



**Universidade Federal de Uberlândia**  
**Faculdade de Engenharia Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia**  
**Química**



**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**  
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Avaliação do Método Monte Carlo para predição da densidade de líquidos iônicos e de sua aplicação para absorção de CO<sub>2</sub>**

**Aluno:** Paulo Henrique Ramos Silva

**Orientador:** Lucienne Lobato Romanielo

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química em  
28/09/2018.

Uberlândia – MG

Setembro – 2019

**Universidade Federal de Uberlândia  
Faculdade de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**PAULO HENRIQUE RAMOS SILVA**

Avaliação do Método Monte Carlo para predição da densidade de líquidos iônicos e de sua aplicação para absorção de CO<sub>2</sub>

Uberlândia – MG

Setembro - 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S586a  
2019

Silva, Paulo Henrique Ramos, 1988  
Avaliação do Método Monte Carlo para predição da densidade de líquidos iônicos e de sua aplicação para absorção de CO<sub>2</sub> [recurso eletrônico] / Paulo Henrique Ramos Silva. - 2019.  
Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.1372>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.  
1. Engenharia química. 2. Monte Carlo, Método de. 3. Solventes. 4. Software de aplicação. I. Romanielo, Lucienne Lobato, 1965, (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.


CDU: 66.0

---

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química em 28/09/2018.


Banca Examinadora:



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucienne L. Romanielo  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi e Silva  
(PPGEQ/UFBa)



Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca  
(PPQUI/UFU)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori  
(PPG-EQ/UFU)

# **AGRADECIMENTOS**

A todos que contribuíram com carinho, conselhos e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial, à minha orientadora Lucienne Lobato Romanielo pelo direcionamento a mim dispensado.

Aos professores Luís Cláudio Oliveira Lopes e Valéria Viana Murata pelo suporte e pela disponibilização do cluster que foi fundamental para realização deste trabalho.

Aos amigos do departamento da Universidade Federal de Uberlândia.

Aos meus pais e irmãos pelo carinho, paciência e apoio nos momentos mais difíceis.

## RESUMO

AUTOR: Paulo Henrique Ramos Silva

TÍTULO: Avaliação do Método Monte Carlo para predição da densidade de líquidos iônicos e de sua aplicação para absorção de CO<sub>2</sub>

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lucienne Lobato Romanielo

Programada de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química – UFU

---

A possibilidade de síntese de um número quase ilimitado de diferentes líquidos iônicos, através da combinação de diferentes cátions e ânions, tem despertado o interesse da comunidade acadêmica e industrial visando sua aplicação em diversas áreas tais como a catálise; a biocatálise; os processos de extração e separação e eletroquímica. Trabalhos recentes reforçam a pesquisa sobre o uso deste solvente em processos de captura de gases tais como CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S. Portanto, é desejável desenvolver ferramentas capazes de prever as propriedades de um potencial líquido iônico antes de sua síntese. Neste sentido, a simulação molecular tem se mostrado uma ferramenta poderosa. A base da simulação molecular, que envolve os métodos de dinâmica e Monte Carlo é a descrição dos potenciais de interação entre os átomos através de campos de força. Assim, objetivando-se aclarar a relevância das variáveis características ao método de Monte Carlo e dos parâmetros dos campos de força na predição da densidade de líquidos iônicos e da solubilidade de dióxido de carbono nesses líquidos, realizou-se um estudo paramétrico, envolvendo líquidos iônicos próticos e apróticos, utilizando-se o *software* Cassandra. Diferentes formas de contabilização das interações eletrostáticas, de campos de força e de probabilidade de movimento foram avaliadas. Os resultados revelaram que o método de contabilização de carga Damped Shifted Force reduziu o tempo de processamento sem perda da qualidade dos resultados. A utilização da probabilidade de diedros se mostrou importante para alguns líquidos iônicos apróticos, quando se utilizando campos de força baseados no CHARMM, especialmente no caso dos líquidos iônicos apróticos à base de imidazólio. Campos de força não têm sido sistematicamente estudados para predição de propriedades de líquidos iônicos próticos e os campos de força testados, desenvolvidos utilizando-se diferentes ferramentas, indicou que não são facilmente transferíveis.

