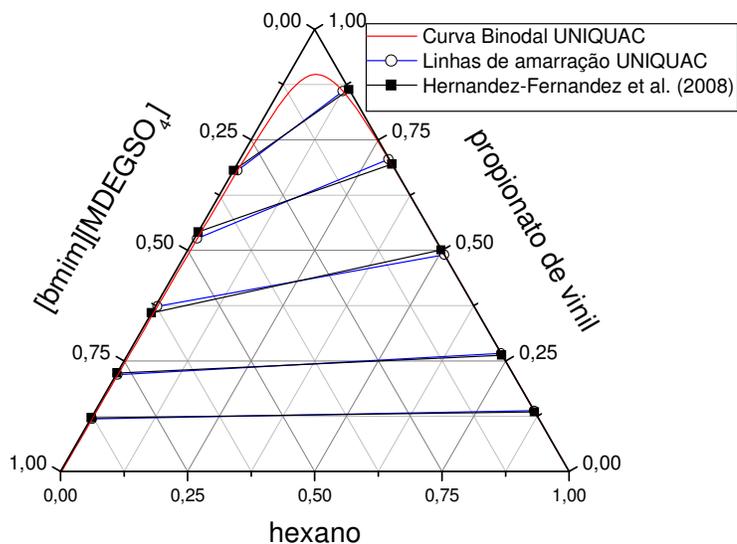


Figura 5.42 - ELL para o sistema propionato de vinila + hexano + [bmim][MDEGSO₄] a 25°C.

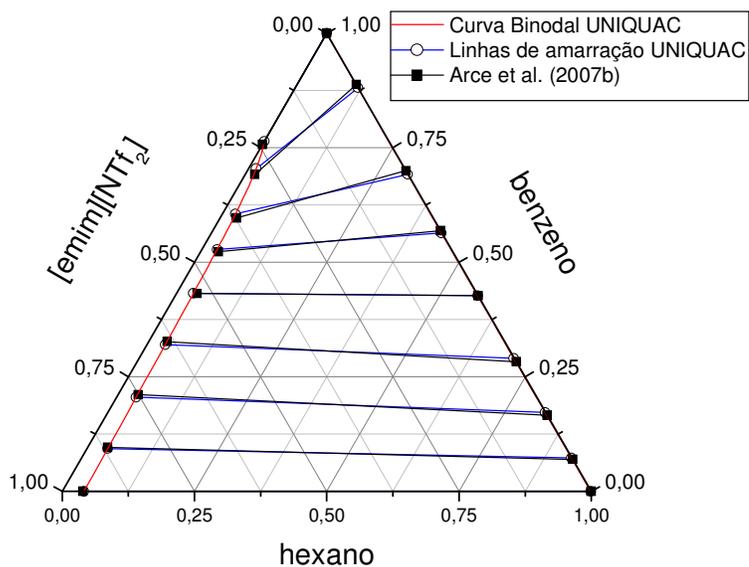


Figura 5.43 - ELL para o sistema benzeno + hexano + [emim][NTf₂] a 40°C.

Os resultados encontrados tanto na parte 1 (1,88%) como na parte 2 (1,93%) foram muito satisfatórios.

5.6. Determinação dos Grupos UNIFAC

Os parâmetros de volume (R_k) e área de grupo (Q_k) do UNIFAC que foram usados neste trabalho estão mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k) (FREDENSLUND *et al.*, 1977).

Grupos	R_k (Å)	Q_k (Å)
1 CH ₃	0,9011	0,848
2 CH ₂	0,6744	0,540
3 C	0,2195	0,000
4 CH ₂ =CH	1,3454	1,176
5 ACH	0,5313	0,400
6 ACCH ₃	1,2663	0,968
7 ACCH ₂	1,0396	0,660
8 OH	1,0000	1,200
9 P2	3,2491	3,124
10 H ₂ O	0,9200	1,400
11 CH ₃ CO	1,6724	1,488
12 COOH	1,3013	1,224
13 CH ₃ COO	1,9031	1,728
14 CH ₂ COO	1,6764	1,420
15 CH ₂ O	0,9183	0,780
16 FCH ₂ O	0,9183	1,100
17 C ₄ H ₄ S	2,8569	2,140

O grupo C₄H₄S é um único grupo que representa o tiofeno.

Para a determinação dos grupos UNIFAC, a metodologia adotada foi a divisão dos LIs em dois grupos: o grupo dos [cátions] e o grupo dos [ânions]. Devido à dificuldade do cálculo da área e volume de cátions e ânions separadamente, foram feitos cálculos por diferença. Foi escolhido o ácido sulfúrico (H₂SO₄) para explicar a solução do problema, como mostraremos a seguir.

O primeiro passo foi otimizar a estrutura do ácido sulfúrico (Figura 5.44) e do hidrogênio (H_2) utilizando os mesmos métodos usados para otimizar os LIs (DFT B3LYP/6-31++G(d)).

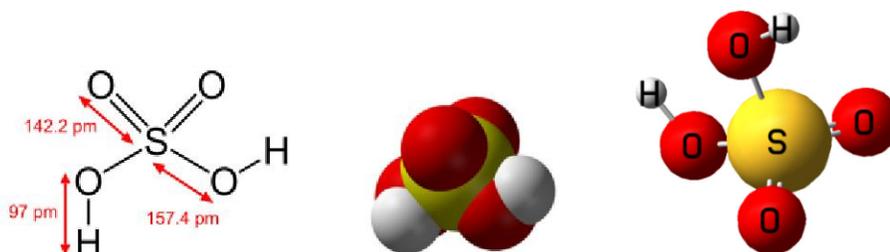


Figura 5.44 – Estrutura do ácido sulfúrico

Depois, foi usado o método PCM para calcular os parâmetros de área e volume. Os valores encontrados para o hidrogênio (H_2) foram divididos por dois para obtermos os valores de um H apenas. Em seguida, foi subtraído este valor do hidrogênio do ácido sulfúrico e obteve-se os valores de r e q para o HSO_4 . Os valores encontrados estão mostrados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k)

	Volume (Å^3)	Área (Å^2)	R_k (Å)	Q_k (Å)
H_2SO_4	60,3271	88,1126	2,3952	2,123
H_2	10,4905	23,6985	0,4165	0,571
H	5,2452	11,8493	0,2083	0,285
$[HSO_4]$	55,0818	76,2633	2,1869	1,837

Com os valores de r e q para o HSO_4 , pode-se facilmente encontrar os valores dos cátions [emim], [bmim] e [h1mim] por diferença, já que o r e q do [emim][HSO_4], [bmim][HSO_4] e [h1mim][HSO_4] são conhecidos. Com este mesmo raciocínio é possível encontrar os valores de todos os outros cátions e ânions que foram usados neste trabalho. Com o conhecimento dos valores para [emim] e [bmim], por diferença obtêm-se os valores para diversos ânions. Na Tabela 5.16 encontram-se os valores dos parâmetros usados no UNIFAC.

Tabela 5.16 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos grupos.

	Líquidos Iônicos	Volume (Å^3)	Área (Å^2)	R_k (Å)	Q_k (Å)
	[mmim]	102,1075	130,2061	4,0540	3,137
	[emim]	119,0835	152,0712	4,7280	3,664
	[bmim]	151,9612	198,8459	6,0334	4,791
	[hmim]	186,4964	239,9856	7,4045	5,782
Cátion	[omim]	225,6861	291,5856	8,9605	7,025
	[C ₂ OHmim]	126,9885	158,7735	5,0419	3,825
	[C ₂ OHdmim]	143,2191	175,5664	5,6863	4,230
	[mebupy]	167,4447	208,9748	6,6481	5,035
	[h1mim]	84,1750	110,7439	3,3420	2,668
	[BF ₄]	44,9733	62,0126	1,7856	1,494
	[Cl]	16,5236	27,9302	0,6560	0,673
	[TfO]	72,8230	100,0894	2,8913	2,411
	[PF ₆]	61,1337	83,7292	2,4272	2,017
	[HSO ₄]	55,0818	76,2633	2,1869	1,837
	[MeSO ₄]	71,7662	98,1304	2,8494	2,364
Anion	[EtSO ₄]	92,3026	122,9635	3,6647	2,962
	[OcSO ₄]	192,8851	254,3939	7,6582	6,129
	[MDEGSO ₄]	156,2390	205,2653	6,2032	4,945
	[TOS]	136,1084	169,7578	5,4040	4,090
	[NTf ₂]	135,4697	182,4228	5,3786	4,395
	[DMP]	93,0015	124,4851	3,6925	2,999
	[DEP]	124,4719	179,2006	4,9420	4,317

Na Tabela 5.17 observa-se quais foram os grupos usados para cada componente dos sistemas.

Tabela 5.17 – Grupos dos componentes do sistema.

	CH ₃	CH ₂	C	CH ₂ =CH	ACH	ACCH ₃	ACCH ₂	OH	P2	H ₂ O	COOH	CH ₃ CO	CH ₃ COO	CH ₂ COO	CH ₂ O	FCH ₂ O	C ₄ H ₄ S
TAE	4	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
THF	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
ETBE	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
ciclohexano	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexano	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptano	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octano	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonano	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecano	2	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecano	2	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecano	2	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-hexeno	1	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-hepteno	1	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzeno	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tolueno	0	0	0	0	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
etilbenzeno	1	0	0	0	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
m-xileno	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-butanona	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
água	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
metanol	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
etanol	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-butanol	1	3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-propanol	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
tiofeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
acetato de etila	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
propionato de vinila	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
ácido propiônico	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
ácido acético	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
2,2,4-trimetilpentano	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.7. Parâmetros de Interação UNIFAC

A interação entre alguns grupos e subgrupos já são conhecidas. Os parâmetros que foram utilizados neste trabalho foram obtidos por Magnussen *et al.* (1981). A Tabela 5.18 mostra os respectivos subgrupos para cada grupo. Na Tabela 5.19 encontram os valores dos parâmetros utilizados.

Tabela 5.18 – Grupos e subgrupos do UNIFAC.

<u>Grupo</u>	<u>Subgrupo</u>
CH ₂	CH ₃ CH ₂ C
C=C	CH ₂ =CH
ACH	ACH
ACCH ₂	ACCH ₃ ACCH ₂
OH	OH P2
CH ₂ CO	H ₂ O CH ₃ CO CH ₂ CO
COOH	COOH
COOC	CH ₃ COO CH ₂ COO
CH ₂ O	CH ₂ O FCH ₂ O

Tabela 5.19 - Parâmetros de interação para predição do ELL do UNIFAC.

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
CH ₂	CH ₂	0	0
CH ₂	C=C	74,54	292,3
CH ₂	ACH	-114,8	156,5
CH ₂	ACCH ₂	-115,7	104,4
CH ₂	OH	644,6	328,2
CH ₂	P2	310,7	-131,9
CH ₂	H ₂ O	1300,0	342,4
CH ₂	CH ₂ CO	472,6	66,56
CH ₂	COOH	139,4	1744,0
CH ₂	COOC	972,4	-320,1
CH ₂	CH ₂ O	662,1	1571,0
C=C	OH	724,4	470,7
C=C	COOH	1647,0	-48,52
C=C	COOC	-577,5	485,6
ACH	ACCH ₂	167,0	-146,8
OH	H ₂ O	28,73	-122,4
OH	CH ₂ CO	67,07	216,0
OH	COOC	195,6	180,6
OH	CH ₂ O	262,5	137,1
P2	CH ₂ CO	353,8	-127,6
P2	COOC	487,1	-152,8
H ₂ O	CH ₂ O	64,42	212,8
COOH	COOC	-117,6	1417,0

Devido ao grande número de parâmetros de interação UNIFAC a serem determinados, foi necessário dividir os sistemas em cinco etapas. A primeira etapa compreende 24 sistemas contendo 6 LIs diferentes ([emim][BF₄], [bmim][BF₄], [omim][Cl], [bmim][TfO], [emim][TfO] e [mebupy][BF₄]). Os valores estimados para os parâmetros da parte 1 estão mostrados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 1.

i	j	A_{ij}	A_{ji}
[emim]	[BF ₄]	-863,13	6386,4
[emim]	[TfO]	-369,02	400,43
[emim]	[CH ₃]	219,22	8445,5
[emim]	[CH ₂]	219,22	8445,5
[emim]	[C]	219,22	8445,5
[emim]	[OH]	-68,286	-1,0269
[emim]	[CH ₂ O]	1270,3	278,11
[emim]	[FCH ₂ O]	1270,3	278,11
[emim]	[H ₂ O]	3883,1	-450,95
[bmim]	[BF ₄]	-163,28	-1487,7
[bmim]	[TfO]	1217,8	-1784,1
[bmim]	[CH ₃]	2093,4	-506,88
[bmim]	[CH ₂]	2093,4	-506,88
[bmim]	[C]	2093,4	-506,88
[bmim]	[CH ₂ =CH]	7216,3	-1325,6
[bmim]	[COOH]	-30,660	-440,84
[bmim]	[OH]	6,0087	-1484,1
[bmim]	[CH ₂ O]	18,204	-1015,1
[bmim]	[CH ₂ COO]	391,76	32,598
[omim]	[Cl]	6,3658	0,12819
[omim]	[CH ₃]	-21,791	325,60
[omim]	[CH ₂]	-21,791	325,60
[omim]	[C]	-21,791	325,60
[omim]	[ACH]	9847,9	285,98
[omim]	[OH]	-444,00	318,08
[omim]	[CH ₂ O]	5526,9	7681,6
[mebupy]	[BF ₄]	-561,39	-213,76
[mebupy]	[CH ₃]	188,38	-42,179
[mebupy]	[CH ₂]	188,38	-42,179
[mebupy]	[ACH]	496,01	193,18
[mebupy]	[ACCH ₂]	-13,343	963,36
[mebupy]	[ACCH ₃]	-13,343	963,36
[BF ₄]	[CH ₃]	2724,4	1925,0
[BF ₄]	[CH ₂]	2724,4	1925,0
[BF ₄]	[ACH]	-224,56	-959,23
[BF ₄]	[ACCH ₂]	-134,63	-289,88
[BF ₄]	[ACCH ₃]	-134,63	-289,88
[BF ₄]	[CH ₂ =CH]	100,16	-1158,2
[BF ₄]	[COOH]	-620,85	-899,81
[BF ₄]	[FCH ₂ O]	-481,31	3459,8
[BF ₄]	[CH ₂ COO]	688,44	557,21
[BF ₄]	[H ₂ O]	2937,8	-210,12
[Cl]	[CH ₃]	336,21	-0,96007
[Cl]	[CH ₂]	336,21	-0,96007
[Cl]	[C]	336,21	-0,96007
[Cl]	[ACH]	-664,95	-701,22
[Cl]	[OH]	-896,25	2270,5
[Cl]	[CH ₂ O]	-472,77	783,96
[TfO]	[CH ₃]	14,855	-13,071
[TfO]	[CH ₂]	14,855	-13,071

Tabela 5.20 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 1 (continuação).

i	j	A_{ij}	A_{ji}
[TfO]	[C]	14,855	-13,071
[TfO]	[OH]	86,335	59,260
[TfO]	[CH ₂ O]	-272,40	947,80

A Tabela 5.21 mostra os resultados da correlação para os 24 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.21 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 1.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
TAE + etanol + [omim][Cl]	11	25	3,21
TAE + etanol + [bmim][TfO]	9	25	0,98
THF + água + [emim][BF ₄]	6	64	1,22
THF + água + [bmim][BF ₄]	2	64	3,84
heptano + metanol + [omim][Cl]	3	25	0,49
heptano + etanol + [omim][Cl]	3	25	1,68
dodecano + etanol + [omim][Cl]	4	25	1,86
hexadecano + metanol + [omim][Cl]	5	25	1,99
hexadecano + etanol + [omim][Cl]	5	25	2,66
heptano + benzeno + [omim][Cl]	5	25	3,50
dodecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	2,19
hexadecano + benzeno + [omim][Cl]	4	25	1,31
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	1,16
hexano + benzeno + [mebupy][BF ₄]	8	60	0,86
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	40	1,13
octano + etilbenzeno + [mebupy][BF ₄]	8	75	0,99
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	40	1,14
octano + m-xileno + [mebupy][BF ₄]	11	75	0,97
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	14	40	0,67
heptano + tolueno + [mebupy][BF ₄]	13	75	0,56
ETBE + etanol + [bmim][TfO]	8	25	1,03
ETBE + etanol + [emim][TfO]	9	25	0,74
hexano + ácido propionico + [bmim][BF ₄]	5	25	0,74
hexano + propionato de vinila + [bmim][BF ₄]	5	25	1,63
Desvio Global (169 linhas de amarração)			1,55

Os resultados encontrados na parte 1 nos deram um desvio global de 1,55%. Os gráficos 5.45-5.46 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (ETBE + etanol + [emim][TfO] e hexano + ácido propionico + [bmim][BF₄]) em comparação com o UNIFAC.

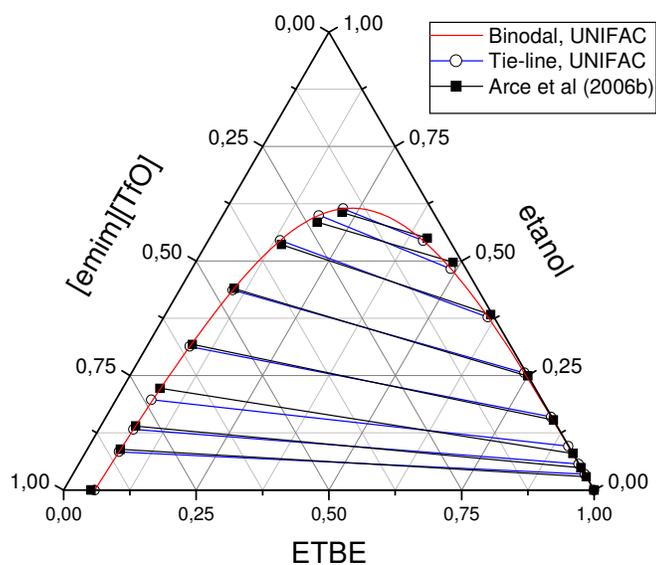


Figura 5.45 - ELL para o sistema ETBE + etanol + [emim][TfO] a 25°C.

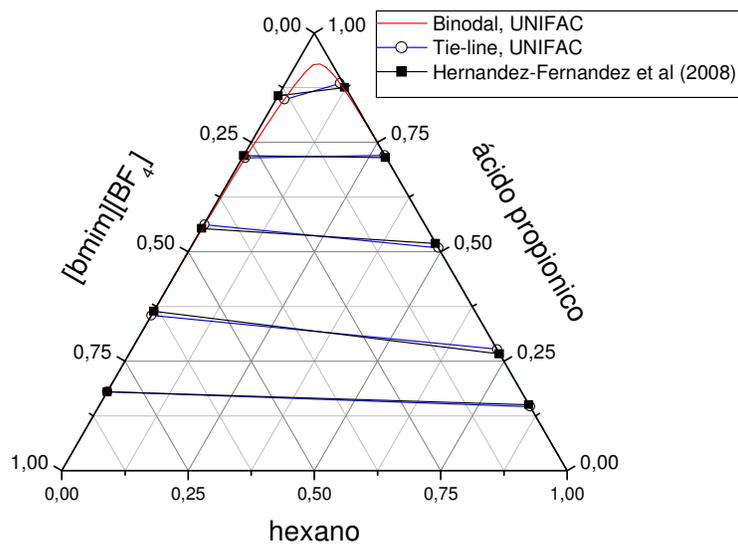


Figura 5.46 - ELL para o sistema hexano + ácido propionico + [bmim][BF₄] a 25°C.