Palavras-chave: líquido iônico, Monte Carlo, simulação computacional, campo de força, equilíbrio de fases, absorção.

## ABSTRACT

AUTOR: Paulo Henrique Ramos Silva

TÍTULO: Avaliação do Método Monte Carlo para predição da densidade de líquidos iônicos e de sua aplicação para absorção de CO<sub>2</sub>

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lucienne Lobato Romanielo

Programada de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química – UFU

---

The ionic liquids synthesis' possibilities, by combining different cations and anions, are almost boundless. This has aroused academic and industrial community's interest, aiming its application in several areas such as catalysis, biocatalysis, extraction and separation; and electrochemistry. Many recent research reinforces this kind of solvents' importance on CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S capture processes. Therefore, it is desirable to develop tools capable to predict the properties of a potential Ionic Liquid before its synthesis. In this context, the molecular simulation has proven to be a powerful tool. The molecular simulation basis, using the dynamic and Monte Carlo methods, is a description of the potential interactions between the atoms through force fields. In order to clarify the relevance of intrinsic variables of Monte Carlo method and the force field parameters in the prediction of ionic liquids density and carbon dioxide solubility in these liquids, a parametric study, involving protic and aprotic ionic liquids, was developed by using Cassandra software. Different accounting methods for electrostatic interactions, force fields and motion probability were evaluated. The results showed that the Damped Shifted Force method has reduced the processing time with no results quality loss. The use of dihedrals probability proved to be important to some aprotic ionic liquids when using CHARMM force field, especially in imidazolium compounds based ionic liquids. Force fields have not been systematically studied for protic ionic liquids properties prediction and tried force fields, developed by using different tools, have denoted that they are not easily transferable.

Keywords: ionic liquid, Monte Carlo, computational simulation, force field, phase equilibria, absorption.

# SUMÁRIO

RESUMO .....	6
ABSTRACT .....	7
SUMÁRIO.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS .....	12
NOMENCLATURA .....	13
1. Introdução.....	17
2. Revisão bibliográfica.....	19
2.1. Propriedades macroscópicas dos líquidos iônicos.....	23
2.1.1. Ponto de fusão.....	23
2.1.2. Viscosidade.....	25
2.1.3. Densidade.....	26
2.2. Solubilidade de CO <sub>2</sub> em Líquidos Iônicos .....	30
2.2.1. Líquidos Iônicos apróticos (LIA) .....	30
2.2.2. Líquidos Iônicos Próticos.....	35
2.3. Modelagem e simulação molecular na determinação da densidade de líquidos iônicos e absorção de dióxido de carbono .....	37
2.4. O Método Monte Carlo .....	39
3. Materiais e Métodos .....	47
3.1. O Software Cassandra .....	47
3.2. Avaliação do efeito das variáveis de entrada do método Monte Carlo.....	51
3.2.1. Avaliação do Método de contabilização das interações eletrostáticas.....	51
3.2.2. Avaliação do tipo e probabilidade de movimento para reconstrução da molécula e influência da quantidade de moléculas do sistema .....	52
3.3. Avaliação do Campo de Força para líquidos iônicos .....	54
3.3.1. Líquidos Iônicos Apróticos .....	54
3.3.2. Líquidos Iônicos Próticos.....	54
3.4. Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor do CO <sub>2</sub> .....	56
3.5. Predição da absorção de CO <sub>2</sub> em líquidos iônicos .....	56
3.5.1. Absorção de CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] .....	56
3.5.2. Absorção CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][BNZ <sup>-</sup> ] .....	57
3.5.3. Absorção de CO <sub>2</sub> em [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] .....	57
4. Resultados e Discussão .....	59
4.1. Avaliação do método de contabilização das interações eletrostáticas .....	59
4.2. Avaliação do tipo e probabilidade de movimento para reconstrução da molécula e influência da quantidade de moléculas do sistema na predição da densidade .....	60



4.3.	Avaliação do Campo de Força para líquidos iônicos .....	62
4.3.1.	Líquidos apróticos .....	62
4.3.2.	Líquidos iônicos próticos .....	63
4.4.	Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor do CO <sub>2</sub> .....	65
4.5.	Predição da solubilidade de CO <sub>2</sub> em líquidos iônicos .....	67
4.5.1.	Absorção de CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] .....	67
4.5.2.	Absorção CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][BNZ <sup>-</sup> ] .....	68
4.5.3.	Absorção de CO <sub>2</sub> em [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] .....	69
5.	Conclusão .....	71
6.	Referências Bibliográficas .....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de CO <sub>2</sub> atmosférico no Observatório Mauna Loa (EUA) entre os anos de 1958 e 2018, tomadas no mês julho de cada ano. Fonte: <a href="http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record">http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record</a> . ....	19
Figura 2 - Diversas tecnologias e materiais disponíveis para captura e estocagem de CO <sub>2</sub> (CCS) atualmente. Adaptada de Kumar e Kim (2016). ....	20
Figura 3 - Estruturas de líquidos iônicos próticos: (a) nitrato de 2-hidroxietilamônio [2-HEA <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] e (b) butanoato de dietilamônio [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ]. ....	21
Figura 4 - Exemplos de íons formadores de líquidos iônicos apróticos. (R) = Me (metil), Et (etil), Hex (hexil) e Oct (octil). Fontes: Sambasivarao e Acevedo (2009); Doherty et al. (2017). ....	22
Figura 5 - Valores de densidade em função da temperatura de alguns líquidos iônicos próticos, reportados por Álvarez et al. (2010) e Alcantara et al. (2018) em pressão atmosférica. ....	29
Figura 6 - Efeito da temperatura e da pressão na absorção de CO <sub>2</sub> em alguns líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM <sup>+</sup> ]. Fonte: Aki et al. (2004) ....	30
Figura 7 - Efeito do ânion na absorção de CO <sub>2</sub> à temperatura de 298,2 K em líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM <sup>+</sup> ]. Fonte: Aki et al. (2004). ....	31
Figura 8 - Efeito do ânion na absorção de CO <sub>2</sub> à temperatura de 313,2 K em líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM <sup>+</sup> ]. Aki et al. (2004) ....	31
Figura 9 - Efeito do ânion na absorção de CO <sub>2</sub> à temperatura de 333,1 K em líquidos iônicos baseados no cátion [BMIM <sup>+</sup> ]. Fonte: Aki et al. (2004). ....	32
Figura 10 - Efeito da cadeia alquílica do cátion na absorção de CO <sub>2</sub> em líquidos iônicos baseados no ânion [Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. Fonte: Aki et al. (2004). ....	32
Figura 11 - Diagrama Pressão-Composição do sistema binário CO <sub>2</sub> + [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. Fonte: Carvalho et al. (2009). ....	33
Figura 12 - Diagrama Pressão-Composição do sistema binário CO <sub>2</sub> + [BMIM <sup>+</sup> ][DCA <sup>-</sup> ]. Fonte: Carvalho et al. (2009). ....	33
Figura 13 - Isotermas da solubilidade de CO <sub>2</sub> no líquido iônico aprótico [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. Temperatura expressa em Kelvins. Fonte: Raeissi e Peters (2009). ....	34
Figura 14 - Isotermas do sistema binário CO <sub>2</sub> + [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ]. Fonte: Alcantara et al. (2018) ....	35
Figura 15 - Fração molar de CO <sub>2</sub> nos líquidos [m-2-HEA <sup>+</sup> ][HCOO <sup>-</sup> ] (a) e [m-2-HEA <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ] (b). Fonte: Mattedi et al. (2011). ....	36
Figura 16 - Algoritmo Metropolis Monte Carlo. Fonte: Adaptada do workshop Use of Monte Carlo in Calculations Using Probabilistic Methods to Solve Problems ....	40
Figura 17 - Desenho esquemático indicando como o diedro de uma cadeia é definido. ...	41
Figura 18 - Desenho esquemático indicando como o diedro de uma cadeia é definido. ...	42
Figura 19 - Desenho esquemático indicando como o diedro impróprio é definido. ....	42
Figura 20 - Isotermas experimentais e simuladas da solubilidade de CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. Simulações realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e valores experimentais segundo Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009. ....	45
Figura 21 - Isotermas experimentais e simuladas da solubilidade de CO <sub>2</sub> em [HMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. Simulações realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e valores experimentais segundo Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009. ....	46