A segunda etapa consiste em 15 sistemas contendo 5 LIs diferentes ([hmim][BF₄], [C₂OHmim][BF₄], [C₂OHdmim][BF₄], [omim][BF₄] e [omim][PF₆]). Os valores encontrados para os parâmetros da parte 2 estão mostrados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 2.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A_{ij}</i>	<i>A_{ji}</i>
[hmim]	[BF ₄]	-3183,1	-1671,4
[hmim]	[CH ₃]	43,856	-1158,0
[hmim]	[CH ₂]	43,856	-1158,0
[hmim]	[ACH]	611,49	-1318,5
[hmim]	[CH ₂ =CH]	170,06	-923,05
[hmim]	[OH]	-26,752	-544,83
[omim]	[BF ₄]	-335,23	2320,2
[omim]	[PF ₆]	473,22	-1497,7
[omim]	[CH ₃]	-21,791	325,60
[omim]	[CH ₂]	-21,791	325,60
[omim]	[ACH]	9847,9	285,98
[omim]	[ACCH ₃]	-193,16	592,67
[omim]	[CH ₃ CO]	3138,9	-1459,3
[omim]	[CH ₃ COO]	9083,7	68,362
[omim]	[C ₄ H ₄ S]	13030,0	78,641
[C ₂ OHmim]	[BF ₄]	-791,87	-796,89
[C ₂ OHmim]	[CH ₃]	-2,4432	2486,0
[C ₂ OHmim]	[CH ₂]	-2,4432	2486,0
[C ₂ OHmim]	[OH]	-226,89	2562,4
[C ₂ OHmim]	[H ₂ O]	-603,59	28,242
[C ₂ OHdmim]	[BF ₄]	-731,53	-7,2107
[C ₂ OHdmim]	[CH ₃]	98,401	3182,5
[C ₂ OHdmim]	[CH ₂]	98,401	3182,5
[C ₂ OHdmim]	[OH]	-200,33	3241,7
[C ₂ OHdmim]	[H ₂ O]	-540,87	448,37
[BF ₄]	[CH ₃]	2724,4	1925,0
[BF ₄]	[CH ₂]	2724,4	1925,0
[BF ₄]	[ACH]	-224,56	-959,23
[BF ₄]	[CH ₂ =CH]	7216,3	-1325,6
[BF ₄]	[OH]	2,7958	2207,6
[BF ₄]	[H ₂ O]	2937,8	-201,12
[BF ₄]	[ACCH ₃]	-134,63	-289,88
[BF ₄]	[C ₄ H ₄ S]	146,24	-1209,9
[PF ₆]	[CH ₃]	-161,29	639,62
[PF ₆]	[CH ₂]	-161,29	639,62
[PF ₆]	[CH ₃ CO]	988,91	3314,8
[PF ₆]	[CH ₃ COO]	-738,21	-39,913
[CH ₃]	[C ₄ H ₄ S]	109,10	-12,258
[CH ₂]	[C ₄ H ₄ S]	109,10	-12,258
[ACH]	[C ₄ H ₄ S]	-82,667	444,51
[ACCH ₃]	[C ₄ H ₄ S]	-42,370	720,62

A Tabela 5.23 mostra os resultados da correlação para os 15 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.23 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 2.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
1-hexeno + etanol + [hmim][BF ₄]	12	25	2,59
1-hepteno + etanol + [hmim][BF ₄]	8	25	2,66
heptano + benzeno + [hmim][BF ₄]	12	25	2,65
dodecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	7	25	2,94
hexadecano + benzeno + [hmim][BF ₄]	9	25	2,57
1-butanol + água + [C ₂ OHmim][BF ₄]	10	20	2,72
1-butanol + água + [C ₂ OHdmim][BF ₄]	9	20	4,13
heptano + tiofeno + [omim][BF ₄]	10	25	3,68
dodecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	12	25	3,50
hexadecano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	4,24
octano + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	5,41
tolueno + tiofeno + [omim][BF ₄]	11	25	6,12
hexano + ciclohexano + [omim][BF ₄]	10	25	4,87
ciclohexano + 2-butanona + [omim][PF ₆]	10	25	2,70
hexano + acetato de etila + [omim][PF ₆]	13	25	2,05
Desvio Global (155 linhas de amarração)			3,72

Os resultados encontrados na parte 2 nos deram um desvio global de 3,72%. Os gráficos 5.47-5.48 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (hexadecano + benzeno + [hmim][BF₄] e 1-hexeno + etanol + [hmim][BF₄]) em comparação com o UNIFAC.

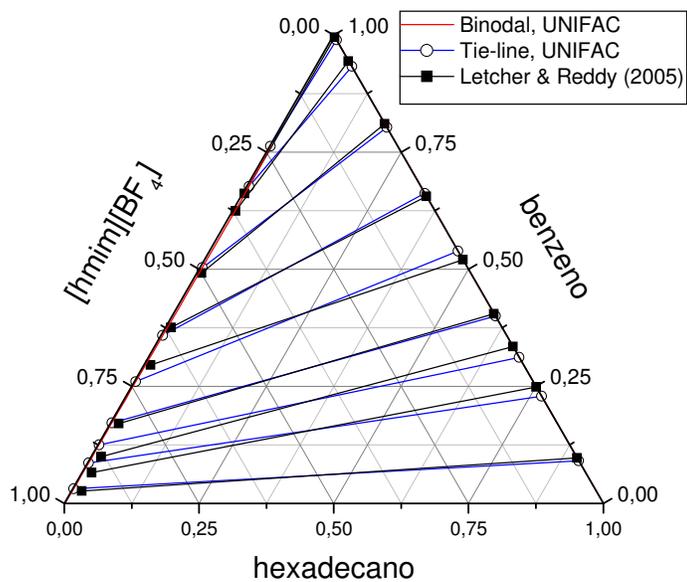


Figura 5.47 - ELL para o sistema hexadecano + benzeno + [hmim][BF₄] a 25°C.

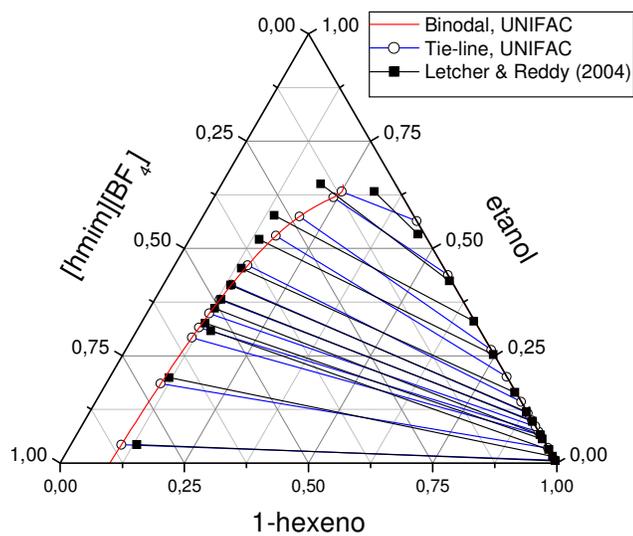


Figura 5.48 - ELL para o sistema 1-hexeno + etanol + [hmim][BF₄] a 25°C.

A terceira etapa contém 18 sistemas contendo 2 LIs diferentes ([bmim][PF₆] e [hmim][PF₆]). Os valores encontrados para os parâmetros da parte 3 estão mostrados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 3.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A_{ij}</i>	<i>A_{ji}</i>
[bmim]	[PF ₆]	6624,6	-1024,8
[bmim]	[CH ₃]	2093,4	-506,88
[bmim]	[CH ₂]	2093,4	-506,88
[bmim]	[ACH]	5758,0	-581,82
[bmim]	[CH ₂ =CH]	610,36	63,087
[bmim]	[ACCH ₃]	-131,20	-51,186
[bmim]	[COOH]	877,62	5626,4
[bmim]	[CH ₂ COO]	1151,3	3566,9
[bmim]	[CH ₃ COO]	-160,29	44,514
[bmim]	[P ₂]	623,96	-221,27
[hmim]	[PF ₆]	831,02	-453,09
[hmim]	[CH ₃]	3750,5	366,96
[hmim]	[CH ₂]	3750,5	366,96
[hmim]	[ACH]	-100,05	334,50
[hmim]	[CH ₂ =CH]	1319,3	2169,4
[hmim]	[OH]	15,050	33,156
[hmim]	[CH ₃ CO]	-194,24	4563,3
[hmim]	[CH ₃ COO]	-171,47	239,60
[hmim]	[P ₂]	578,69	-1,1507
[PF ₆]	[CH ₃]	569,20	-342,86
[PF ₆]	[CH ₂]	569,20	-342,86
[PF ₆]	[ACH]	-86,196	260,56
[PF ₆]	[CH ₂ =CH]	312,30	-629,80
[PF ₆]	[ACCH ₃]	21,129	0,0799
[PF ₆]	[OH]	82,111	1605,2
[PF ₆]	[COOH]	2159,7	-373,55
[PF ₆]	[CH ₂ COO]	3935,3	-5451,1
[PF ₆]	[CH ₃ CO]	-374,43	1617,2
[PF ₆]	[CH ₃ COO]	422,44	-382,65
[PF ₆]	[P ₂]	549,77	-9825,5

A Tabela 5.25 mostra os resultados da correlação para os 18 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.25 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 3.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
nonano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	4,84
nonano + tolueno + [bmim][PF ₆]	3	25	6,78
nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	5	25	8,38
undecano + benzeno + [bmim][PF ₆]	5	25	4,63
undecano + tolueno + [bmim][PF ₆]	4	25	4,90
undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	4	25	8,80
acetato de etila + 2-propanol + [bmim][PF ₆]	12	25	5,99
hexano + ácido propionico + [bmim][PF ₆]	4	25	5,02
hexano + propionato de vinila + [bmim][PF ₆]	5	25	9,64
heptano + benzeno + [hmim][PF ₆]	12	25	1,77
dodecano + benzeno + [hmim][PF ₆]	7	25	1,93
hexadecano + benzeno + [hmim][PF ₆]	5	25	1,07
acetato de etila + 2-propanol + [hmim][PF ₆]	11	25	1,21
1-hexeno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	6,00
1-hepteno + etanol + [hmim][PF ₆]	13	25	2,47
heptano + etanol + [hmim][PF ₆]	17	25	3,15
ciclohexano + 2-butanona + [hmim][PF ₆]	11	25	2,99
hexano + acetato de etila + [hmim][PF ₆]	13	25	2,22
Desvio Global (149 linhas de amarração)			4,57

Os resultados encontrados na parte 3 nos deram um desvio global de 4,57%. Os gráficos 5.49-5.50 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (hexadecano + benzeno + [hmim][PF₆] e hexano + acetato de etila + [hmim][PF₆]) em comparação com o UNIFAC.

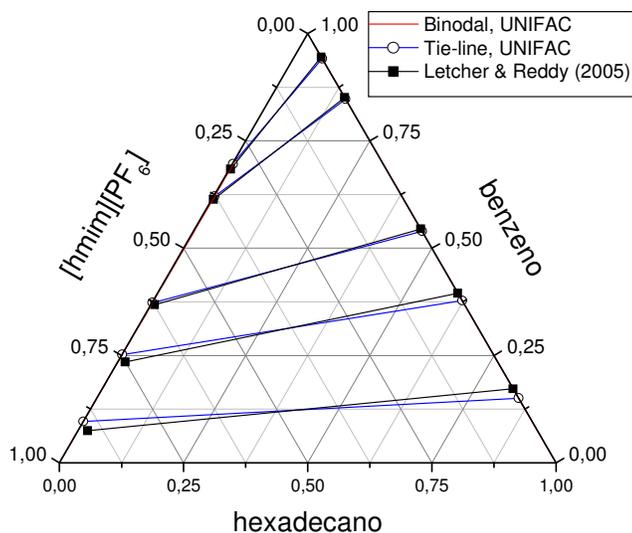


Figura 5.49 - ELL para o sistema hexadecano + benzeno + [hmim][PF₆] a 25°C.

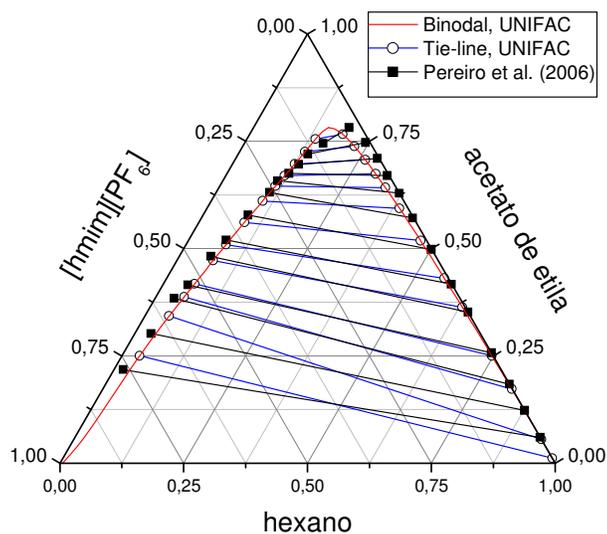


Figura 5.50 - ELL para o sistema hexano + acetato de etila + [hmim][PF₆] a 25°C.

A quarta etapa contém 26 sistemas contendo 10 LIs diferentes ([mmim][MeSO₄], [emim][MeSO₄], [bmim][MeSO₄], [emim][EtSO₄], [emim][OcSO₄], [h1mim][HSO₄], [emim][HSO₄], [bmim][HSO₄], [bmim][MDEGSO₄] e [omim][MDEGSO₄]). Os valores encontrados para os parâmetros da parte 4 estão mostrados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 4.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A_{ij}</i>	<i>A_{ji}</i>
[h1mim]	[HSO ₄]	4,8326	-327,80
[h1mim]	[CH ₃]	1189,4	5182,8
[h1mim]	[CH ₂]	1189,4	5182,8
[h1mim]	[CH ₃ COO]	476,99	110,58
[h1mim]	[OH]	462,71	-266,90
[h1mim]	[COOH]	1,7445	-2,9829
[mmim]	[MeSO ₄]	-1389,2	75,319
[mmim]	[CH ₃]	4341,3	-138,86
[mmim]	[CH ₂]	4341,3	-138,86
[mmim]	[ACH]	32,699	331,40
[mmim]	[ACCH ₃]	375,51	7568,8
[mmim]	[CH ₃ CO]	158,94	-74,999
[mmim]	[CH ₃ COO]	638,29	-171,84
[mmim]	[OH]	2921,9	603,09
[mmim]	[P2]	219,96	-386,54
[emim]	[HSO ₄]	-904,08	-1071,0
[emim]	[MeSO ₄]	-936,51	-1229,8
[emim]	[EtSO ₄]	-44,664	-1596,0
[emim]	[OcSO ₄]	-3064,8	-1578,5
[emim]	[CH ₃]	543,73	-915,29
[emim]	[CH ₂]	543,73	-915,29
[emim]	[C]	543,73	-915,29
[emim]	[ACH]	-2,8836	-235,85
[emim]	[ACCH ₃]	-386,90	1790,3
[emim]	[CH ₂ O]	7077,8	-668,91
[emim]	[CH ₃ COO]	143,19	9069,3
[emim]	[OH]	-68,286	-1,0269
[emim]	[COOH]	-196,21	-465,20
[emim]	[C ₄ H ₄ S]	9,3482	-1078,2
[bmim]	[HSO ₄]	271,20	-1212,3
[bmim]	[MeSO ₄]	-1451,3	-536,00
[bmim]	[MDEGSO ₄]	-4493,9	-1114,7
[bmim]	[CH ₃]	2093,4	-506,88
[bmim]	[CH ₂]	2093,4	-506,88
[bmim]	[ACH]	7,2230	-121,69
[bmim]	[ACCH ₃]	74,269	387,94
[bmim]	[CH ₂ =CH]	619,00	-1281,7
[bmim]	[CH ₂ COO]	21,637	-410,97
[bmim]	[CH ₃ COO]	21,637	-410,97
[bmim]	[OH]	204,50	-546,75

Tabela 5.26 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 4 (continuação).

<i>i</i>	<i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}
[bmim]	[COOH]	508,86	-1031,5
[omim]	[MDEGSO ₄]	-1962,8	-760,42
[omim]	[CH ₃]	705,04	4123,0
[omim]	[CH ₂]	705,04	4123,0
[omim]	[ACH]	851,03	-355,87
[HSO ₄]	[CH ₃]	198,56	-83,930
[HSO ₄]	[CH ₂]	198,56	-83,930
[HSO ₄]	[CH ₃ COO]	-51,956	358,51
[HSO ₄]	[OH]	851,11	-483,36
[HSO ₄]	[COOH]	-3,5825	-317,07
[MeSO ₄]	[CH ₃]	31,344	-119,47
[MeSO ₄]	[CH ₂]	31,344	-119,47
[MeSO ₄]	[C]	31,344	-119,47
[MeSO ₄]	[ACH]	-391,74	-242,95
[MeSO ₄]	[ACCH ₃]	5343,3	7644,9
[MeSO ₄]	[CH ₂ O]	245,23	1350,7
[MeSO ₄]	[CH ₃ CO]	829,70	-903,31
[MeSO ₄]	[CH ₃ COO]	67,090	4015,3
[MeSO ₄]	[OH]	243,58	-1573,8
[MeSO ₄]	[P2]	1176,6	-1242,9
[EtSO ₄]	[CH ₃]	377,30	-304,53
[EtSO ₄]	[CH ₂]	377,30	-304,53
[EtSO ₄]	[C]	377,30	-304,53
[EtSO ₄]	[ACH]	-8,4719	358,33
[EtSO ₄]	[ACCH ₃]	207,48	14065,
[EtSO ₄]	[CH ₂ O]	-87,520	31,994
[EtSO ₄]	[OH]	-236,87	-501,19
[EtSO ₄]	[C ₄ H ₄ S]	464,82	-141,46
[OcSO ₄]	[CH ₃]	1022,3	-136,28
[OcSO ₄]	[CH ₂]	1022,3	-136,28
[OcSO ₄]	[ACH]	-278,81	-558,38
[MDEGSO ₄]	[CH ₃]	7,4253	1199,1
[MDEGSO ₄]	[CH ₂]	7,4253	1199,1
[MDEGSO ₄]	[ACH]	-297,18	-1529,9
[MDEGSO ₄]	[CH ₂ =CH]	-280,14	-33,725
[MDEGSO ₄]	[CH ₂ COO]	149,38	2581,6
[MDEGSO ₄]	[COOH]	-888,14	-9,2464
[CH ₃]	[C ₄ H ₄ S]	453,12	-201,70
[CH ₂]	[C ₄ H ₄ S]	453,12	-201,70

Tabela 5.27 mostra os resultados da correlação para os 26 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.27 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 4.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
heptano + benzeno + [emim][OcSO ₄]	4	25	5,22
hexadecano + benzeno + [emim][OcSO ₄]	4	25	3,34
acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO ₄]	6	40	1,62
acetato de etila + ácido acético + [h1mim][HSO ₄]	8	40	1,26
acetato de etila + etanol + [emim][HSO ₄]	4	40	2,62
acetato de etila + ácido acético + [emim][HSO ₄]	6	40	1,23
acetato de etila + etanol + [bmim][HSO ₄]	5	40	1,68
acetato de etila + ácido acético + [bmim][HSO ₄]	5	40	1,55
acetato de etila + 2-propanol + [mmim][MeSO ₄]	11	25	6,52
2-butanona + etanol + [mmim][MeSO ₄]	7	25	3,43
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	40	1,05
heptano + tolueno + [emim][EtSO ₄]	21	75	1,47
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	40	0,70
heptano + tolueno + [mmim][MeSO ₄]	21	75	1,03
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	40	1,40
heptano + tolueno + [bmim][MeSO ₄]	13	75	1,11
ETBE + etanol + [emim][MeSO ₄]	10	25	1,31
TAAE + etanol + [emim][EtSO ₄]	11	25	0,62
heptano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	5,04
hexadecano + benzeno + [omim][MDEGSO ₄]	4	25	5,57
hexano + ácido propionico + [bmim][MDEGSO ₄]	4	25	2,65
hexano + propionato de vinila + [bmim][MDEGSO ₄]	5	25	2,67
hexano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	10	25	3,70
heptano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	9	25	4,10
dodecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	14	25	4,49
hexadecano + tiofeno + [emim][EtSO ₄]	12	25	3,94
Desvio Global (253 linhas de amarração)			2,81

Os resultados encontrados na parte 4 nos deram um desvio global de 2,81%. Os gráficos 5.51-5.52 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (heptano + tolueno + [bmim][MeSO₄] e acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO₄]) em comparação com o UNIFAC.