Figura 22 - Exemplos de moléculas e seus respectivos fragmentos. Fonte: Shah et al. (2017) .....	48
Figura 23 - Interface gráfica do software Avogadro representando a construção do cátion [EMIM <sup>+</sup> ]. .....	50
Figura 24 - Descrição do cátion [EMIM <sup>+</sup> ] gerada no software Avogadro no formato PDB. ....	50
Figura 25 - Avaliação do efeito do método de contabilização de cargas eletrostáticas para os líquidos iônicos [BMIM <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] e [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]. ....	59
Figura 26 - Efeitos da inserção da probabilidade de diedros na simulação da densidade dos líquidos iônicos apróticos [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] e as demais para o [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. ....	61
Figura 27 - Comparativo das densidades simuladas segundo os campos de força propostos por Singh (2015) e Doherty et al. (2017) para o líquido iônico [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. ....	63
Figura 28 - Efeito do campo de força na simulação da densidade do líquido iônico [m-2-HEA <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ]. Valor de referência: 1100,83 kg.m <sup>-3</sup> segundo Álvarez et al. (2010). ....	64
Figura 29 - Simulação da densidade do líquido iônico prótico [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] à pressão atmosférica e diferentes temperaturas. ....	65
Figura 30 - Comparação do equilíbrio líquido-vapor do CO <sub>2</sub> - NIST e simulado neste trabalho. ....	66
Figura 31 - Simulação da absorção de CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] à temperatura de 333 K. ....	67
Figura 32 - Comparação da isoterma de absorção de CO <sub>2</sub> em [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] calculada neste trabalho com a simulação realizada por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e dados experimentais. (Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009) .....	68
Figura 33 - Simulação do equilíbrio de fases do sistema CO <sub>2</sub> + [BMIM <sup>+</sup> ][BNZ <sup>-</sup> ] à temperatura de 333 K e pressão de 10 bar. ....	69
Figura 34 - Simulações da fração molar de CO <sub>2</sub> em [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] à temperatura de 333 K e diferentes pressões. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ponto de fusão de alguns brometos de tetraalquilamônio. Me = metil, Et = etil, Bu = butil, Hex = hexil e Oct = octil. Fonte: Silva (2004) .....	24
Tabela 2 - Ponto de fusão de alguns sais de cloreto. Fonte: Silva (2004) .....	24
Tabela 3 - Ponto de fusão de alguns líquidos iônicos formados com o cátion [EMIM <sup>+</sup> ]. Fonte: Silva (2004) .....	24
Tabela 4 - Viscosidade de alguns líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM <sup>+</sup> ] a 20 °C. Fonte: Silva (2004). .....	25
Tabela 5 - Densidade de líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM <sup>+</sup> ] a 30 °C. Fonte: Silva (2004) .....	26
Tabela 6 – Compilação das densidades experimentais de alguns líquidos iônicos apróticos à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Fonte: Sambasivarao e Acevedo (2009) .....	27
Tabela 7 – Efeito da temperatura sobre a densidade experimental de alguns líquidos iônicos apróticos. Fonte: Compilação realizada por Sambasivarao e Acevedo (2009). ....	28
Tabela 8 - Alguns métodos de modelagem molecular e códigos de simulação utilizados atualmente. Fonte: Adaptada de Shah et al. (2017). .....	38
Tabela 9 - Principais ensembles utilizados em simulação molecular. N = número de moléculas, V = volume, P = pressão, T = temperatura e $\mu$ = potencial químico. ....	38
Tabela 10 - Valores calculados e experimentais para alguns líquidos iônicos apróticos à base de imidazólio. Fonte: Sambasivarao e Acevedo (2009). ....	44
Tabela 11 - Probabilidades de movimentos para simulações dos sais [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] e [BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]. .....	53
Tabela 12 - Probabilidades de movimentos para simulações dos sais [m-2-HEA <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ] e [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ]. .....	55
Tabela 13 - Densidades simuladas para os líquidos iônicos [BMIM <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ], [BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] e [BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] pelos métodos Ewald e DSF. ....	60
Tabela 14 - Comparativo das densidades simuladas sem e com probabilidade de diedros e experimental. Desvio percentual dos resultados simulados neste trabalho em relação aos simulados segundo Doherty et al. (2017). .....	62
Tabela 15 - Desvio entre densidade do líquido iônico prótico [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] calculada neste trabalho e experimental relatada por Alcantara et al. (2018). Temperaturas expressas em Kelvin. ....	65
Tabela 16 - Desvio relativo entre as densidades de equilíbrio líquido-vapor do CO <sub>2</sub> obtidas neste trabalho e as relatadas pelo NIST. ....	66
Tabela 17 - Ponto de bolha da mistura CO <sub>2</sub> + [DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ] em função da composição à temperatura de 333 K. Fonte: Alcantara et al. (2018). ....	70

# NOMENCLATURA

## Abreviaturas

<i>AMBER</i>	<i>Assisted Model Building and Energy Refinement</i>
C	Canônico
CF1	campo de força 1
CF2	campo de força 2
CF3	campo de força 3
<i>CHARMM</i>	<i>Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics</i>
ELV	equilíbrio líquido-vapor
Et	etil
GC	Grande Canônico
<i>GE</i>	<i>Gibbs Ensemble</i>
<i>GEMC</i>	<i>Gibbs Ensemble Monte Carlo</i>
<i>GROMACS</i>	<i>GRoningen MACHine for Chemical Simulations</i>
He	hexil
LB	Lorentz-Berthelot
LI	líquido iônico
LIA	líquido iônico aprótico
LIP	líquido iônico prótico
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MD	dinâmica molecular
Me	metil
<i>NIST</i>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<i>NRTL</i>	<i>non-random two-liquid model</i>
Oct	octil
<i>OPLS</i>	<i>Optimized Potential for Liquid Simulations</i>
<i>OPLS-AA</i>	<i>Optimized Potential for Liquid Simulations All Atoms</i>
<i>PDB</i>	<i>protein data bank</i>
PF	ponto de fusão
QM	mecânica quântica e estrutura eletrônica
<i>TraPPE</i>	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>
UA	<i>united atom</i>
<i>UFF</i>	<i>Universal Force Field</i>

## Íons

[ACE <sup>-</sup> ]	acetato
[Ace <sup>-</sup> ]	acesulfamato
[Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	heptaclorodialuminato
[AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroaluminato
[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluorborato
[BNZ <sup>-</sup> ]	benzoato
[Br <sup>-</sup> ]	brometo
[Bu <sup>-</sup> ]	butanoato
[CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ]	trifluoroacetato
[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	trifluorometilsulfonato
[Chol <sup>+</sup> ]	colina
[Cl <sup>-</sup> ]	cloreto

[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	perclorato
[DCA <sup>-</sup> ]	dicianamida
[HCOO <sup>-</sup> ]	formato
[iBu <sup>-</sup> ]	isobutanoato
[m-2-HEA <sup>+</sup> ]	<i>n</i> -metil-2-hidroxi-etilamônio
[MS <sup>-</sup> ]	metilsulfato
[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO <sup>-</sup> ]	heptafluorobutanoato
[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	<i>n</i> -nonafluorobutilsulfonato
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato
[Pent <sup>-</sup> ]	pentanoato
[Pf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	bis(pentafluoroetilsulfonil)amida
[PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato
[PROP <sup>-</sup> ]	propanoato
[R <sub>2</sub> IM <sup>+</sup> ]	1,3-dialquil-imidazólio
[R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ]	tetraalquilamônio
[R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> ]	tetraalquilfosfônio
[RMIM <sup>+</sup> ]	1-alkil-3-metilimidazólio
[RPyr <sup>+</sup> ]	<i>n</i> -alquilpiridínio
[Sacc <sup>-</sup> ]	sacarinato
[SCN <sup>-</sup> ]	tiocinato
[TCM <sup>-</sup> ]	tricianometamida
[Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	bis(trifluorometilsulfonil)amida
[Tf <sub>3</sub> C <sup>-</sup> ]	tris(trifluorometilsulfonil)metida
[TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato