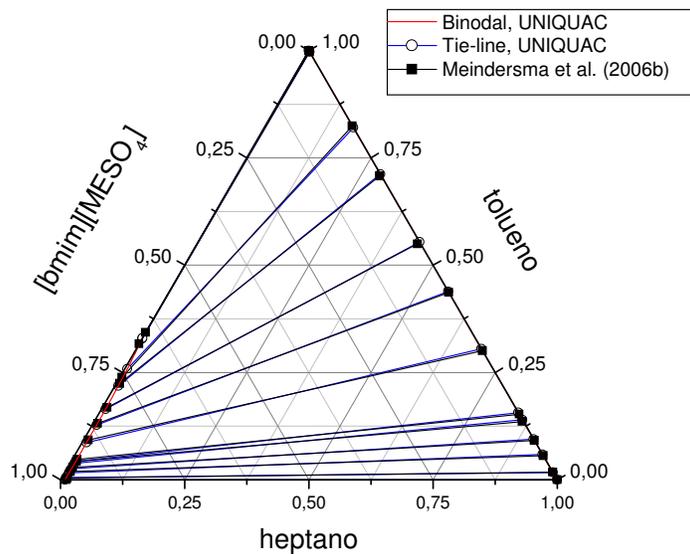


Figura 5.51 - ELL para o sistema heptano + tolueno + [bmim][MeSO₄] a 40°C.

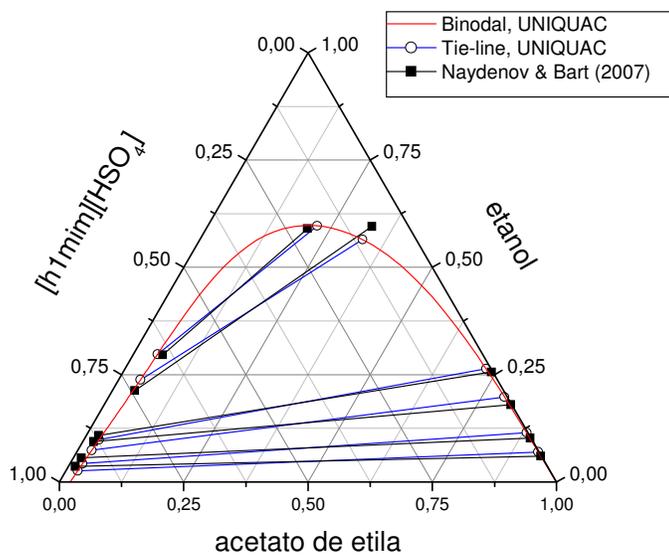


Figura 5.52 - ELL para o sistema acetato de etila + etanol + [h1mim][HSO₄] a 40°C.

A quinta e última etapa contém os 15 sistemas restantes contendo 5 LIs diferentes ([emim][NTf₂], [omim][NTf₂], [mmim][DMP], [emim][DEP] e [emim][TOS]). Os valores encontrados para os parâmetros da parte 5 estão mostrados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28 - Parâmetros de interação do UNIFAC - Parte 5.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A_{ij}</i>	<i>A_{ji}</i>
[mmim]	[DMP]	-2799,9	-15000,
[mmim]	[CH ₂]	-155,45	3753,9
[mmim]	[ACH]	214,95	-12942,
[emim]	[NTf ₂]	-87,941	-92,113
[emim]	[DEP]	52,080	-0,8138
[emim]	[TSO]	-3452,1	-8096,4
[emim]	[CH ₃]	-166,10	1175,0
[emim]	[CH ₂]	-166,10	1175,0
[emim]	[ACH]	-2,8836	-235,85
[emim]	[COOH]	2120,1	-8664,6
[emim]	[CH ₂ COO]	64,821	-618,27
[emim]	[CH ₂ =CH]	26,847	-13,005
[omim]	[NTf ₂]	69,756	2404,3
[omim]	[CH ₃]	256,64	-83,228
[omim]	[CH ₂]	256,64	-83,228
[omim]	[ACH]	42,886	1387,0
[omim]	[C ₄ H ₄ S]	1908,6	-300,19
[omim]	[ACCH ₃]	-95,707	-351,54
[NTf ₂]	[CH ₃]	179,47	6417,7
[NTf ₂]	[CH ₂]	179,47	6417,7
[NTf ₂]	[ACH]	-23,614	639,56
[NTf ₂]	[C ₄ H ₄ S]	284,41	394,34
[NTf ₂]	[ACCH ₃]	-14,188	1632,9
[DMP]	[CH ₂]	418,65	2351,0
[DMP]	[ACH]	4396,4	-2942,0
[DEP]	[CH ₂]	174,95	369,31
[DEP]	[ACH]	292,88	707,63
[TSO]	[CH ₃]	1564,6	5398,1
[TSO]	[CH ₂]	1564,6	5398,1
[TSO]	[COOH]	-14,516	-3907,1
[TSO]	[CH ₂ COO]	-674,95	295,54
[TSO]	[CH ₂ =CH]	-751,54	102,18
[CH ₃]	[C ₄ H ₄ S]	-175,86	222,07
[CH ₂]	[C ₄ H ₄ S]	-175,86	222,07
[ACH]	[C ₄ H ₄ S]	102,90	-148,25
[C ₄ H ₄ S]	[ACCH ₃]	-1,0434	2549,9

A Tabela 5.29 mostra os resultados da correlação para os 15 sistemas ternários, expressos como desvios entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 5.29 – Correlação de resultados do UNIFAC para o ELL - Parte 5.

Sistemas	Linhas de amarração	T (°C)	δx (%)
hexano + ácido propionico + [emim][TOS]	4	25	1,96
hexano + propionato de vinila + [emim][TOS]	5	25	2,96
dodecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	14	25	1,62
ciclohexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	2,65
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	25	0,19
hexano + benzeno+ [emim][NTf ₂]	9	40	0,35
hexano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	1,46
heptano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	1,73
hexadecano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	9	25	5,15
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	6	25	0,67
ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP]	8	40	0,48
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	8	25	0,56
ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]	6	40	0,48
2,2,4-trimetilpentano + tiofeno + [omim][NTf ₂]	11	25	4,49
tolueno + tiofeno + [omim][NTf ₂]	10	25	0,40
Desvio Global (128 linhas de amarração)			2,31

Os resultados encontrados na parte 5 nos deram um desvio global de 2,31%. Os gráficos 5.53-5.54 mostram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido experimental de três diferentes sistemas (dodecano + tiofeno + [omim][NTf₂], ciclohexano + benzeno + [mmim][DMP] e ciclohexano + benzeno + [emim][DEP]) em comparação com o UNIFAC.

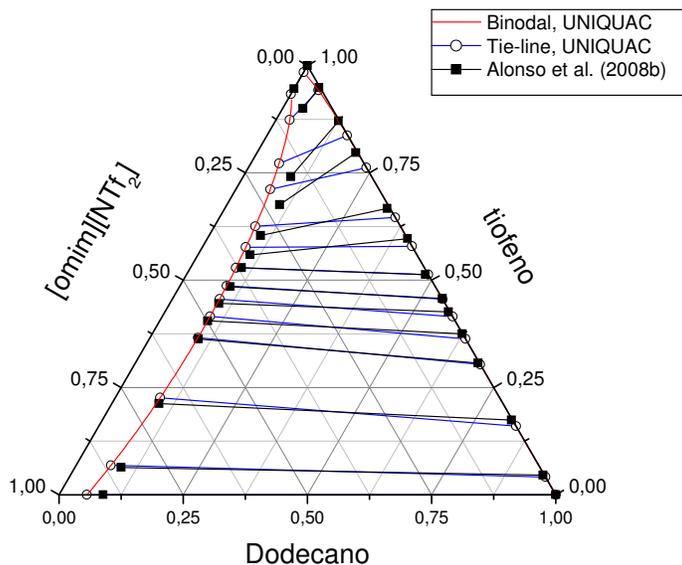


Figura 5.53 - ELL para o sistema dodecano + tiofeno + [omim][NTf₂] a 25°C.

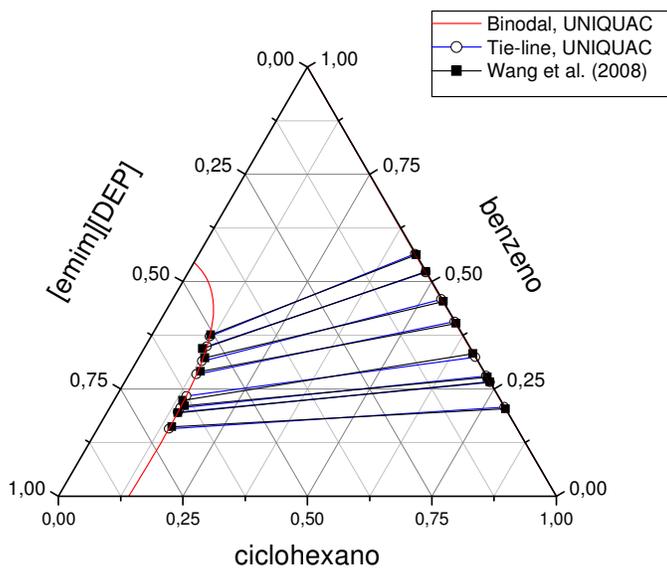


Figura 5.54- ELL para o sistema ciclohexano + benzeno + [emim][DEP] a 25°C.

Em resumo, os valores dos desvios para o UNIFAC foram:

Tabela 5.30 – Desvios do Modelo UNIFAC.

	Desvios (%)
Parte 1	1,55
Parte 2	3,72
Parte 3	4,57
Parte 4	2,81
Parte 5	2,31

Estes desvios são considerados muito bons apesar de serem maiores do que os encontrados usando o modelo UNIQUAC (1,88% e 1,93%).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi feito um estudo do melhor método a ser utilizado para otimizar moléculas como líquidos iônicos. Após o estudo foram otimizadas as estruturas geométricas de 28 líquidos iônicos, utilizando o software Gaussian 03 com a base DFT B3LYP/6-31++G(d), que demonstra executar bem a determinação da geometria molecular tridimensional.

Em seguida, foram determinados o volume e a área superficial para estes líquidos iônicos, utilizando o método PCM implementado no software GAMESS.

Com estes resultados, foi possível utilizar o modelo UNIQUAC para correlacionar dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo líquidos iônicos, uma vez que este modelo necessita apenas o valor do volume e da área superficial dos LIs. O resultado da primeira parte do trabalho nos forneceu um excelente resultado com um desvio de 1,88% e a segunda parte 1,93%.

Foi realizada a determinação de novos grupos funcionais UNIFAC, através da partição das moléculas de líquidos iônicos. A proposta de novos grupos funcionais permitiu a implementação do modelo UNIFAC-LLE. Os resultados encontrados para o UNIFAC foram 1,55%, 3,91%, 4,57%, 2,85% e 2,31% para cada uma das cinco etapas nas quais foi dividido o estudo.

Apesar dos desvios globais para o modelo UNIFAC serem maiores do que os encontrados para o modelo UNIQUAC, isso não descredencia a utilização do

UNIFAC para prever parâmetros em sistemas envolvendo líquidos iônicos. Pelo fato do modelo UNIFAC ser um método de contribuição de grupo era de se esperar que fosse menos preciso do que o UNQUAC, que é um modelo molecular.

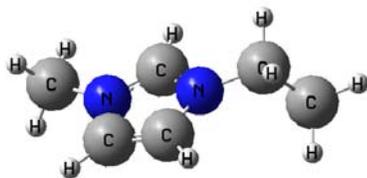
O uso de contribuição de grupo para líquido iônico foi usado pela primeira neste trabalho e a grande vantagem é que os parâmetros para as interações entre grupos podem ser usados em outras misturas não usadas na determinação dos mesmos.

Proposta para trabalhos futuros

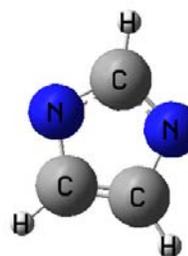
Outra abordagem que poderia ser usada como forma de comparação é admitir o imidazólio como um grupo, ao invés de [emim], [bmim], etc, como foi usado. Neste caso, para formar um determinado cátion teríamos a soma do grupo imidazólio e dos grupos alquila. Por exemplo, para o [emim], sabe-se que os seus valores de r e q são:

Tabela 6.1 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) do cátion [emim].

Líquido Iônico	Volume (Å^3)	Área (Å^2)	R_k (Å)	Q_k (Å)
[emim]	119,5481	153,0063	4,7465	3,686



[emim]



imidazólio

O imidazólio é o valor do [emim] menos 2[CH₃] e 1[CH₂]. Utilizando os valores de CH₃ e CH₂ de Magnussen *et al.* (1964), temos, portanto, $r = 4,7465 - 2 \times 0,9011 - 0,6744 \Rightarrow r = 2,2699$ e $q = 3,686 - 2 \times 0,848 - 0,540 \Rightarrow q = 1,450$.

Tabela 6.2 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos subgrupos.

Sub grupo	R_k (Å)	Q_k (Å)
CH ₃	0,9011	0,848
CH ₂	0,6744	0,540
OH	1,0000	1,200

Assim, teríamos novos valores para os cátions e os anions, como mostrado na Tabela 6.3. Pode-se observar que por esta metodologia, em comparação com a metodologia utilizada neste trabalho, haverá uma redução no número de parâmetros de interação a serem estimados pelo modelo UNIFAC.

Tabela 6.3 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos grupos dos líquidos iônicos.

Líquidos Iônicos		Grupos	R_k (Å)	Q_k (Å)
Cátion	imidazólio		2,2699	1,450
	[emim]	Imidazólio + 2[CH ₃] + [CH ₂]	4,7465	3,686
	[mmim]	Imidazólio + 2[CH ₃]	4,0721	3,146
	[bmim]	Imidazólio + 2[CH ₃] + 3[CH ₂]	6,0953	4,766
	[hmim]	Imidazólio + 2[CH ₃] + 5[CH ₂]	7,4441	5,846
	[h1mim]	Imidazólio + [CH ₃]	3,1710	2,298
	[omim]	Imidazólio + 2[CH ₃] + 7[CH ₂]	8,7929	6,926
	[C2OHmim]	Imidazólio + [CH ₃] + 2[CH ₂] + [OH]	5,5198	4,578
	[C2OHdmim]	Imidazólio + 2[CH ₃] + 2[CH ₂] + [OH]	6,4209	5,426
	[mebupy]	[mebupy][BF ₄] – [BF ₄]	6,6666	5,058
Anion	[BF ₄]	[emim][BF ₄] – [emim]	1,7671	1,471
	[Cl]	[omim][Cl] – [omim]	0,8236	0,772
	[TfO]	[emim][TfO] – [emim]	2,8729	2,389
	[PF ₆]	[bmim][PF ₆] – [bmim]	2,3653	2,042
	[HSO ₄]	[emim][HSO ₄] – [emim]	2,1685	1,815
	[MeSO ₄]	[mmim][MeSO ₄] – [mmim]	2,8313	2,355
	[EtSO ₄]	[emim][EtSO ₄] – [emim]	3,6463	2,940
	[OcSO ₄]	[emim][OcSO ₄] – [emim]	7,6397	6,106
	[MDEGSO ₄]	[bmim][MDEGSO ₄] – [bmim]	6,1413	4,970
	[TOS]	[emim][TOS] – [emim]	5,3855	4,067
	[NTf ₂]	[emim][NTf ₂] – [emim]	5,3602	4,372
	[DMP]	[mmim][DMP] – [mmim]	3,6744	2,990
	[DEP]	[emim][DEP] – [emim]	4,9235	4,295

Naydenov & Bart (2007) encontraram parâmetros de área e volume para os cátions h1mim, emim e bmim. Eles calcularam r e q a partir das fórmulas:

$$r_i = 0,029281 V_M \quad (6.1)$$

$$q_i = \frac{(z-2)r_i}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (6.2)$$

Tabela 6.4 – Parâmetros de Volume Molecular (R_k) e Área Superficial (Q_k) dos cátions (Naydenov & Bart, 2007).

Cátions	R_k (Å)	Q_k (Å)
[h1mim]	3,555	2,844
[bmim]	4,460	3,568
[emim]	5,148	4,334

Foi feita a otimização do imidazólio isolado e foi encontrado o valor de $r = 2,6054$ e $q = 2,286$.

Com estes parâmetros estruturais de grupo, é possível aplicar o modelo UNIFAC à predição do ELL nos sistemas já estudados. Os resultados de Naydenov & Bart (2007) diferem dos valores encontrados neste trabalho devido a forma como foram encontrados.