### Líquidos iônicos

[2-HEA <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato de 2-hidroxi-etilamônio
[BMIM <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ]	acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	heptaclorodialuminato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][BNZ <sup>-</sup> ]	benzoato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][DCA <sup>-</sup> ]	dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-butil-3-metilimidazólio
[BMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio
[BPyr <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroeto de butilpiridínio
[BPyr <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluoroborato de butilpiridínio
[DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ]	butanoato de dietilamônio
[EMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	heptaclorodialuminato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroeto de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroaluminato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio

[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	heptaclorodialuminato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroaluminato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluorborato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazólio
[HMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[m-2-HEA <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ]	acetato de <i>n</i> -metil-2-hidroxiethylamônio
[m-2-HEA <sup>+</sup> ][HCOO <sup>-</sup> ]	formato de <i>n</i> -metil-2-hidroxiethylamônio
[MMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	heptaclorodialuminato de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetracloroaluminato de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluorborato de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	nitrato de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1,3-dimetilimidazólio
[MMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato de 1,3-dimetilimidazólio
[NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetrabutylamônio
[NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetraethylamônio
[NHe <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetrahexylamônio
[NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetramethylamônio
[NOct <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetraoctylamônio
[NR <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	brometo de tetraalkylamônio
[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	tetrafluorborato de 1-octil-3-metilimidazólio
[OMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio
[OMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio
[OMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-octil-3-metilimidazólio
[OMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	trifluorometano-sulfonato de 1-octil-3-metilimidazólio
[PrMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio

## Símbolos

$\mu$	potencial químico
$\text{\AA}$	ângstrom
$a_0, a_1, a_2 \text{ e } a_3$	parâmetros da equação da energia de diedros
$m$	parâmetro de energia da interação repulsão-dispersão
$N$	número de moléculas
$n$	parâmetro de energia da interação repulsão-dispersão
$P$	pressão
$r_{ij}$	distância entre os átomos $i$ e $j$
$T$	temperatura
$U_{\text{ângulos}}$	energia associada aos ângulos
$U_{\text{diedros}}$	energia associada aos diedros próprios
$U_{\text{impróprios}}$	energia associada aos diedros impróprios
$U_{\text{inter}}$	energia intermolecular
$U_{\text{inter,coul}}$	energia eletrostática de moléculas diferentes
$U_{\text{inter,vdW}}$	energia de van der Waals de moléculas diferentes
$U_{\text{intra}}$	energia intramolecular
$U_{\text{intra,coul}}$	energia eletrostática da mesma molécula
$U_{\text{intra,vdW}}$	energia de van der Waals da mesma molécula
$U_{\text{ligação}}$	energia de ligação
$U_{\text{ligado}}$	energia de átomos ligados
$U_{LJ}$	energia de Lenar-Jones
$U_{\text{não-ligado}}$	energia de átomos não ligados
$U_{\text{total}}$	energia total
$V$	volume
$\delta$	parâmetro da equação da energia de diedros
$\epsilon_{ij}$	parâmetro de energia da interação repulsão-dispersão
$\sigma_{ij}$	diâmetro de colisão atômica



## 1. Introdução

O crescente aumento da emissão de dióxido de carbono na atmosfera decorrente dos avanços tecnológicos e consequentemente do aquecimento global provocou a criação de políticas internacionais de restrição da emissão desse gás. Em busca de métodos para a captura e armazenagem do CO<sub>2</sub> foram desenvolvidas várias tecnologias. Dentre as mais utilizadas estão aquelas que envolvem membranas de separação baseadas em polímeros, sólido/metálicas e híbrida porosa e também as que envolvem os fenômenos de sorção.