Neste trabalho, as moléculas não foram consideradas como esferas rígidas. Levaram-se em consideração as nuvens eletrônicas (mecânica quântica) o que torna nossos valores mais precisos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances, *AIChE J.*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ALLINGER, N.L., Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms, *Journal Amer. Chem. Soc.*, v. 99 (25), p. 8127- 8134, 1977.
- ALLINGER, N.L., YUH, Y.H., LII, J.-H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 111, p. 8551-8566, 1989.
- ALLINGER, N. L., JEREMIC, D., DOSEN-MICOVIC, L., Treatment of electrostatic effects within the molecular-mechanics method. 1. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 105(7), p. 1716-1722, 1983.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. Phase behavior of 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length, *AIChE J.*, v. 53, p. 3108-3115, 2007.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C7, C12, and C16) using the ionic liquid [C8mim][BF₄], *J. Chem. Thermodyn.*, v. 40, p. 966-972, 2008a.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. (Liquid + liquid) equilibria of [C8mim][NTf₂] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons, *J. Chem. Thermodyn.*, v. 40, p. 265-270, 2008b.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. Phase behaviour of 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethyl sulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length, *Fluid Phase Equilib.*, v. 263, p. 176-181, 2008c.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid, *Fluid Phase Equilibria*, v. 270, p. 97-102, 2008d.
- ALONSO, L., ARCE, A., FRANCISCO, M., SOTO, A. Liquid-liquid equilibria for [C₈mim][NTf₂] + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, p. 1750-1755, 2008e.
- ARCE, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. Experimental determination of liquid-liquid equilibrium using ionic liquids: tert-amyl ethyl ether plus ethanol plus 1-octyl-3-methylimidazolium chloride system at 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 49(3), p. 514-517, 2004a.

Referências Bibliográficas

- ARCE, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. tert-Amyl ethyl Ether Separation from its Mixtures with Etanol using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-liquid Equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 43, p. 8323-8327, 2004b.
- ARCE, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. Purification of ethyl tert-butyl ether from its mixtures with etanol by using on ionic liquid, *Chem. Eng. J.*, v. 115, p. 219-223, 2006a.
- ARCE, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. Effect of anion fluorination in 1-ethyl-3-methylimidazolium as solvent for the liquid extration of etanol from ethyl tret-butyl ether, *Fluid Phase Equilib.*, v. 242, p. 164-168, 2006b.
- ARCE, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. A comparative study on solvents for separation of tert-amyl ethyl ether and ethanol mixtures. New experimental data for 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethyl sulfete ionic liquid, *Chemical Eng. Science*, v. 61, p. 6929-6935, 2006c.
- ARCE, A., POBUDKOWSKA, A., RODRIGUEZ, O. e SOTO, A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature, *Chem. Eng. Journal*, v. 133, p. 213-218, 2007a.
- ARCE, A., EARLE, M.J., RODRIGUEZA, H. e SDDON, R. Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide, *Geen Chemistry*, v. 9, p. 70-74, 2007b.
- ARMSTRONG, D. W., HE, L., LIU, Y.S., Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, v. 71, n.17, p. 3873-3876, 1999.
- AZNAR, M., Termodinâmica do Equilíbrio de Fase. Apostila didática utilizada no curso de Termodinâmica, no mestrado em Engenharia Química, 1º semestre de 2003.
- AZNAR, M., STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S. G., Liquid-liquid equilibria: a comparison between original and modified UNIFAC, *Latin American Applied Research*, v. 28, p. 135-138, 1998.
- AZNAR, M. Correlation of (liquid + liquid) equilibrium of systems including ionic liquids, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.24, p. 143-149, 2007.
- BADER, R.F.W., CARROLL, M.T., CHEESEMAN, J.R., CHANG, C. Properties of atoms in molecules: atomic volumes, *Journal Am. Chem. Soc.*, v. 109, p. 7968-7979, 1987.
- BANERJEE, T., SINGH, M. K., SAHOO, R. K., KHANNA, A. Volume, surface and UNIQUAC interation parameters for imidazolium based ionic liquids via Polarizable Continuum Model, *Fluid Phase Equilib.* v. 234, p. 64-76, 2005.

Referências Bibliográficas

- BAUDEQUIN, C., BAUDOUX, J., LEVILLAIN, J., CAHARDA, D., GAUMONT, A., PLAQUEVENT, J., Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges, *Tetrahedron Asy.*, v. 14, p. 3081-3093, 2003.
- BRAGG, W.L., X-Rays and Crystal Structure. *Phil. Mag.*, v. 40, p. 169-189, 1920.
- BECKE, A. D., A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, v. 98 (2), p. 1372-1377, 1993a.
- BECKE, A.D. Density-Functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, v. 98(7), p. 5648-5652, 1993b.
- BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* v. 68, p. 441-451, 1964.
- BONDI, A., Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, New York: Wiley, 1968.
- BORGES, E. D. Introdução à química computacional. Apostila de treinamento – CENAPAD/SP, abril de 2003.
- BRENNECKE, J.F., MAGINN, E.J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing *AIChE Journal*, v. 47, p. 2384–2389, 2001.
- BRELVI, S.W., Simple correlations for UNIQUAC structure parameters. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 367–370, 1982.
- BUNGE, A. V. Introdução à química quântica. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 1977.
- CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC). Vista Version 2.0. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, <<http://www.ccdc.cam.ac.uk>>, 1995.
- CONNOLLY, M.L. Analytical Molecular-Surface Calculation, *Journal of Applied Crystallography*, v. 16 (Oct), p. 548-558, 1983.
- CONNOLLY, M. L. Molecular Surface: a Review, (1996). Disponível em: <<http://www.netsci.org/Science/Compchem/feature14.html>>. Acesso em: 30 junho 2009.
- CUSTÓDIO, R., MORGON, N. H. Tópicos de química quântica. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq_4/tdqq_4.htm>, acesso em 05/2008.
- CURRIER, R. P., O'CONNELL, J. P. An analysis of the solution of groups method for component activity coefficients, *Fluid Phase Equil.*, v. 33, p. 245-265, 1987.
- DAVIS, L.P., GUIDRY, R.M., WILLIAMS, J.R., DEWAR, M.J.S., RZEPA, H.S., MNDO calculations for compounds containing aluminum and boron. *J. Comp. Chemistry*, v. 2(4), p. 433-445, 1981.
- DEENADAYALU, N., NGCONGO, K.C., LETCHER, T.M., RAMJUGERNATH, D. Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures (na ionic liquid + benzene +

Referências Bibliográficas

- heptane or hexadecane) at T=298.2 K and Atmospheric Pressure, *Journal Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 988-991, 2006.
- DEWAR, M.J.S., ZOEBISCH, E.G., HEALY, E.F., STEWART, J.J.P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 107 (13), p. 3902–3909, 1985.
- DEWAR, M. J. S., MCKEE, M. L., Ground states of molecules. 41. MNDO results for molecules containing boron. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99(16), p. 5231-5241, 1977.
- DIAS, J. J. C. T. Química Quântica: Fundamentos e Métodos. Lisboa-Pt: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
- DOMA'NSKA, U., MAZUROWSKA, L., Solubility of 1,3-dialkylimidazolium chloride or hexafluorophosphate or methylsulfonate in organic solvents: effect of the anions on solubility. *Fluid Phase Equilib.*, v. 221, p. 73–82, 2004.
- DUPONT, J., SOUZA, R. F., SUAREZ, P. A. Z., Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 102 (10), p. 3667-3692, 2002.
- DERR, E.L., DEAL, C.H. Analytical solution of groups: correlation of activity coefficients through structural group parameters, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* v. 32, p. 44-51, 1969.
- EARLE, M. J., MCCORMAC, P. B., SEDDON, K. R., Regioselective alkylation in ionic liquids. *Chem. Commun.*, p. 2245-2246, 1998.
- ENDRES, F., EL ALBEDIN, S. Z. Electrodeposition of stable and narrowly dispersed germanium nanoclusters from an ionic liquid. *Chem. Commun.*, p. 892-893, 2002.
- FORD, W. T., HAURI, R. J., HART, D. J., Syntheses and properties of molten tetraalkylammonium tetraalkylborides. *J. Org. Chem.*, v. 38 (22), p. 3916-3918, 1973.
- FORESMAN, J. B., FRISCH, Æ., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2 ed., Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1996.
- FREDENSLUND, Aa., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal solutions, *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- FREDENSLUND, Aa., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. Vapour-liquid equilibria using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.
- FREDENSLUND, Aa., SØRENSEN, J. M. Group contribution estimation methods, In: Models for thermodynamic and phase equilibria calculations, S.I. Sandler (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p. 287-361, 1993.

- GAMESS, Software do Group GORDON. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Versão 7.1 (2007), <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>
- GAUSSIAN, (Revision D.1), FRISCH, M. J. TRUCKS, G. W. SCHLEGEL, H. B. SCUSERIA, G. E. ROBB, M. A. CHEESEMAN, J. R. ZAKRZEWSKI, V. G. MONTGOMERY, J. A. STRATMANN, R. E. BURANT, J. C. DAPPRICH, S. MILLAM, J. M. DANIELS, A. D. KUDIN, K. N. STRAIN, M. C. FARKAS, O. TOMASI, J. BARONE, V. COSSI, M. CAMMI, R. MENNUCCI, B. POMELLI, C. ADAMO, C. CLIFFORD, S. OCHTERKI, J. PETERSSON, G.A. AYALA, P. Y. CUI, Q. MOROKUMA, K. MALICK, D. K. RABUCK, A. D. RAGHAVACHARI, K. FORESMAN, J. B. CIOSLOWSKI, J. ORTIZ, J. V. STEFANOV, B. B. LIU, G. LIASHENKO, A. PISKORZ, P. KOMAROMI, I. GOMPERS, R. MARIN, R. L. FOX, D. J. KEITH, T. AL-LAHAM, M. A. PENG, C. Y. NANAYAKKARA, A. GONZALES, C. CHALLACOMBE, M. GILL, P. M. W. JOHNSON, B. G. CHEN, W. WONG, M. W. ANDES, J. L. HEAD-GORDON, M. REPLOGLE E. S. AND POPLE, J. A. *Gaussian, Inc. Pittsburg PA. 2005.*
- GMEHLING, J. From UNIFAC to modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB, *Fluid Phase Equil.*, v. 107, p. 1-29, 1995.
- GMEHLING, J., LI, SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 178-193, 1993.
- GRANT, G. H., RICHARDS, W. G. Computational Chemistry, Oxford Chemistry Primes, New York, 1998.
- GUGGENHEIM, E. *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford (1952).
- HAILE, J. M., LEE, L. L. Group contribution methods for molecular mixtures. III. Solution of groups tested via computer simulation, *Fluid Phase Equil.*, v. 44, p. 175-194, 1988.
- HANSEN, H. K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., SCHILER, M. e GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 2355-2358, 1991.
- HEHRE, W. J., RADOM, L., SCHLEYER, P. V. R., POPLE, J. A. *Ab initio* molecular orbital theory. New York, J. Wiley, 1986.
- HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J., RIOS, A. P., GOMEZ, D., RUBIO, M., TOMAS-ALONSO, F., VILLORA, G. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane + an organic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilib.*, v. 263, p. 190-198, 2008.
- HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864, 1964.

Referências Bibliográficas

- HU, X., YU, J., LIU, H. Liquid-liquid equilibria of the system 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate or 1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate + water + 1-butanol at 293,15K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 691-695, 2006.
- HUSSEY, C. L., Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry. *Pure Appl. Chem.*, v. 60(12), p. 1763-1772, 1988.
- JAIN, N., KUMAR, A., CHAUHAN, S., CHAUHAN, S.M.S., Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, v. 61, p. 1015-1060, 2005.
- JIMÉNEZ, A. E., BERMÚDEZ, M. D., CARRIÓN, F. J., MARTÍNEZ-NICOLÁS, G., Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *WEAR*, v. 261, p. 347-359, 2006.
- JORK, C., SEILER, M., BESTE, Y. A., ARTL, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems, *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 852-857, 2004.
- KEHIAIAN, H. V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review, *Fluid Phase Equil.*, v. 13, p. 243-252, 1983.
- KIKIC, I., ALESSI, P., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, Aa. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 58, p. 253-258, 1980.
- KIRKWOOD, J. G., Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *Chem. Phys.*, v. 7, p. 351-361, 1934.
- KOCH, W., HOLTHAUSEN, M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- KOTZ, J. C., TREICHEL JR., P. M. Química Geral e Reações Químicas (tradução técnica da 5ª. ed. Norte Americana por Flávio Maron Virchi). São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- LANGMUIR, I. The distribution and Orientation of molecules, 3ªed., Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., New York, 1925.
- LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, Aa. A modified UNIFAC Group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 2274-2286, 1987.
- LEE, L. L., HAILE, J. M. Group contribution for molecular mixtures. I. Interaction site models, *Fluid Phase Equil.*, v. 43, p. 231-261, 1988.

Referências Bibliográficas

- LEE, C., YANG, W., PARR, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785-789, 1988.
- LEE, J. J., MO, Y., SCHERSON, D. A., MILLER, B., WHEELER, K. A. Electrochemical QCM Studies of Aluminum Deposition and Alloy Formation on Au(111) in Ambient Temperature Molten Salts/Benzene Mixtures. *J. Electrochem. Soc.*, v. 148(12), p. C799-C802. 2001.
- LETCHER, T. M., DEENADAYALU, N., SOKO, B., RAMJUGERNATH, D., NAICKER, P. K. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + and an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar, *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 904-907, 2003.
- LETCHER, T. M., DEENADAYALU, N. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + Benzene + an Alkane at 298.2 K and 1 atm, *J. Chem. Thermodyn.*, v. 35, p. 67-76, 2003.
- LETCHER, T. M., REDDY, P. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Etanol + an Alkene at 298.2 K, *Fluid Phase Equil.*, v. 219, p. 107-112, 2004.
- LETCHER, T. M., REDDY, P. Ternary (liquid-liquid) Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Benzene + an Alkane at 298.2 K and p=0.1 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 37, p. 415-421, 2005.
- LEVINE, Ira N. Physical Chemistry, 2^a ed., New York, 1983.
- LIPSZTAJN, M., OSTERYOUNG, R.A. Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids, *J. Electrochem. Soc.*, v.130(9), p.1968-1969, 1983.
- LII, J.-H., ALLINGER, N.L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 111, p. 8566, 1989a.
- LII, J.-H., ALLINGER, N.L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 3. The Van der Waals' Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 111, p.8576, 1989b.
- LOWER, J. P. Quantum Chemistry, student edition, 1978.
- MACEDO, E. A., WEIDLICH, U., GMEHLING, J. e RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3., *IEC Process Des. Dev.*, v.22, p. 676-678, 1983.
- MADURO, R. M., AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic, *Fluid Phase Equilib.*, v. 265, p. 129-138, 2008.

Referências Bibliográficas

- MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, Aa. UNIFAC Parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, p. 331-339, 1981.
- MARCUS, Y. Ion Properties, Dekker, New York, 1997.
- MASSOBRIO, C., HAILE, J. M., LEE, L. L. Group contribution methods for molecular mixtures. II. Computer simulation results, *Fluid Phase Equil.*, v. 44, p. 145-173, 1988.
- MEINDERSMA, G. W., PODT, A., HAAN, A. B. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an aromatic + an aliphatic hydrocarbon + 4-methyl-n-butylpyridinium tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 1814-1819, 2006a.
- MEINDERSMA, G. W., PODT, A., HAAN, A. B. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of Toluene + n-Heptane + an Ionic Liquid, *Fluid Phase Equil.*, v. 247, p. 158-168, 2006b.
- MERCK.<http://www.ionicliquids-merck.de/servlet/PB/show/1462150/IL-Brosch%Fcre_Merck_08.2005.pdf>. Disponível em agosto de 2008a.
- MERCK<http://ildb.merck.de/ionicliquids/ASP/IonicLiquidsRead_SearchQueryBuilder.asp>. Disponível em setembro de 2008b.
- MIERTUS, S., SROCCO, E., TOMASI, J., Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.*, v. 55 (1), p. 117-129, 1981.
- MIERTUS, S., TOMASI, J., Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chem. Phys.*, v. 65 (2), p. 239-245, 1982.
- MUELLER, M., Fundamentals of Quantum Chemistry – Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations, New York, 2001.
- NAYDENOV, D., BART, H., Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 2375-2381, 2007.
- NELDER, J. A., MEAD, R. A Simplex method for function minimization, *Computer J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.
- NIESEN, V. G., YESAVAGE, V. F. Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data, *Fluid Phase Equil.*, v. 50, p. 249-266, 1989.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H., MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 182, p. 419-437, 2002.
- ONSAGER, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 58, p. 1486-1493, 1936.

Referências Bibliográficas

- PARSHALL, G. W. Catalysis in molten salt media. *J Am. Chem. Soc.*, v. 94 (25), p. 8716-8719, 1972.
- PANDEY, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Anal. Chim. Acta*, v. 556, p. 38-45, 2006.
- PEREIRO, A. B., TOJO, E., RODRIGUEZ, A., CANOSA, J., TOJO, J. HmimPF₆ ionic liquid that separates the azeotropic mixture ethanol + heptane, *Green Chemistry*, v. 8, p. 307-310, 2006.
- PEREIRO, A.B., CANOSA, J., RODRIGUEZ, A. Liquid-liquid equilibria of 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates, *Fluid Phase Equil.*, v. 254, p. 150-157, 2007.
- PEREIRO, A. B., RODRIGUEZ, A. Ternary (liquid + liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T=298,15K, *J. Chem. Thermody.* v. 39, p. 1608-1613, 2007.
- PEREIRO, A. B., RODRIGUEZ, A. Phase equilibria of the azeotropic mixture hexane + ethyl acetate with ionic liquids at 298,15K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 1306-1366, 2008a.
- PEREIRO, A. B., RODRIGUEZ, A. Measurement and correlation of (liquid + liquid) equilibrium of the azeotrope (cyclohexane + 2-butanone) with different ionic liquids at T= 298,15K, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 40, p. 1282-1289, 2008b.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5ª edição, 2001.
- POMELLI, C.S., TOMASI, J. DefPol: New Procedure to Build Molecular Surfaces and Its Use in Continuum Solvation Methods. *J. Comp. Chem.*, v. 19, p. 1758-1776, 1998.
- POPLE, J. A., BEVERIDGE, D. L. Approximate molecular orbital theory. New York, McGraw-Hill, 1970.
- PRADO, A. G. S. Green chemistry, the chemical challenges of the new millennium [Química verde, os desafios da química do novo milênio]. *Quím. Nova*, v. 26(5), p. 738, 2003.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- REDLICH, O., KISTER, A.T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v. 40(2), p. 345-348, 1948.
- RENNER, R., Ionic liquids: An industrial cleanup solution. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35 (19), p. 410A-413A, 2001.

Referências Bibliográficas

- RENON, H, PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.
- RICHARDS, F.M., Areas, Volumes, Packing, and Protein Structure. *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, v. 6, p. 151-176, 1977.
- ROBLES-VÁSQUEZ, P. A. R., AZNAR, M., SEQUELA, T. A. G. Prediction by ASOG Method of liquid-liquid equilibrium for Binary and Ternary Systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, QI-015, CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA - XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA, CUSCO – Perú, p. 484, 2008.
- ROWLAND, R.S., TAYLOR, R., Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii, *J. Phys. Chem.*, v. 100(18), p. 7384-7391, 1996.
- SAHANDZHIEVA, K., TUMA, D., SILKE, B. KAMPS, A. P., MAURER, G. Liquid-liquid equilibrium in mixtures of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and an alkanol, *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 1516-1525, 2006.
- SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics, 2nd ed., John Wiley & Sons., 1989.
- SANDLER, S. I. Models for thermodynamics and phase equilibria calculations, New York: M. Dekker, 1994.
- SANTIAGO, R. S., AZNAR, M., SANTOS, G. R. UNIQUAC correlation of liquid-liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT-PCM approach *Fluid Phase Equilibria*, v.278, p. 54-61, 2009.
- SANTOS, G. R. UNIFAC-Campinas: um novo modelo UNIFAC para predição do equilíbrio líquido-líquido. Campinas: FEQ, UNICAMP, 2005. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- SANTOS, G. R. Comunicação Pessoal, 2006.
- SEDDON, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 68, p. 351-356, 1997.
- SHELDON, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, p. 2399-2407, 2001.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 5ª ed., Livros Técnicos e Científicos editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- SOUZA, H. F., OKAMOTO, S. Introdução à química computacional, apostila de treinamento. CENAPAD/SP, Campinas-SP, 2000.
- SØRENSEN, J.M., ARLT, W., Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema, 1979.

Referências Bibliográficas

- SØRENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction – part II. *Fluid Phase Equilibria*, v.3, p. 47-82, 1979.
- STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas não eletrolíticos, D. Sc. Thesis, Campinas: FEQ/UNICAMP, 1997.
- STRAGEVITCH L., d'AVILA S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data, *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 14, p. 41-52, 1997.
- SUTTON, L.E. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, The Chemical Society, London, 1958.
- STEWART, J.J.P. *J. Comp. Aided Mol. Design* 4: 1., 1990.
- TIEGS, D., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. e FRENDESLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution, 4., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 159, 1987.
- TOMASI, J., PERSICO, M., Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chem. Rev.*, v. 94 (7), p. 2027-2094, 1994.
- TREYBAL, R. E., Liquid Extraction, 2^a ed., New York: McGraw-Hill, 1963.
- WALDEN, P. *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 1800, 1914.
- WANG, R., WANG, J. MENG, H., LI, C., WANG, Z. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate, *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 1159-1162, 2008.
- WASSERSCHIED P., WELTON T. Ionic Liquids in Synthesis / Eds. Wiley-VCH, Weinheim. 2002.
- WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, v. 99, p. 2071-2083, 1999.
- WILKES. J. S., ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 965-967, 1992.
- WILSON, G. M., DEAL, C. H. Activity coefficients and molecular structure, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, v.1, p. 20-3, 1962.
- WOHL, K., Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, v. 42, p. 215–249. 1946.
- WOHL, K., Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems, *Chem. Eng. Prog.*, v. 49, p. 218–219, 1953.

Referências Bibliográficas

- WONG, M. W., WIBERG, K. B., FRISH, M. J., Hartree–Fock second derivatives and electric field properties in a solvent reaction field: Theory and application. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p.8991-8998, 1991.
- WU, H. S., SANDLER, S. I. Use of *ab initio* Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 1. Theory and the basis for group identifications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p. 881-889, 1991a.
- WU, H. S., SANDLER, S. I. Use of *ab initio* Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 2. Test of new groups in UNIFAC, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p. 889-897, 1991b.
- ZHAO, H., MALHOTRA, S. V. Alkenes and Ionic Liquids in Asymmetric Synthesis, *Aldrichimica Acta*, v. 35, p. 75-83, 2002.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Características dos Lis.

CAS No.	Lis	Fórmula	Peso Molecular	Tb (°C)	Temp. decomp (> °C)*	Densidade (g/cm ³ a 20°C)	Viscosidade (mm ² /s a 20°C)
143314-16-3	[emim][BF ₄]	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	197,97	14**	280	1,294 (25°C)*	113,20
174501-65-6	[bmim][BF ₄]	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂	226,02	< -50**	300	1,21*	120,0
244193-50-8	[hmim][BF ₄]	C ₁₀ H ₁₉ BF ₄ N ₂	254,08	< -50**	290	1,149*	194,80
244193-52-0	[omim][BF ₄]	C ₁₂ H ₂₃ BF ₄ N ₂	282,13	-76**	290	1,12*	421,95
-	[C ₂ OHmim][BF ₄]	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂ O	213,97	-	298	1,33	-
-	[C ₂ OHdmim][BF ₄]	C ₇ H ₁₄ BF ₄ N ₂ O	228,98	-	298	1,36	-
343952-33-0	[mebupy][BF ₄]	C ₁₀ H ₁₆ BF ₄ N	237,05	-65**	-	1,20	-
145022-44-2	[emim][TfO]	C ₇ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃ S	260,23	-12**	350*	1,387(25°C)*	-
174899-66-2	[bmim][TfO]	C ₉ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₃ S	288,29	17**	300	1,292*	88,60
174501-64-5	[bmim][PF ₆]	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P	284,18	12**	-	1,38*	-
304680-35-1	[hmim][PF ₆]	C ₁₀ H ₁₉ F ₆ N ₂ P	312,24	-68**	300	1,30	547,70
304680-36-2	[omim][PF ₆]	C ₁₂ H ₂₃ F ₆ N ₂ P	340,29	-	-	1,23	-
681281-87-8	[h1mim][HSO ₄]	C ₄ H ₆ N ₂ · H ₂ SO ₄	180,18	-	280	1,45(80°C)	-
412009-61-1	[emim][HSO ₄]	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	208,24	-	-	1,38 ⁺	-
262297-13-2	[bmim][HSO ₄]	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	236,29	38**	284	1,24(80°C)	-
97345-90-9	[mmim][MeSO ₄]	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	208,24	-	-	1,33*	-
516474-01-4	[emim][MeSO ₄]	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222,26	-	-	1,32	-
401788-98-5	[bmim][MeSO ₄]	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	250,32	-	-	1,21*	-
342573-75-5	[emim][EtSO ₄]	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	236,29	<-50	200	1,28	72,94
-	[emim][OcSO ₄]	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	320,45	11 ⁺	165	1,095 ⁺	-
-	[bmim][MDEGSO ₄]	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₆ S	338,43	-	-	1,19	-
-	[omim][MDEGSO ₄]	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	394,47	-	-	-	-
64697-40-1	[omim][Cl]	C ₁₂ H ₂₃ ClN ₂	230,78	-55**	190	1,01*	-
328090-25-1	[emim][TOS]	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	282,36	56**	-	1,231*	-
174899-82-2	[emim][NTf ₂]	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	391,31	-15**	280	1,53	26,13
178631-04-4	[omim][NTf ₂]	C ₁₄ H ₂₃ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	475,47	< -50	280	1,33	90,80
654058-04-5	[mmim][DMP]	C ₇ H ₁₅ N ₂ O ₄ P	222,18	< -65**	-	1,28	391,1mPa/s
848641-69-0	[emim][DEP]	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₄ P	264,26	19-20**	-	1,16	553,7mPa/s

* Dados obtidos de MERCK (2008b), de Solvent Innovation (2008) e Sigma Aldrich (2008)

**http://www.solvent-innovation.com/index_anion.htm

*www.sigmaaldrich.com

Apêndice A

APÊNDICE B

Tabela B.1 – Coordenadas cartesianas das estruturas dos 28 (vinte e oito) líquidos iônicos otimizados pelo método DFT B3LYP/6-31++G(d).

[emim][BF ₄]			
Elemento	x	y	z
N 7,0	-0,3392836752	-0,6504051244	0,4529398763
C 6,0	-0,2170733367	-1,7721163467	1,2546037778
C 6,0	0,5667046145	0,2527287941	0,8398952406
C 6,0	0,793570732	-1,5221862424	2,1362001636
H 1,0	-0,8589982511	-2,6316997931	1,1386809525
H 1,0	0,6615185879	1,247737804	0,4195752529
H 1,0	1,2033720499	-2,1258931087	2,9312072576
N 7,0	1,267750864	-0,2505377434	1,8618638115
C 6,0	-1,3708083203	-0,4071985586	-0,5625851784
H 1,0	-1,2094374673	0,5855672464	-0,9820770021
H 1,0	-2,352275115	-0,4244997911	-0,0847423204
H 1,0	-1,3043819351	-1,1722313194	-1,3401538887
C 6,0	2,3264102995	0,4814933178	2,589575263
H 1,0	2,3332116975	0,0819823188	3,6073995577
H 1,0	1,9980870132	1,5228248966	2,6364549141
C 6,0	3,6953820352	0,3400252482	1,9259996027
H 1,0	4,4372330844	0,8940654103	2,5110718508
H 1,0	4,0145562338	-0,7069489283	1,8712856924
H 1,0	3,6875146896	0,7567735541	0,9133593437
B 5,0	-0,7544812722	3,1008116903	1,1531433855
F 9,0	-1,3291992305	4,3498710999	1,2346566849
F 9,0	0,2969323073	2,9404227555	2,1045327674
F 9,0	-1,7021294167	2,0637322885	1,3610006343
F 9,0	-0,1721245571	2,8824933874	-0,1474193725

[bmim][BF ₄]			
Elemento	x	y	z
N 7,0	-0,5305380276	-0,7927201843	0,5024507006
C 6,0	-0,9190670671	-1,8400819815	1,3192423165
C 6,0	0,4917431419	-0,1526943341	1,0824289522
C 6,0	-0,1054342006	-1,811296449	2,4144202998
H 1,0	-1,7318989852	-2,4996594835	1,0575700241
H 1,0	0,9852205367	0,7353894381	0,7003553642
H 1,0	-0,0815943423	-2,4369295707	3,2931478115
N 7,0	0,7693564358	-0,7530427534	2,2455772779
C 6,0	-1,1444592896	-0,3934403774	-0,7703004439
H 1,0	-0,6848809912	-0,9415904487	-1,5972937517
H 1,0	-1,0068428222	0,6827922484	-0,8886423088
H 1,0	2,2120218933	-0,6164174759	-0,7255021617
C 6,0	1,7458996225	-0,2486751485	3,2390475685
H 1,0	1,7489892563	-0,9766147327	4,0558613342
H 1,0	1,3546584137	0,7036830642	3,6080314705
C 6,0	3,1488597956	-0,0687147264	2,6547376642
H 1,0	3,497670874	-1,0219116096	2,2324922162
H 1,0	3,1082125299	0,6622095356	1,8383832001
B 5,0	0,3872901382	3,0384519091	1,1678546018
F 9,0	0,4126088877	4,4151805307	1,1991543826
F 9,0	0,2811421844	2,480848636	2,472656381
F 9,0	-0,6951926138	2,544988382	0,3847693829
F 9,0	1,5950238162	2,5114282664	0,5848201433
C 6,0	4,137261209	0,4264087071	3,7208674552
H 1,0	3,7653024665	1,3688885961	4,144363008
H 1,0	4,1787067423	-0,2956406651	4,5497610973
C 6,0	5,5468173877	0,6420200206	3,1578522499
H 1,0	5,5399305312	1,3905443727	2,3566252689
H 1,0	6,2319076326	0,9935665714	3,9376666051
H 1,0	5,9585226305	-0,2882263377	2,7456698895

Apêndice B

[hmim][BF₄]

Elemento	x	y	z
B 5,0	0,5250614667	-0,0149628161	-0,0352689077
F 9,0	1,3963421247	-0,4266201887	1,0079431499
F 9,0	1,2835528391	-0,036131453	-1,254157284
F 9,0	-0,4949417515	-1,0092712256	-0,1729831989
F 9,0	-0,012692746	1,2310200241	0,2019874885
C 6,0	1,804333383	-2,9012795141	-0,5021440509
H 1,0	1,1896778371	-2,140674236	-0,9612722756
N 7,0	3,1359111363	-2,8559578574	-0,3911545772
C 6,0	3,9767778676	-1,7439705844	-0,8546656172
H 1,0	3,3199147684	-0,9362171826	-1,1804921863
H 1,0	4,6147708324	-2,083094658	-1,6751377417
H 1,0	4,587987089	-1,393149096	-0,0204520369
C 6,0	3,5580039261	-3,9824698929	0,2931602132
H 1,0	4,5997491598	-4,1630886422	0,5092910628
C 6,0	2,4439767678	-4,7101101834	0,5931282654
H 1,0	2,334591539	-5,6451419334	1,1194537293
N 7,0	1,3575298033	-4,0150541412	0,08780241
C 6,0	-0,0707572032	-4,3792369779	0,2219446319
H 1,0	-0,2248986996	-5,3108582223	-0,3332778302
H 1,0	-0,6302528309	-3,5795933941	-0,2686815555
C 6,0	-0,5140349493	-4,5267785558	1,6823619178
H 1,0	0,0414278755	-5,3475511899	2,1602679404
H 1,0	-1,5620244884	-4,8556556444	1,6486319713
C 6,0	-0,3986183481	-3,2440915459	2,5175346915
H 1,0	0,6491024963	-2,9175139819	2,5627108586
H 1,0	-0,9356067845	-2,4323546834	2,0118651822
C 6,0	-0,9365817604	-3,4225174669	3,9438394683
H 1,0	-0,393277443	-4,2394198074	4,4453924649
H 1,0	-1,9900960768	-3,7394970109	3,8995740241
C 6,0	-0,829030641	-2,1482318585	4,793276097
C 6,0	-1,3735646774	-2,3248939192	6,2154650097
H 1,0	0,2224542829	-1,8314464278	4,8385218029
H 1,0	-1,3676406293	-1,3336652143	4,2903750338
H 1,0	-1,2824062514	-1,3979198158	6,7938974965
H 1,0	-2,4346955184	-2,6059326761	6,2030875244
H 1,0	-0,8291181992	-3,1101280376	6,7565981263

Apêndice B

[omim][BF₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0272909054	-0,0601867671	-0,0338638044
H 1,0	-0,0473823561	-0,1218047508	1,0620285929
H 1,0	1,023747899	-0,054454056	-0,3470428954
H 1,0	-0,486641068	-0,977423309	-0,4251439739
C 6,0	-0,766492196	1,1871781122	-0,5327730485
H 1,0	-0,263669625	2,0874090553	-0,1514153229
H 1,0	-0,6956293521	1,2408520531	-1,6288672747
C 6,0	-2,2445395657	1,2224029323	-0,1201322693
H 1,0	-2,3134882368	1,1702191121	0,9775301371
H 1,0	-2,7475571059	0,31930962	-0,5000805921
C 6,0	-2,9904741722	2,4680073164	-0,6173262919
H 1,0	-2,4859037769	3,3701464305	-0,2430535251
H 1,0	-2,9252401049	2,5192463086	-1,7142610509
C 6,0	-4,4661345133	2,5053827219	-0,1962094519
H 1,0	-4,5301613438	2,4584453963	0,901859931
H 1,0	-4,9744349259	1,6023980677	-0,5702684184
C 6,0	-5,2044516072	3,7552619351	-0,6951416064
H 1,0	-4,7020922097	4,6597840442	-0,3311534673
H 1,0	-5,1382096612	3,8031944142	-1,7906937819
C 6,0	-6,6753871577	3,7811779371	-0,2579333811
H 1,0	-6,738708383	3,7178537161	0,8372939293
H 1,0	-7,2051872014	2,8951930801	-0,638785508
C 6,0	-7,4362824723	5,0526723847	-0,651257576
H 1,0	-6,9292012081	5,9374468339	-0,2597329491
H 1,0	-8,4620086637	5,0324820543	-0,2671369996
N 7,0	-7,5144059997	5,2477465691	-2,1165589881
C 6,0	-7,0563899659	6,3248371173	-2,7630655593
H 1,0	-6,585413618	7,1851130568	-2,3094210176
N 7,0	-7,2328037978	6,1501529697	-4,0766864443
C 6,0	-6,7743347959	7,0859460181	-5,1120119732
H 1,0	-6,2053541225	7,8782812317	-4,6238587116
H 1,0	-6,1192190058	6,5530004012	-5,8044313381
H 1,0	-7,6367472682	7,4957747455	-5,6443024862
C 6,0	-7,8275819395	4,9170077442	-4,2797290649
H 1,0	-8,0627082756	4,5511291185	-5,2673866256
C 6,0	-8,0057104004	4,3510874083	-3,0514382931
H 1,0	-8,427403516	3,39925786	-2,769686881
B 5,0	-4,2232324876	7,6503905678	-2,173161667
F 9,0	-2,9850168037	8,2138596599	-1,9556221206
F 9,0	-4,1561784558	6,5422272393	-3,0592211501
F 9,0	-5,1352132078	8,5984894023	-2,7525890479
F 9,0	-4,8196155122	7,2038911927	-0,9529749493

Apêndice B

[C₂OHmim][BF₄]

Elemento	x	y	z
N 7,0	0,0535850429	-0,0785876063	-0,054731975
C 6,0	0,010145478	-0,0403643501	1,2819931177
N 7,0	1,2599901981	-0,0118059137	1,753138398
C 6,0	2,1358935833	-0,0345296403	0,6791605444
C 6,0	1,3794779695	-0,0707548971	-0,4551829112
C 6,0	1,6125983615	0,0832677684	3,1747014498
C 6,0	-1,1297082298	0,0133690238	-0,9299574871
C 6,0	-1,287239686	1,4039178454	-1,5287911734
O 8,0	-0,1913815191	1,6191498292	-2,4260914119
F 9,0	-2,6228520965	1,1863676755	1,7026134226
B 5,0	-1,9178531108	2,2329590289	2,3882984665
F 9,0	-0,9639076717	2,7649405029	1,4756368146
F 9,0	-2,7842125197	3,2026741667	2,8433444964
F 9,0	-1,2034221114	1,6180218771	3,461170825
H 1,0	-0,8923529294	0,0199858803	1,8727567961
H 1,0	0,7632216302	0,517765304	3,7046334873
H 1,0	2,4759670605	0,7437661294	3,2757496073
H 1,0	1,8544259998	-0,9075854239	3,5691311919
H 1,0	3,2059660707	-0,0124891314	0,8155751228
H 1,0	1,6536439394	-0,0598172107	-1,497399141
H 1,0	-2,0029183623	-0,2185202677	-0,3181542769
H 1,0	-1,0217130531	-0,7388510702	-1,7171243685
H 1,0	-1,3082084781	2,1479397122	-0,7262923902
H 1,0	-2,243177011	1,4290051141	-2,0706541355
H 1,0	-0,1016607089	2,570081692	-2,5893059627

[C₂OHdmim][BF₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0096523773	0,0109489433	-0,0123400919
N 7,0	0,0023420834	-0,0006189091	1,3714992558
C 6,0	1,2780663121	-0,0039754526	1,8030306064
N 7,0	2,0717879819	0,015965254	0,7055909603
C 6,0	1,2831730569	0,0267682471	-0,4325331465
C 6,0	-1,2100421592	-0,1548798384	2,2043967835
C 6,0	-1,534677217	-1,641761561	2,4242581752
O 8,0	-0,4535024853	-2,3301266903	3,0141612376
C 6,0	1,7791620437	-0,0195836751	3,2019507682
C 6,0	3,5348122618	0,0309305798	0,7248322884
F 9,0	-0,3384387087	-1,3658378247	5,5569131695
B 5,0	-1,140612324	-0,1936842082	5,8225920434
F 9,0	-1,2527258967	0,0139222463	7,1793638162
F 9,0	-2,3890896531	-0,3787765878	5,1959924718
F 9,0	-0,4808091144	0,9073713155	5,185362459
H 1,0	3,9076304984	-0,7666291661	1,370928761
H 1,0	3,9048738203	0,996264661	1,0816736982
H 1,0	3,8929601629	-0,1373671144	-0,2915775601
H 1,0	1,7084388355	0,0501135812	-1,4237709768
H 1,0	-0,9333993883	0,0089248155	-0,5697295921
H 1,0	-2,0244716324	0,3539347849	1,6794809612
H 1,0	-1,0470020286	0,3530707975	3,1552623749
H 1,0	-1,7372735819	-2,1282622851	1,4619395183
H 1,0	-2,4395816829	-1,686863039	3,0417311007
H 1,0	-0,4434929205	-2,1220992744	3,976258686
H 1,0	2,0490859011	-1,0401902419	3,496976255
H 1,0	2,6638136012	0,6193859552	3,2923994603
H 1,0	1,022731287	0,3320981868	3,908128605