Os fenômenos de sorção se diferem quanto à forma como o soluto interage com a substância absorvente e podem ser classificados com absorção e adsorção. No caso da absorção o soluto é embebido pela substância absorvente, ocupando o seio desta. Já no caso da adsorção o fenômeno é de superfície, ficando a substância adsorvente impregnada em sua superfície pelo soluto.

Dentre as substâncias mais utilizadas para captura de CO<sub>2</sub> através da tecnologia de absorção estão as soluções aquosas de amônia e amina, que liberam vapores tóxicos aos seres humanos. Surgiu, então, a necessidade de pesquisas para obtenção de solventes que fossem menos prejudiciais tanto aos humanos quanto ao meio ambiente. Nesse contexto houve início do estudo dos líquidos iônicos para investigação de propriedades que fossem interessantes para essa aplicação.

Alguns líquidos iônicos foram sintetizados e tiveram algumas de suas propriedades físico-químicas estudadas e relatadas na literatura, porém a infinidade de possíveis líquidos iônicos formados através da combinação entre diversos cátions e ânions diferentes tornou o estudo experimental impraticável para todas as possíveis combinações. (Marin-Rimoldi; Shah; Maginn, 2015)

Desse ponto de vista, a modelagem e simulação molecular mostrou-se uma alternativa interessante para predição de propriedades de interesse de líquidos iônicos “projetados” como, por exemplo, a absorção de dióxido de carbono.

Diferentes técnicas de modelagem e simulação molecular podem ser encontradas na literatura, sendo eles o método de mecânica quântica (QM), dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC), sendo os dois primeiros métodos determinísticos enquanto no caso do último trata-se de um método estocástico.

Segundo Shah et al. (2017), o método Monte Carlo demonstra vantagem em relação aos demais no caos de simulações de equilíbrio de fases e cálculo de energias livres. Engloba-se em simulações de equilíbrio de fases aquelas para predição de absorção, motivo pelo qual o método MC foi eleito para ser utilizado nesse estudo.

A correta representação das moléculas que compõe o sistema de interesse está associada à sua geometria espacial e aos movimentos moleculares, assim como às energias a eles associada. Essas energias podem ser descritas através dos campos de força.

Diferentes campos de força e possibilidades de movimentos moleculares são possíveis pelo método de Monte Carlo. Nesse contexto, o objetivo global deste trabalho é a análise das variáveis de entrada e dos parâmetros dos campos de força da predição da densidade de diferentes líquidos iônicos bem como absorção de CO<sub>2</sub> nesses. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar o impacto dos métodos *Damped Shifted Force* e *Ewald* de contabilização das cargas eletrostáticas para predição da densidade de líquidos iônicos;
- Avaliar os tipos e probabilidades de movimento para “reconstrução” da molécula e influência da quantidade de moléculas do sistema;
- Avaliar o efeito de diferentes campos de força na simulação da densidade de líquidos iônicos apróticos e próticos;
- Verificar a reprodutibilidade da predição do equilíbrio líquido-vapor do dióxido de carbono utilizando campo de força proposto na literatura e o software Cassandra;
- Analisar aplicabilidade de campo de força proposto por semelhança de átomos na predição da densidade do líquido iônico prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>] e [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>];
- Avaliar a predição da absorção de CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos apróticos [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>] e no líquido prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>].

## 2. Revisão bibliográfica

A crescente emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem levado a uma intensa pesquisa relacionada ao desenvolvimento de tecnologias para a captura e armazenagem deste gás. Segundo Kumar e Kim (2016), a concentração total de CO<sub>2</sub> na atmosfera cresceu de 280ppm em 1995 para 398,5ppm em 2015. A Figura 1 apresenta esse crescimento entre os anos de 1998 e 2018, medidas no mês de julho no Observatório Mauna Loa, nos EUA.