Apêndice B

[mebupy][BF₄]

Elemento		x	y	z
C	6,0	-0,1154044427	-0,1547056332	0,1487487869
C	6,0	0,0861162131	0,0519484967	2,4806012836
C	6,0	1,4672742397	0,0029681018	2,3867908285
C	6,0	2,0900376032	-0,128380399	1,1404185952
C	6,0	1,2576619811	-0,1991069429	0,0081116425
H	1,0	-0,7936394739	-0,2173869891	-0,6937076671
H	1,0	-0,4339362828	0,1221876282	3,4313184135
H	1,0	2,0273295422	0,0291488154	3,3154578057
H	1,0	1,6780932991	-0,2979400719	-0,9876465793
N	7,0	-0,6852569902	-0,0296647798	1,3718489178
C	6,0	3,5868620324	-0,2179519293	1,0255922642
C	6,0	-2,1719076723	-0,0569573175	1,5228473127
C	6,0	-2,7119028346	-1,4490173151	1,8729628356
C	6,0	-2,4851457091	-2,5220496368	0,8008305823
C	6,0	-3,1264509142	-3,8613370618	1,1847463176
F	9,0	-0,5567841902	-2,3946013453	6,3115428008
B	5,0	-0,3185625868	-1,6414162841	5,1793163253
F	9,0	-0,3305449009	-2,4495505479	4,0034178496
F	9,0	-1,3373101012	-0,6404357999	5,0055606998
F	9,0	0,9307871831	-0,9703863	5,2426830497
H	1,0	-2,9477725283	-4,6197704294	0,4138234576
H	1,0	-2,7119081848	-4,2333154871	2,1284285887
H	1,0	-4,2117552154	-3,7597172819	1,3099510013
H	1,0	-1,4075900355	-2,6785005674	0,6545217671
H	1,0	-2,8927897419	-2,1813930936	-0,1645962122
H	1,0	-2,5866266364	0,3146934239	0,5805683095
H	1,0	-2,4160634522	0,6561250444	2,3132857279
H	1,0	-3,7899977548	-1,3159980457	2,0408449226
H	1,0	-2,2796543749	-1,7693769761	2,8266586093
H	1,0	4,0731398569	0,5642995694	1,6183283039
H	1,0	3,9350111708	-1,1817054944	1,4186232454
H	1,0	3,9221595893	-0,1316006475	-0,0118782101

[h1mim][HSO₄]

Elemento		x	y	z
C	6,0	-0,1183301167	0,4081605855	0,2158789526
N	7,0	-0,0623997156	-0,1256245514	1,4614517639
C	6,0	1,2633864287	-0,4263497229	1,7196218686
C	6,0	1,9618827629	-0,0552839412	0,5992673894
N	7,0	1,0873262172	0,4629758849	-0,329178641
C	6,0	-1,1901823038	-0,3400593107	2,3600570267
H	1,0	-1,0278203917	0,7410450155	-0,2648114082
H	1,0	1,5773381766	-0,8660013798	2,6547552406
H	1,0	3,0222029669	-0,1251940204	0,4032094845
H	1,0	-1,2842526548	-1,4023154563	2,6041981174
H	1,0	-2,1039582219	-0,0081562194	1,8633347578
H	1,0	-1,0569202748	0,2351881804	3,2810996896
O	8,0	-0,0307668905	0,051791812	-4,1528603873
S	16,0	0,1044013735	1,5489789739	-3,4784980692
O	8,0	0,276281135	2,5025551441	-4,5637321183
O	8,0	-1,0262165322	1,6218130919	-2,5593309694
O	8,0	1,4558126555	1,4563078884	-2,6787505473
H	1,0	0,5326140492	0,0321924527	-4,9493019525
H	1,0	1,313282489	1,02491252	-1,7019047598

Apêndice B

[emim][HSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0025084105	-0,0148345812	-0,0114090163
N 7,0	-0,0133223733	-0,0015160967	1,3267391846
C 6,0	1,2941486779	0,0425776598	1,778478909
C 6,0	2,0983431639	0,0626076609	0,6763533983
N 7,0	1,2677061381	0,0249708584	-0,4306633582
C 6,0	-1,2342521324	0,0481656591	2,1416317743
C 6,0	1,6774076281	0,1419865918	-1,8490891131
C 6,0	2,172800085	1,5470649389	-2,1896206422
H 1,0	-0,862693112	0,0191544345	-0,6761500393
H 1,0	1,5349836391	0,0621588926	2,8301425107
H 1,0	3,1726878292	0,1060756755	0,5874159232
H 1,0	-1,6072697001	-0,9636061603	2,3225247354
H 1,0	-1,9688544477	0,6501796022	1,6013026693
H 1,0	-0,9951412966	0,5290408284	3,0916489873
H 1,0	0,7929341634	-0,1006520215	-2,4413434192
H 1,0	2,4438832017	-0,6198411959	-2,0253070467
H 1,0	2,4772622449	1,5653150464	-3,2419833306
H 1,0	3,0405926589	1,8309860926	-1,5826926624
H 1,0	1,3740642889	2,2835623994	-2,0541780174
O 8,0	-3,3649587392	2,7932318549	-2,0668809263
S 16,0	-1,8643180189	2,2885816207	-1,5539711952
O 8,0	-0,9185929924	3,342780189	-1,9814439931
O 8,0	-2,0567449967	2,1396342937	-0,0904776788
O 8,0	-1,6189177992	0,9723774701	-2,227304002
H 1,0	-3,2472001308	3,1565841229	-2,9632778345

[bmim][HSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0013688942	0,0009744697	0,0001556121
N 7,0	-0,0025558143	-0,0023913008	1,3397651198
C 6,0	1,3053714174	-0,0028055263	1,7885305313
C 6,0	2,1058507639	0,0053361998	0,6834998526
N 7,0	1,2727140728	0,0058857558	-0,4208773864
C 6,0	-1,2135505329	0,0064444028	2,1744290207
C 6,0	1,7009826029	0,0335598647	-1,8406952979
C 6,0	1,1406341755	1,2271695824	-2,621894035
H 1,0	-0,88409741	0,0427183997	-0,6496380977
H 1,0	1,5494798257	0,0019746067	2,8395894028
H 1,0	3,1805575304	0,0190477855	0,5890060543
H 1,0	-1,4984737882	-1,0198484756	2,4219684539
H 1,0	-2,0031059136	0,5144664224	1,6139500917
H 1,0	-0,9974785683	0,5624914058	3,088704123
H 1,0	1,386855236	-0,9108897136	-2,2959301596
H 1,0	2,7950168316	0,0508432185	-1,8188159888
H 1,0	1,4924911279	1,1059994829	-3,6562982063
H 1,0	0,0469201766	1,1574899201	-2,6591635558
O 8,0	-4,4601271156	1,4419553529	-1,3577210297
S 16,0	-2,8205598149	1,7464591272	-1,3371951198
O 8,0	-2,6261898898	2,9397053391	-2,1823058966
O 8,0	-2,5432814783	1,9041633016	0,1111294485
O 8,0	-2,1774675226	0,5101018494	-1,8952738867
C 6,0	1,569839532	2,6000744636	-2,0874262012
C 6,0	0,9815160294	3,7499172139	-2,9151756063
H 1,0	2,6692938488	2,6656860859	-2,0784593905
H 1,0	1,2402213749	2,7109237067	-1,0451137235
H 1,0	1,3053048028	3,6889054196	-3,9624611806
H 1,0	-0,1136222934	3,723240265	-2,8922875072
H 1,0	1,3059530056	4,7203449547	-2,5216765544
H 1,0	-4,7646429402	1,6153190913	-2,2668096876

Apêndice B

[mmim][MeSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0485834449	-0,1277613923	0,0267618646
N 7,0	-0,0184822664	-0,0370361902	1,3612849404
C 6,0	1,2859487293	0,2023603332	1,7550129902
C 6,0	2,043360856	0,2561461379	0,6211734228
N 7,0	1,1894806281	0,0466299432	-0,4455190957
C 6,0	-1,213271249	-0,0583252845	2,2159963524
C 6,0	1,5237674467	0,1586365665	-1,8714270771
H 1,0	-0,9300846153	-0,2314469251	-0,596410172
H 1,0	1,5556931626	0,3259277203	2,792317056
H 1,0	3,0971136975	0,4418801766	0,4828700473
H 1,0	-1,5446612072	-1,0881661435	2,3735699474
H 1,0	-1,9856605122	0,5359491547	1,7194829462
H 1,0	-0,9564792722	0,3957450965	3,1741997884
H 1,0	0,5916837042	0,1388830066	-2,4382318638
H 1,0	2,1823145588	-0,6642705702	-2,1615197278
C 6,0	-4,0313125192	2,8966706077	-2,3477722634
H 1,0	-4,0999440339	1,9746782701	-2,9352339545
O 8,0	-2,6590173447	3,2607773962	-2,1361803459
S 16,0	-1,7418871059	2,1490661406	-1,3245804295
O 8,0	-0,4205135732	2,8019045893	-1,2424414819
O 8,0	-2,411916326	1,9231948164	-0,0107477168
O 8,0	-1,7470834994	0,9056901092	-2,1630039342
H 1,0	-4,5496354209	2,7743034955	-1,3907568896
H 1,0	-4,4666163568	3,7288877379	-2,9058002254
H 1,0	2,0064387505	1,1228858313	-2,0403494892

[emim][MeSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0949362782	-0,1807336522	0,0672968204
N 7,0	-0,0262099511	0,0054421164	1,3910037607
C 6,0	1,2679240208	0,3713787304	1,7165820431
C 6,0	1,9789775537	0,40952835	0,5523684859
N 7,0	1,1084977802	0,0605017965	-0,4646587187
C 6,0	-1,1718561689	-0,1025383999	2,3058426183
C 6,0	1,3874710631	0,0840611658	-1,9185818378
C 6,0	1,600939582	1,5067369495	-2,4335046898
H 1,0	-0,9833803126	-0,4153079842	-0,5153448707
H 1,0	1,5642905764	0,5774806074	2,7334380673
H 1,0	3,0110389875	0,6612519678	0,3644249104
H 1,0	-1,2692796687	-1,1312800758	2,663591377
H 1,0	-2,0647606638	0,2154541906	1,7595823184
H 1,0	-1,0012070443	0,5683371013	3,1496356282
H 1,0	0,5166183113	-0,3666876029	-2,3990583343
H 1,0	2,2588050155	-0,556281261	-2,0916806049
H 1,0	1,778957138	1,466588327	-3,5138395726
H 1,0	0,708191444	2,1121584535	-2,2478725931
C 6,0	-4,9763803446	1,2968131611	-2,2209838837
H 1,0	-4,7641262152	0,3425974014	-2,7153196925
O 8,0	-3,7953053931	2,1102726794	-2,162508212
S 16,0	-2,5244206391	1,4679644818	-1,3207771905
O 8,0	-1,4958888791	2,5214795136	-1,4184020322
O 8,0	-3,0208079912	1,2010511578	0,0604206897
O 8,0	-2,1567112178	0,1944842654	-2,0226391342
H 1,0	-5,6927302275	1,8725060476	-2,8116885436
H 1,0	2,4712202992	1,982238093	-1,9659144669
H 1,0	-5,3740910486	1,1215492638	-1,2156784066

Apêndice B

[bmim][MeSO ₄]			
Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0009086223	0,0016511279	0,0004761102
N 7,0	0,0003971282	0,0016628866	1,3399346949
C 6,0	1,3107806071	0,0005108874	1,7828711466
C 6,0	2,1072173853	0,0070579291	0,6747581962
N 7,0	1,2699074166	0,0052553697	-0,426036234
C 6,0	-1,2070263232	0,0151492103	2,1815268751
C 6,0	1,6784955362	0,1029981786	-1,8469584378
C 6,0	1,4992013649	1,510103777	-2,4289977205
H 1,0	-0,8866811466	0,0503131137	-0,643742837
H 1,0	1,5588940746	0,0026762452	2,8329572555
H 1,0	3,1813987095	0,0212547545	0,5757267535
H 1,0	-1,5154711811	-1,0108674776	2,4006075848
H 1,0	-1,9942048954	0,5600502931	1,6494247836
H 1,0	-0,9692244781	0,5368932426	3,1103414112
H 1,0	1,078791826	-0,6240250728	-2,4013821446
H 1,0	2,723587344	-0,2210253994	-1,8842893799
H 1,0	1,7597665099	1,4364602805	-3,4945888876
H 1,0	0,4415086266	1,7935625022	-2,3762875486
C 6,0	-4,9522006542	2,1931986034	-1,9021734387
H 1,0	-4,8899946367	1,1934245734	-2,3456815005
O 8,0	-3,6653393475	2,8293382654	-1,9052871749
S 16,0	-2,4823205107	2,0583919175	-1,0441681957
O 8,0	-1,3208634851	2,9553459051	-1,2007801597
O 8,0	-2,9916322569	1,9170008336	0,3475995192
O 8,0	-2,2953148688	0,7216924668	-1,7026168749
C 6,0	2,3531878893	2,5943552535	-1,7601747113
C 6,0	2,1362273846	3,9702451246	-2,4019715582
H 1,0	3,418696475	2,318761013	-1,8143731171
H 1,0	2,0947560745	2,6596209592	-0,6947045843
H 1,0	2,4047461066	3,9583344668	-3,4662473872
H 1,0	1,0856617927	4,2688501785	-2,3184085392
H 1,0	-5,5908933696	2,8341484094	-2,5143619094
H 1,0	2,7491558369	4,7354103412	-1,9111821985
H 1,0	-5,3490592883	2,1309328119	-0,8834188187

Apêndice B

[emim][EtSO ₄]			
Elemento	x	y	z
C 6,0	0,0010713592	-0,0133871751	0,009747012
N 7,0	0,0094469146	-0,0003421455	1,3480231135
C 6,0	1,324319391	0,0229038202	1,7785723151
C 6,0	2,1113142793	0,0312429021	0,6636287497
N 7,0	1,2641206572	0,0075281474	-0,4298379226
C 6,0	-1,1974517051	0,0567741381	2,1846639129
C 6,0	1,6484544529	0,1315996562	-1,8549199622
C 6,0	2,2387358898	1,5057668051	-2,1673099419
H 1,0	-0,8698169484	0,0289856749	-0,63860929
H 1,0	1,5819438921	0,0399920083	2,8262794366
H 1,0	3,1845856316	0,0618517105	0,5590771697
H 1,0	-1,5454734599	-0,9550931118	2,4100543669
H 1,0	-1,9536887289	0,6253457585	1,6360772918
H 1,0	-0,9490530033	0,5779225317	3,1108926589
H 1,0	0,7313048286	-0,023129356	-2,4269691111
H 1,0	2,3482161681	-0,6818644568	-2,0739824018
H 1,0	2,481801121	1,5483668488	-3,2347981934
H 1,0	3,1610679404	1,6916954531	-1,6043506111
H 1,0	1,5076920566	2,2892251628	-1,9437744912
C 6,0	-4,1789531258	2,8072479736	-2,3706620104
C 6,0	-4,9422288856	3,8784029255	-3,1317257356
H 1,0	-4,0868039067	1,8868619154	-2,9594752855
H 1,0	-5,0151889246	4,7980393506	-2,5411579496
H 1,0	-5,957424078	3,5253495525	-3,3522025075
O 8,0	-2,8588370939	3,3299535414	-2,1070278476
S 16,0	-1,8229592908	2,3238683749	-1,303758343
O 8,0	-0,600447831	3,1395126289	-1,1730131661
O 8,0	-2,4838135202	1,974983911	-0,0116042892
O 8,0	-1,6538566796	1,1124006333	-2,1718460048
H 1,0	-4,6643357389	2,5705323629	-1,4166072926
H 1,0	-4,443272224	4,113856543	-4,0779862728

Apêndice B

[emim][OcSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0001511428	-0,0021445777	0,0316936164
N 7,0	0,0693310869	0,1150202245	1,3630260221
C 6,0	1,3959758368	0,2805055762	1,7194881843
C 6,0	2,1258990697	0,266991169	0,5664508925
N 7,0	1,2337416973	0,0889599387	-0,4757084153
C 6,0	-1,098105826	0,1434590506	2,2553526912
C 6,0	1,5379987447	0,1385488606	-1,9246751749
C 6,0	2,0534746548	1,5129403445	-2,3484058607
H 1,0	-0,9011109601	-0,0828774993	-0,5666236499
H 1,0	1,7000044498	0,4012577066	2,7477254939
H 1,0	3,1861254192	0,3790913585	0,402569202
H 1,0	-1,3606593097	-0,8728107541	2,5619819905
H 1,0	-1,9187292687	0,6195053674	1,7110511999
H 1,0	-0,8448799216	0,7410035366	3,132817181
H 1,0	0,5981679086	-0,0830112461	-2,4342974853
H 1,0	2,2589242003	-0,6589387634	-2,1340491616
H 1,0	2,2338411551	1,5017585907	-3,4289503945
H 1,0	2,9977848938	1,7665336168	-1,8522664935
H 1,0	1,3048198803	2,2796294835	-2,1258903108
C 6,0	-4,3642803485	2,4826675883	-2,4058731775
C 6,0	-5,1882863887	3,5017267331	-3,1831174168
C 6,0	-4,6185630101	3,8482369194	-4,5651645046
C 6,0	-5,4803047636	4,8572529627	-5,3359505598
C 6,0	-4,9256547402	5,2016065298	-6,7252599601
C 6,0	-5,7801216774	6,2176425813	-7,4953479593
H 1,0	-4,2141975835	1,5650182105	-2,9888020627
H 1,0	-5,2844590688	4,4135579014	-2,5775874544
H 1,0	-6,2021868917	3,0876066981	-3,292817464
H 1,0	-4,5213375653	2,9245881581	-5,1563191527
H 1,0	-3,602917355	4,2455440937	-4,4447839748
H 1,0	-5,572309862	5,7810245315	-4,7443542877
H 1,0	-6,502316363	4,4609308163	-5,4428017376
H 1,0	-4,8370928633	4,2787213226	-7,3188957095
H 1,0	-3,9030213409	5,5940078011	-6,6187021871
H 1,0	-5,8669829703	7,1417686522	-6,9032616787
H 1,0	-6,8040378592	5,8266741671	-7,6006969721
C 6,0	-5,2271767672	6,5609753191	-8,8854875123
C 6,0	-6,0857335848	7,5785265826	-9,6464890098
H 1,0	-5,1421007953	5,6386389397	-9,4788429428
H 1,0	-4,2042374317	6,9514257748	-8,7811970485
H 1,0	-5,6637248883	7,8009021613	-10,6343090789
H 1,0	-7,1061625467	7,202621968	-9,7970722525
H 1,0	-6,1604477679	8,5250199101	-9,0953765914
O 8,0	-3,0774005017	3,0769052872	-2,1274883779
S 16,0	-1,991773475	2,1293282622	-1,3210773299
O 8,0	-0,8179048955	3,0135892211	-1,1812522381
O 8,0	-2,6382500023	1,743428507	-0,031911288
O 8,0	-1,7478618213	0,9318305134	-2,1887253957
H 1,0	-4,8482306475	2,2257506484	-1,4563903861

Apêndice B

[bmim][MDEGSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0004472643	0,0040627842	0,0072555124
N 7,0	0,0084441296	0,0059251769	1,3467298433
C 6,0	1,3209427101	-0,0010350952	1,7830106898
C 6,0	2,1113997607	0,0008062	0,6703600992
N 7,0	1,2683144018	0,0018088064	-0,4259271674
C 6,0	-1,196289734	0,0249527281	2,1911071488
C 6,0	1,6701470163	0,0893688386	-1,8500438324
C 6,0	1,4605279938	1,4844870648	-2,450280809
H 1,0	-0,8892591275	0,0529573453	-0,6338082779
H 1,0	1,5749179302	0,0010616055	2,831727136
H 1,0	3,1851364449	0,0098114172	0,565671204
H 1,0	-1,5018955854	-0,9993264852	2,4218482712
H 1,0	-1,9828158156	0,5615612515	1,6509608167
H 1,0	-0,9594125181	0,5579674949	3,1137796771
H 1,0	1,0845913686	-0,6573093542	-2,3933580218
H 1,0	2,7217691555	-0,2125805501	-1,8855353818
H 1,0	1,728433375	1,4032573138	-3,5134419441
H 1,0	0,3960438303	1,7443103968	-2,4115872596
C 6,0	-5,0905768674	1,8895042204	-1,7453451796
C 6,0	-5,9372244742	2,5882549252	-0,6878104018
O 8,0	-7,1835244296	1,9035344517	-0,6207972315
C 6,0	-8,062645593	2,4381904746	0,3522807657
C 6,0	-9,3453752427	1,6199824596	0,3137428986
O 8,0	-10,2250600321	2,1447299401	1,2950580867
H 1,0	-4,8954297813	0,8488672803	-1,469342835
H 1,0	-6,0935912751	3,6410342358	-0,9713806232
H 1,0	-5,4236819454	2,5609709145	0,2826691917
H 1,0	-8,2863610829	3,4954777043	0,1379257933
H 1,0	-7,6132500225	2,3834880168	1,3564668041
H 1,0	-9,1209125592	0,5609998892	0,520117736
H 1,0	-9,8000786534	1,6819254419	-0,6880596383
C 6,0	-11,4650128028	1,4670721353	1,344218236
H 1,0	-12,0618168549	1,9454352178	2,1251732536
H 1,0	-11,3312043456	0,4018846136	1,5929842207
H 1,0	-12,0008745145	1,5399902683	0,3841876898
O 8,0	-3,8585796568	2,608985803	-1,9406863715
S 16,0	-2,5136906184	2,0258195738	-1,1666589486
O 8,0	-1,4816059049	3,0157636279	-1,5197089061
O 8,0	-2,8547298984	1,947361032	0,2824978247
O 8,0	-2,2684946895	0,6614923635	-1,7424073002
C 6,0	2,2857970595	2,5972080359	-1,7920203054
C 6,0	2,0453662014	3,957741366	-2,4580365199
H 1,0	3,3571879591	2,3432029915	-1,8329768713
H 1,0	2,0184106806	2,6735546356	-0,7291841377
H 1,0	2,3288220201	3,9350972791	-3,5181957471
H 1,0	0,9870926107	4,2328402617	-2,3942777514
H 1,0	-5,6022777589	1,9014556559	-2,7125432576
H 1,0	2,6341056804	4,7442770089	-1,9714457358

Apêndice B

[omim][MDEGSO₄]

Elemento	x	y	z
C 6,0	0,0314591506	-0,0295639772	0,0069341142
N 7,0	0,0498559213	-0,0049475646	1,3462025042
C 6,0	1,3642937818	0,0577236014	1,7720055701
C 6,0	2,1456610847	0,0780316385	0,6532004396
N 7,0	1,2957875599	0,0203136824	-0,4360912498
C 6,0	-1,14740436	-0,0310254864	2,2011386025
C 6,0	1,685119033	0,0995601255	-1,8641846529
C 6,0	1,3631063882	1,4558388582	-2,5025044221
H 1,0	-0,8631292184	-0,0290990708	-0,6275026195
H 1,0	1,6254424425	0,0902111365	2,8184561439
H 1,0	3,2169301763	0,1367207018	0,5395210055
H 1,0	-1,393813831	-1,0646077858	2,4596268797
H 1,0	-1,9677050237	0,4478818083	1,6568182219
H 1,0	-0,932804759	0,5370281993	3,1082494431
H 1,0	1,1620140435	-0,7076396916	-2,3845567496
H 1,0	2,7577713635	-0,1161229584	-1,8949577577
H 1,0	1,6478249306	1,369319968	-3,5608184
H 1,0	0,2802670498	1,6235728619	-2,4787281173
C 6,0	-5,1462224685	1,6342457105	-1,7895255123
C 6,0	-6,0548623958	2,2867522809	-0,7542820132
O 8,0	-7,2760629884	1,5554324266	-0,7404832833
C 6,0	-8,2083076611	2,0419623609	0,2081420837
C 6,0	-9,4582328945	1,1793119913	0,1094586586
O 8,0	-10,3920158957	1,6558627699	1,0650675895
H 1,0	-4,915062383	0,6005881946	-1,5153443122
H 1,0	-6,2405008344	3,3367180754	-1,030634622
H 1,0	-5,5752356854	2,2654648638	0,2335640338
H 1,0	-8,4622498592	3,0940818002	0,0022027757
H 1,0	-7,7935967158	1,9862788221	1,2270782165
H 1,0	-9,2033084413	0,1257354429	0,3078410527
H 1,0	-9,8777380996	1,2416480051	-0,9075776944
C 6,0	-11,6075850367	0,9337975209	1,0571069985
H 1,0	-12,2497863237	1,3775125033	1,8223541735
H 1,0	-11,4447199237	-0,1299707065	1,2943477554
H 1,0	-12,1099320648	1,0036489249	0,078881783
O 8,0	-3,9406164049	2,4077308787	-1,9396811972
S 16,0	-2,5949871697	1,8684587805	-1,1357083322
O 8,0	-1,5964284118	2,9079043249	-1,4401819809
O 8,0	-2,9750127103	1,7484915231	0,3005040821
O 8,0	-2,2734726597	0,5277714312	-1,7291470077
C 6,0	2,0831195863	2,6502671599	-1,8652099148
C 6,0	1,7561744467	3,9724000538	-2,5741978808
H 1,0	3,1729744371	2,4826367433	-1,8769479418
H 1,0	1,7868889698	2,7380995877	-0,8104214838
C 6,0	2,4444972627	5,1870479668	-1,937284104
H 1,0	2,0532579237	3,8993703172	-3,631746693
H 1,0	0,6680340743	4,1155488301	-2,5605536218
H 1,0	2,1330061708	5,2660947657	-0,884737545
H 1,0	3,5347734384	5,0290469418	-1,9254075397
C 6,0	2,1342129165	6,5082598198	-2,6540343354
C 6,0	2,8116365837	7,7283893918	-2,0150676505
H 1,0	1,0454312378	6,663676253	-2,6686366425
H 1,0	2,4463985624	6,4322993913	-3,70709081
C 6,0	2,502859443	9,042612289	-2,7425118129
H 1,0	2,4942183574	7,809138544	-0,9651166381
H 1,0	3,9002020924	7,5695361856	-1,9941171318
H 1,0	3,0003515239	9,8939055792	-2,2618818147
H 1,0	2,8392423898	9,0058763904	-3,7868406829
H 1,0	1,4245890608	9,2469708651	-2,7497410277
H 1,0	-5,6276392888	1,6331675277	-2,7722387967

Apêndice B

[emim][TfO]

Elemento	x	y	z
S 16,0	0,1230143096	-0,0524053442	0,0157169354
O 8,0	0,2498364278	-0,0059915171	1,4750710856
O 8,0	1,3883813064	-0,2345081589	-0,758940154
O 8,0	-0,7603543225	0,9768872571	-0,6111816038
F 9,0	-0,9867088744	-1,8168087392	-1,6643981663
F 9,0	-2,0129005003	-1,6547545249	0,2521590528
F 9,0	-0,1170258055	-2,7198260313	0,1190913015
C 6,0	-0,801870902	-1,6538385376	-0,3307530447
N 7,0	0,0523428499	2,4303179339	-3,766497441
N 7,0	1,9235956911	1,331027619	-3,9100850948
C 6,0	0,8596871476	1,5699397562	-3,1350843975
H 1,0	0,6813944761	1,1328458776	-2,1579960889
C 6,0	1,7922751995	2,0625122792	-5,0787520793
H 1,0	2,5343036571	2,0331361639	-5,8617222741
C 6,0	0,6190813047	2,75426704	-4,9880313119
H 1,0	0,147553363	3,4402751988	-5,6749659439
C 6,0	3,0179904727	0,3989053432	-3,5541789345
H 1,0	2,906164282	0,1960590748	-2,4867002087
H 1,0	3,9595721945	0,9325630645	-3,7174724829
C 6,0	-1,2184529378	2,9257039697	-3,2181990047
H 1,0	-2,0299387003	2,6739749883	-3,9053634367
H 1,0	-1,1607408379	4,0094427534	-3,0890653139
H 1,0	-1,3807931299	2,4393405106	-2,2539943839
C 6,0	2,9547167609	-0,8953398089	-4,362477074
H 1,0	3,781605516	-1,5453903928	-4,0578487357
H 1,0	3,0446672105	-0,713956939	-5,4397436184
H 1,0	2,018282021	-1,4277267332	-4,1689303292

[bmim][TfO]

Elemento	x	y	z
N 7,0	0,2343921652	0,007216997	-0,3074198364
C 6,0	0,2462917449	0,3392204389	0,9881776599
N 7,0	1,5002883653	0,2415812827	1,445989184
C 6,0	2,3194885511	-0,168626105	0,4073800932
C 6,0	1,5242450754	-0,3174558556	-0,692193855
C 6,0	1,9010377455	0,5338889102	2,8298270322
C 6,0	-0,9848436068	-0,0244272656	-1,147483085
C 6,0	-1,4371724188	-1,4499629969	-1,4854537411
C 6,0	-1,8394362639	-2,2911855381	-0,2659757544
C 6,0	-2,3859424924	-3,6679900977	-0,661014951
O 8,0	-1,2312559331	1,1877937285	3,532271065
S 16,0	-2,6214667166	1,3088028725	2,9984151153
C 6,0	-2,8961248487	3,1696202843	2,9769028382
F 9,0	-1,9556041617	3,7814087232	2,2181020491
O 8,0	-2,6862087804	0,9484147983	1,5490780007
O 8,0	-3,6961131101	0,7856010461	3,8477242457
F 9,0	-2,8220148719	3,6853601161	4,2162214042
F 9,0	-4,1002323559	3,4775797537	2,4639616834
H 1,0	-0,6204099124	0,6327474365	1,5712893403
H 1,0	3,3814059894	-0,3115422891	0,5369422114
H 1,0	1,764813433	-0,6164095941	-1,7007789937
H 1,0	2,627143363	1,3506737312	2,8317129937
H 1,0	2,3440619104	-0,3605627096	3,2747578449
H 1,0	1,0064833628	0,8247644748	3,3844863936
H 1,0	-0,7620809524	0,5466471717	-2,0544259284
H 1,0	-1,7539038612	0,5040617341	-0,57841489
H 1,0	-0,6561076556	-1,9660078762	-2,0636688694
H 1,0	-2,2980247241	-1,3460741368	-2,1599983512
H 1,0	-2,5886219249	-1,7431726899	0,3190655935
H 1,0	-0,9706687687	-2,4241979957	0,3941642584
H 1,0	-2,6621798029	-4,2488933405	0,225862442
H 1,0	-1,6440152429	-4,2492809253	-1,2242768854
H 1,0	-3,281483585	-3,5733723421	-1,2877514511

Apêndice B

[bmim][PF₆]

Elemento	x	y	z
P 15,0	0,1252468269	-0,1593252305	-0,1385266201
F 9,0	0,3304805386	-0,2567338118	1,4687329198
F 9,0	1,7230268302	-0,2395826575	-0,4138302393
F 9,0	-0,1535453932	0,0060878016	-1,7852946
F 9,0	0,2180757976	1,5019907343	-0,0568434938
F 9,0	-1,5320175811	-0,0186897406	0,0804748593
F 9,0	-0,0329251552	-1,7672633468	-0,2740112558
N 7,0	-3,1352791064	2,982797037	-1,083259582
C 6,0	-2,0872169232	2,3714384284	-1,6463251071
H 1,0	-1,8010638359	1,3418518735	-1,4872381341
N 7,0	-1,4248294515	3,2551594499	-2,4005837569
C 6,0	-2,0732371785	4,4757423197	-2,3196928644
H 1,0	-1,7188352048	5,3474116752	-2,8481813009
C 6,0	-3,1452782313	4,3058617737	-1,493560855
H 1,0	-3,9006665398	5,0032303221	-1,166776379
C 6,0	-4,0692986578	2,3460261245	-0,1277703892
H 1,0	-3,7957827546	1,2888953982	-0,0969801394
H 1,0	-5,0759616965	2,4335063554	-0,5498606408
C 6,0	-3,9987534	2,9637239779	1,2742903242
H 1,0	-4,7708100841	2,4572457158	1,8700232371
H 1,0	-4,2980738402	4,0215817055	1,2303201686
C 6,0	-2,6356506321	2,8230076754	1,9651904155
H 1,0	-1,863093654	3,337041646	1,3784584089
H 1,0	-2,3415845099	1,7669312293	1,9827073029
C 6,0	-2,6471353095	3,3862938036	3,3908266972
H 1,0	-2,9016803747	4,4545316159	3,4007858264
H 1,0	-1,6640359541	3,2726180019	3,8600368584
H 1,0	-3,378281596	2,8631956197	4,0203387092
C 6,0	-0,1839712907	2,9696825307	-3,1347621878
H 1,0	0,1237160808	1,9501378756	-2,9018685793
H 1,0	0,5918269908	3,6639697337	-2,8046414922
H 1,0	-0,360381582	3,0822756816	-4,207508843

Apêndice B

[hmim][PF₆]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0044181614	0,0675945687	-0,0072545852
N 7,0	-0,0100442414	0,0117887074	1,3762330306
C 6,0	1,2558231874	-0,0399945849	1,8028676938
N 7,0	2,071635546	-0,023611159	0,74315371
C 6,0	1,3000761554	0,0411770218	-0,4047866381
C 6,0	-1,1897929473	0,1572978024	2,2572695393
C 6,0	-1,6862347688	1,6058203197	2,3172021501
C 6,0	-2,8326545437	1,7648801979	3,325545795
C 6,0	-3,3510907316	3,2077238106	3,4058937551
C 6,0	-4,4752802269	3,3921288849	4,4343303567
C 6,0	-4,9906467011	4,834302661	4,5082140494
C 6,0	3,5381512244	-0,0138901646	0,8165850505
F 9,0	1,7510115717	2,5376712305	2,8660364485
P 15,0	2,1730981347	2,2535970518	4,4541893686
F 9,0	0,9313741299	1,1297394463	4,5196759091
F 9,0	1,1421425033	3,4155778096	4,9345474785
F 9,0	2,573295605	1,8980936223	5,9845318081
F 9,0	3,3991084134	3,3080410026	4,3210152206
F 9,0	3,1663666964	1,0203791116	3,9054699659
H 1,0	1,5687177358	-0,0364996239	2,836310059
H 1,0	1,7410143317	0,0658817436	-1,3893463696
H 1,0	-0,9164386174	0,1248457414	-0,5809234808
H 1,0	3,9194111101	0,7345284367	0,1190083118
H 1,0	3,9319546014	-1,0008416977	0,5592638673
H 1,0	3,8266082009	0,2636366019	1,8311436301
H 1,0	-0,8798820592	-0,1799719561	3,2482833745
H 1,0	-1,959955793	-0,525217395	1,8826116154
H 1,0	-2,0191517475	1,9234831453	1,3185213726
H 1,0	-0,8473350385	2,2487387223	2,6045712574
H 1,0	-2,4785015998	1,4530907782	4,3179169228
H 1,0	-3,6631777308	1,0920663032	3,0602571738
H 1,0	-3,7114685309	3,5226681479	2,4143074179
H 1,0	-2,5146566216	3,8745285823	3,6580863767
H 1,0	-4,1109364644	3,0832565641	5,4243290226
H 1,0	-5,3087070811	2,7171937666	4,1885252354
H 1,0	-5,7903138754	4,9346726105	5,2517816014
H 1,0	-5,3918954981	5,1629716476	3,5406332859
H 1,0	-4,1870748228	5,52730568	4,7870582995

Apêndice B

[omim][PF₆]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0384285301	0,5300951612	0,1222784594
N 7,0	0,0215951936	0,2242694616	1,4715816644
C 6,0	1,2781457627	-0,1189810096	1,7719949332
N 7,0	2,0237269209	-0,0492118483	0,6639474162
C 6,0	1,2154902309	0,3554151646	-0,384936265
C 6,0	-1,0634122986	0,400860664	2,4612159271
C 6,0	-1,293936741	1,8757502504	2,8070703408
C 6,0	-2,3570641226	2,0336072451	3,9030580588
C 6,0	-2,6026126108	3,5011937922	4,282133757
C 6,0	-3,66051177,3	6632941688	5,3842061185
C 6,0	-3,8650387488	5,1081504176	5,8715043777
C 6,0	3,4702039191	-0,295263159	0,6112872503
F 9,0	2,3727619088	2,0975134579	3,108567646
P 15,0	2,781172833	1,5202634523	4,6191584037
F 9,0	1,3109459044	0,7186138833	4,6439991458
F 9,0	2,0837996306	2,8190504791	5,3038377525
F 9,0	3,1515192405	0,8870778508	6,0649258662
F 9,0	4,2188646775	2,2670023014	4,517763989
F 9,0	3,4254388195	0,1701318084	3,861025742
H 1,0	1,6460298137	-0,3570353234	2,7588092667
H 1,0	1,599016453	0,4846385445	-1,3852588145
H 1,0	-0,9547532918	0,8444749694	-0,3527622707
H 1,0	3,9450309867	0,51805935	0,0587545918
H 1,0	3,668424747	-1,2506677771	0,1181378968
H 1,0	3,8525421158	-0,3018380579	1,6326137931
H 1,0	-0,7646076271	-0,1564205029	3,351216613
H 1,0	-1,9616994012	-0,066740907	2,0441324285
H 1,0	-1,6038428816	2,4222471915	1,9047316156
H 1,0	-0,3448912142	2,3064943545	3,1436576128
H 1,0	-2,034107463	1,4802464207	4,7958840849
H 1,0	-3,3041255539	1,5774860496	3,5744624767
H 1,0	-2,9058490012	4,0581102276	3,3842167825
H 1,0	-1,6555078055	3,9456592967	4,6197092462
H 1,0	-3,3684604783	3,0425182495	6,2433369789
H 1,0	-4,6224454045	3,2616445263	5,0289112954
H 1,0	-4,5404964502	5,0908227401	6,7394576827
H 1,0	-2,9069422794	5,5042683036	6,2404296368
C 6,0	-4,4408945524	6,070931314	4,8222214429
C 6,0	-4,7194968826	7,4700312335	5,3856594766
H 1,0	-5,3728329484	5,6478958394	4,4172142337
H 1,0	-3,7487835199	6,1582649426	3,9738094882
H 1,0	-5,125898508	8,1382673597	4,6166821709
H 1,0	-5,4440718532	7,4292772434	6,2091869246
H 1,0	-3,8020021238	7,9295742876	5,7750576178

Apêndice B

[omim][Cl]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,0185798771	-0,0397879995	-0,0075843466
H 1,0	0,0711292893	0,053851995	1,0824193881
H 1,0	0,9958415239	-0,0882388424	-0,4217153048
H 1,0	-0,5106036775	-0,9984836766	-0,2177846334
C 6,0	-0,810269597	1,1319533033	-0,6006640999
H 1,0	-0,274410001	2,0717869476	-0,4045630769
H 1,0	-0,8524642088	1,0276882344	-1,694888461
C 6,0	-2,2382378857	1,2413469786	-0,0485111089
H 1,0	-2,1944121466	1,3439225862	1,0465466753
H 1,0	-2,775329859	0,300295048	-0,2453881486
C 6,0	-3,0346555787	2,4149610416	-0,6349640068
H 1,0	-2,5014876863	3,3551198486	-0,4331018477
H 1,0	-3,0726404592	2,3152124316	-1,7307481885
C 6,0	-4,4647562667	2,5208278832	-0,0877402277
H 1,0	-4,4267763104	2,6061059202	1,0086090655
H 1,0	-5,0075787767	1,5869318568	-0,3039167066
C 6,0	-5,2426160548	3,7152567415	-0,6573940719
H 1,0	-4,7234337174	4,6526268064	-0,4173354587
H 1,0	-5,2526043505	3,6428735068	-1,7553870728
C 6,0	-6,6841876102	3,7900780536	-0,1351282074
H 1,0	-6,6792411891	3,766528219	0,9633547825
H 1,0	-7,2561039201	2,9067823608	-0,4581580469
C 6,0	-7,4238278524	5,0748368555	-0,5258940851
H 1,0	-6,8752087038	5,9574959972	-0,1779455727
H 1,0	-8,4372998381	5,0939901301	-0,1119896787
N 7,0	-7,5507264442	5,2406901746	-1,9926151689
C 6,0	-6,8393205551	6,1267309288	-2,7001270306
H 1,0	-6,1047621532	6,8276087475	-2,2302186211
N 7,0	-7,1771557529	5,9960046297	-3,9920256461
C 6,0	-6,6140034284	6,7994691265	-5,0786147525
H 1,0	-5,8905449154	7,4945752523	-4,6499888058
H 1,0	-6,1123364906	6,148789262	-5,7997133257
H 1,0	-7,4092330627	7,3609776649	-5,5760024828
C 6,0	-8,1312129272	4,9955193054	-4,1113007708
H 1,0	-8,5580540398	4,7168165493	-5,0627815442
C 6,0	-8,3620543372	4,520941702	-2,8532804674
H 1,0	-9,0291879471	3,7476188032	-2,504424612
Cl 17,0	-4,988693697	7,7692269536	-0,8172858026

Apêndice B

emim][TOS]

Elemento	x	y	z
C 6,0	0,0054526644	0,004045471	-0,0087822844
N 7,0	-0,0051453522	-0,000419315	1,3283237601
C 6,0	1,3020019349	-0,0062594488	1,7791736078
C 6,0	2,105745364	-0,0066233288	0,6771216357
N 7,0	1,2751952067	-0,0014906911	-0,4309059029
C 6,0	-1,2168048049	0,1028664923	2,1528650615
C 6,0	1,6971706398	0,1168944282	-1,8422790666
C 6,0	2,3216779031	1,478361997	-2,1418381556
H 1,0	-0,8848392773	0,0807426317	-0,6233411972
H 1,0	1,5437197628	-0,0006695167	2,8307641112
H 1,0	3,1809109544	-0,0037718036	0,5883690414
H 1,0	-1,3617404825	-0,8270791711	2,7096022061
H 1,0	-2,0583710304	0,3060015144	1,4875254693
H 1,0	-1,1032367153	0,9486674343	2,8333601781
H 1,0	0,7971634461	-0,0254613208	-2,4431436785
H 1,0	2,3876465813	-0,7090086376	-2,0449196894
H 1,0	2,6176167803	1,5068761261	-3,1965096268
H 1,0	1,5872807163	2,2685608567	-1,9632847931
S 16,0	-1,8205001393	2,531336085	-0,7391583968
O 8,0	-2,6210595809	1,268611834	-0,5470502869
O 8,0	-0,822028903	2,3678303508	-1,8439657527
O 8,0	-1,2247918999	3,0294991821	0,5344232304
C 6,0	-2,9923634706	3,7893734953	-1,2869060532
C 6,0	-3,7713286888	3,556412799	-2,4246851974
C 6,0	-3,1137469479	4,9871155423	-0,5855171347
C 6,0	-4,6706397011	4,529971959	-2,854533508
H 1,0	-3,6755893016	2,6177466565	-2,9623229673
C 6,0	-4,0198648135	5,956743408	-1,0283204851
H 1,0	-2,5049306164	5,1485847176	0,298297726
C 6,0	-4,8087860174	5,7476034991	-2,1660953428
H 1,0	-5,278295324	4,3428930277	-3,7382919717
H 1,0	-4,113853977	6,8896624208	-0,475682204
C 6,0	-5,773930064	6,8035964598	-2,655771974
H 1,0	-5,9255586574	7,5863897643	-1,9046873281
H 1,0	-5,403008944	7,2890172242	-3,5686918835
H 1,0	-6,7535621582	6,3720693886	-2,8949915092
H 1,0	3,2171961437	1,6567044226	-1,5353820195

Apêndice B

[emim][NTf₂]

Elemento	x	y	z
C 6,0	0,3901461431	-0,263087161	0,0358441473
H 1,0	0,429201292	-0,2461154821	1,130024327
H 1,0	1,3807829531	-0,5475957608	-0,3371612985
C 6,0	-0,693369939	-1,2459887225	-0,4048072335
H 1,0	-1,6745498225	-0,9490987709	-0,0265384891
H 1,0	-0,4826146329	-2,2608274085	-0,0542189883
N 7,0	-0,8081942278	-1,3237367546	-1,8798109291
C 6,0	-1,7135878438	-0,6652582341	-2,6166059904
H 1,0	-2,5044134315	-0,0166381561	-2,2255265267
N 7,0	-1,4890838432	-0,9391531476	-3,9096958039
C 6,0	-2,2892488979	-0,4324848398	-5,0346769754
H 1,0	-2,923795941	0,3810011648	-4,6768035004
H 1,0	-1,6140238201	-0,0552831095	-5,8059776448
H 1,0	-2,9021549207	-1,2421640722	-5,4396254083
C 6,0	-0,4090925768	-1,7996434303	-4,0007313596
H 1,0	-0,0476441663	-2,1647777586	-4,9498631753
C 6,0	0,0198369682	-2,037244721	-2,7278297382
H 1,0	0,8300988931	-2,6462356236	-2,3573496993
N 7,0	-3,9089320841	1,1470950543	-1,4867813348
S 16,0	-4,3081207552	2,436725848	-2,3962687732
O 8,0	-5,6515177573	2,9811063246	-2,2210839664
O 8,0	-3,7991199545	2,1410973609	-3,7482063561
C 6,0	-3,1292337771	3,7791105239	-1,7798783861
F 9,0	-3,2997020462	4,8923466537	-2,505715323
F 9,0	-3,3461087043	4,0589121177	-0,4919066031
S 16,0	-4,569173537	0,7415226841	-0,0539182019
O 8,0	-3,6194546797	-0,1975986756	0,5697943811
O 8,0	-5,1534404412	1,8241064236	0,7328579315
C 6,0	-6,0143586632	-0,3733282216	-0,5441276876
F 9,0	-6,926361098	0,2992312151	-1,2511909287
F 9,0	-5,5705386731	-1,4057299614	-1,2902398398
F 9,0	-6,5916941676	-0,8664120807	0,5602159563
F 9,0	-1,8494033715	3,3726676592	-1,9184373381
H 1,0	0,1623230195	0,750879417	-0,3082501707

[omim][NTf₂]

Elemento	x	y	z
C 6,0	0,0420853763	0,0103680321	-0,0181227864
H 1,0	0,0792814026	0,0849856736	1,0763718152
H 1,0	1,0752071559	-0,0119120805	-0,3850999469
H 1,0	-0,4214877601	-0,9527353077	-0,2687353512
C 6,0	-0,7421630602	1,1790211584	-0,6267302498
H 1,0	-0,2343652409	2,1242616359	-0,3871071805
H 1,0	-0,7298559578	1,0960595021	-1,7233423275
C 6,0	-2,1966228695	1,2503317505	-0,1417697731
H 1,0	-2,2076057014	1,331488733	0,9559356176
H 1,0	-2,7051580799	0,303788917	-0,3826371508
C 6,0	-2,9875243909	2,4200572162	-0,7433318167
H 1,0	-2,4813562884	3,3653358066	-0,4997572382
H 1,0	-2,9733908473	2,3421289996	-1,8410072776
C 6,0	-4,4422092313	2,4865941447	-0,2583959524
H 1,0	-4,4557758413	2,5576731185	0,8394232102
H 1,0	-4,9542013514	1,5450614426	-0,5109658467
C 6,0	-5,2257620744	3,6683140406	-0,8476775414
H 1,0	-4,7271271251	4,6097434289	-0,5814273701
H 1,0	-5,1979969525	3,6035802025	-1,9453801362
C 6,0	-6,6810977878	3,715696614	-0,3642104776
H 1,0	-6,7022129655	3,7498595678	0,7334190371
H 1,0	-7,2091374734	2,7949201514	-0,6532644765
C 6,0	-7,467783784	4,943041716	-0,8399178788
H 1,0	-6,965318126	5,8685998669	-0,5480135024
H 1,0	-8,4772473409	4,9519766198	-0,4168367915
N 7,0	-7,6275596139	4,9884490088	-2,3123593524
C 6,0	-6,9435648398	5,7868802136	-3,1437414543
H 1,0	-6,1920320023	6,5239766667	-2,8457873754
N 7,0	-7,3367852858	5,5286530915	-4,4000472748
C 6,0	-6,846070318	6,2148219596	-5,6043945698
H 1,0	-5,9912265833	6,8367764995	-5,3318618854
H 1,0	-6,5349312828	5,4663708576	-6,3369211481
H 1,0	-7,6460211599	6,8329679445	-6,0204806888
C 6,0	-8,2996592524	4,5356565945	-4,3685409823
H 1,0	-8,7691240544	4,1669089979	-5,2676934109
C 6,0	-8,4789657117	4,1952843707	-3,0600710266
H 1,0	-9,1341472547	3,4702444708	-2,6023021373
N 7,0	-4,8219327267	7,8645692696	-2,2473300427
S 16,0	-3,7061389929	8,2850070468	-3,356936882
O 8,0	-3,1863167352	9,6480265087	-3,2906761466
O 8,0	-4,1943400154	7,7437025047	-4,6387902932
C 6,0	-2,2428316249	7,1600082682	-2,9509025472
F 9,0	-1,2739839287	7,3469207324	-3,8581524484
F 9,0	-1,7566563833	7,4184932563	-1,733399315
S 16,0	-5,0049254664	8,5541772594	-0,7827690397
O 8,0	-5,7847242381	7,5950203908	0,0195053923
O 8,0	-3,8307106551	9,2042187365	-0,2076640903
C 6,0	-6,2461689765	9,9403397452	-1,1144204646
F 9,0	-5,7455475047	10,8521930733	-1,9520347012
F 9,0	-7,3720515085	9,4320315194	-1,6602747829
F 9,0	-6,569938427	10,5372999735	0,0408341155
F 9,0	-2,6230466553	5,8673144793	-2,9944312345

Apêndice B

[mmim][DMP]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,1084276573	0,0300215031	0,0125014315
N 7,0	-0,0811639939	-0,0907367873	1,3449309281
C 6,0	1,239662267	-0,155793882	1,7593993475
C 6,0	2,0165767059	-0,0737097987	0,6399606188
N 7,0	1,1534511555	0,0407380343	-0,4370418907
C 6,0	-1,2819242126	-0,1479833405	2,1937455774
C 6,0	1,4978542912	0,144120731	-1,8609288811
H 1,0	-0,9788081297	0,0948073909	-0,6586829964
H 1,0	1,5088493539	-0,2565529018	2,7997391915
H 1,0	3,0891416326	-0,0897427423	0,5204570058
H 1,0	-1,2455918124	-1,0570747502	2,7996795799
H 1,0	-2,1564704219	-0,1654750249	1,5309931149
H 1,0	-1,3063938326	0,7311210789	2,8436411837
H 1,0	2,0958973476	-0,7223281782	-2,1546832521
H 1,0	2,0630059577	1,0632682305	-2,036769304
O 8,0	-1,8567126442	0,1397292509	-2,2282034942
P 15,0	-3,2249586826	-0,1966632093	-1,6577230943
O 8,0	-3,3518225258	-0,2055017497	-0,1440378751
O 8,0	-3,6899672555	-1,6159548077	-2,3123445751
O 8,0	-4,3890650702	0,7667133735	-2,3116128744
C 6,0	-4,4852578996	2,1145225666	-1,8577587568
H 1,0	-3,5784812871	2,679338244	-2,1121459069
H 1,0	-4,6484367051	2,1517518976	-0,7737488895
C 6,0	-4,9356853477	-2,1933321834	-1,9116996195
H 1,0	-5,7749733045	-1,5799011689	-2,2595436032
H 1,0	-4,985569801	-2,2971633245	-0,8217631451
H 1,0	-4,9859441091	-3,18010303	-2,3805497454
H 1,0	-5,3406466126	2,5609086512	-2,3730642899
H 1,0	0,5625134916	0,1616954704	-2,4265775062

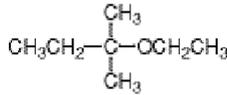
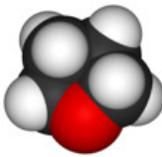
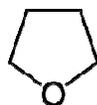
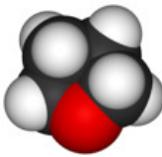
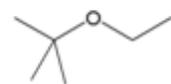
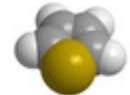
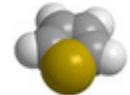
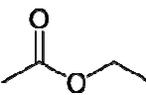
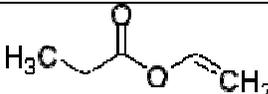
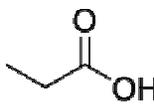
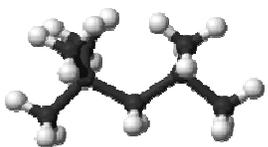
Apêndice B

[emim][DEP]

Elemento	x	y	z
C 6,0	-0,005009601	-0,0152115486	-0,002776459
N 7,0	-0,0010236758	-0,0091997154	1,3370210866
C 6,0	1,3097512191	0,0115638002	1,7830013091
C 6,0	2,1080255384	0,0165092373	0,6762247001
N 7,0	1,2696214577	-0,0006526483	-0,4246280677
C 6,0	-1,2087552679	-0,0213903539	2,1786465017
C 6,0	1,6749587265	-0,0118657274	-1,8485715706
C 6,0	1,170735077	1,2129812761	-2,6089858378
H 1,0	-0,878051095	-0,0195612345	-0,6867382402
H 1,0	1,5566032537	0,0192058671	2,8335765425
H 1,0	3,1828472844	0,0268518731	0,5791568129
H 1,0	-1,1612393449	-0,8811258419	2,852373767
H 1,0	-2,0850190164	-0,0998137842	1,5203348083
H 1,0	-1,2472292276	0,9037161036	2,7605782103
H 1,0	1,280854898	-0,9296455987	-2,2940654443
H 1,0	2,7670155626	-0,0717282411	-1,8503683124
H 1,0	1,5439291324	1,168636682	-3,6383320176
H 1,0	0,0765619682	1,2191852283	-2,6431575317
H 1,0	1,5341695891	2,140086597	-2,1509116547
O 8,0	-1,943293168	0,0620795315	-2,0764866056
P 15,0	-3,3040031664	-0,2618057442	-1,4780820165
O 8,0	-3,4138898935	-0,2593850116	0,0352412904
O 8,0	-3,7832288314	-1,6835365008	-2,1177271158
O 8,0	-4,4666839906	0,7066230954	-2,1288161805
C 6,0	-4,5427530566	2,0711482404	-1,7013384241
C 6,0	-5,712293112	2,7333915849	-2,4134151507
H 1,0	-3,6016397166	2,5829322237	-1,9490626348
H 1,0	-4,6758792636	2,1038463716	-0,6119563961
H 1,0	-5,7935122822	3,7855338418	-2,1115651885
H 1,0	-5,577042389	2,6924530445	-3,4999736153
H 1,0	-6,6526510978	2,2285065326	-2,1649430653
C 6,0	-5,0217253492	-2,273923813	-1,6889380332
C 6,0	-5,1342328174	-3,6527278026	-2,3201028426
H 1,0	-5,8527070264	-1,6306127742	-2,0054637772
H 1,0	-5,0329288013	-2,3364868044	-0,5938761742
H 1,0	-6,0764907251	-4,1288532845	-2,0201816508
H 1,0	-5,1138391196	-3,5815368688	-3,4133398882
H 1,0	-4,3045133108	-4,2945140852	-2,002432363

APÊNDICE C

Tabela C.1 – Composição e estruturas dos compostos.

Nome	Classe	Composição	Estrutura 2D	Estrutura 3D
TAE	Éter	C ₇ H ₁₆ O		
THF	Éter	C ₄ H ₈ O		
ETBE	Éter	C ₆ H ₁₄ O		
Tiofeno	Aromático	C ₄ H ₄ S		
Acetato de etila	Éster	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃		
Propionato de vinil	Éster	C ₅ H ₈ O ₂		
Ácido Propiônico	Ácido	CH ₃ CH ₂ COOH		
2,2,4-trimetilpentano	Alcano	C ₈ H ₁₈		
Ácido Acético (Etanóico)	Ácido	CH ₃ COOH	