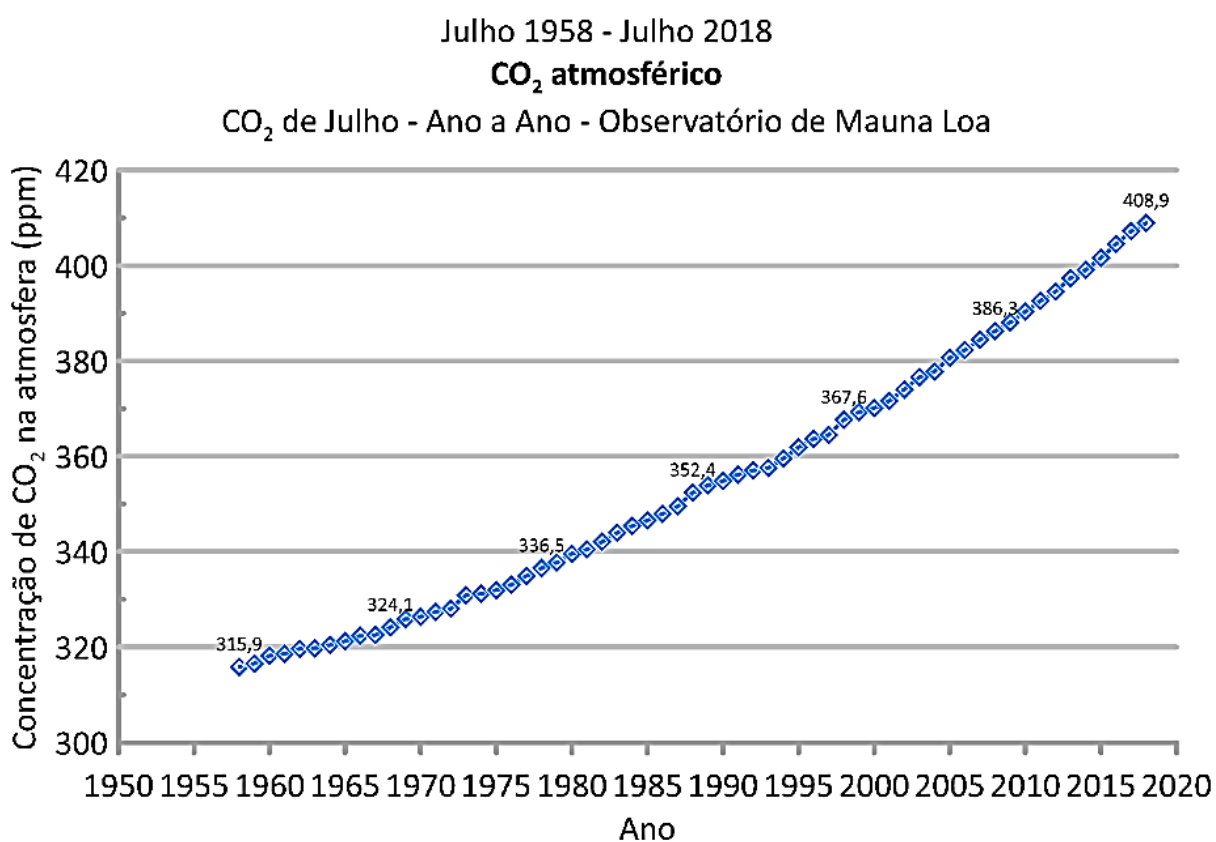


Figura 1 - Concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no Observatório Mauna Loa (EUA) entre os anos de 1958 e 2018, tomadas no mês de julho de cada ano. Fonte: [http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric\\_co2/primary\\_mlo\\_co2\\_record](http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record).

Muitas são as tecnologias que vem sendo estudadas para a captura e estocagem de CO<sub>2</sub> (CCS). A Figura 2 apresenta uma compilação das principais tecnologias desenvolvidas até o presente momento, segundo Kumar e Kim (2016). Dentre estas tecnologias destacam-se os processos de sorção os quais envolvem os fenômenos de absorção e adsorção.

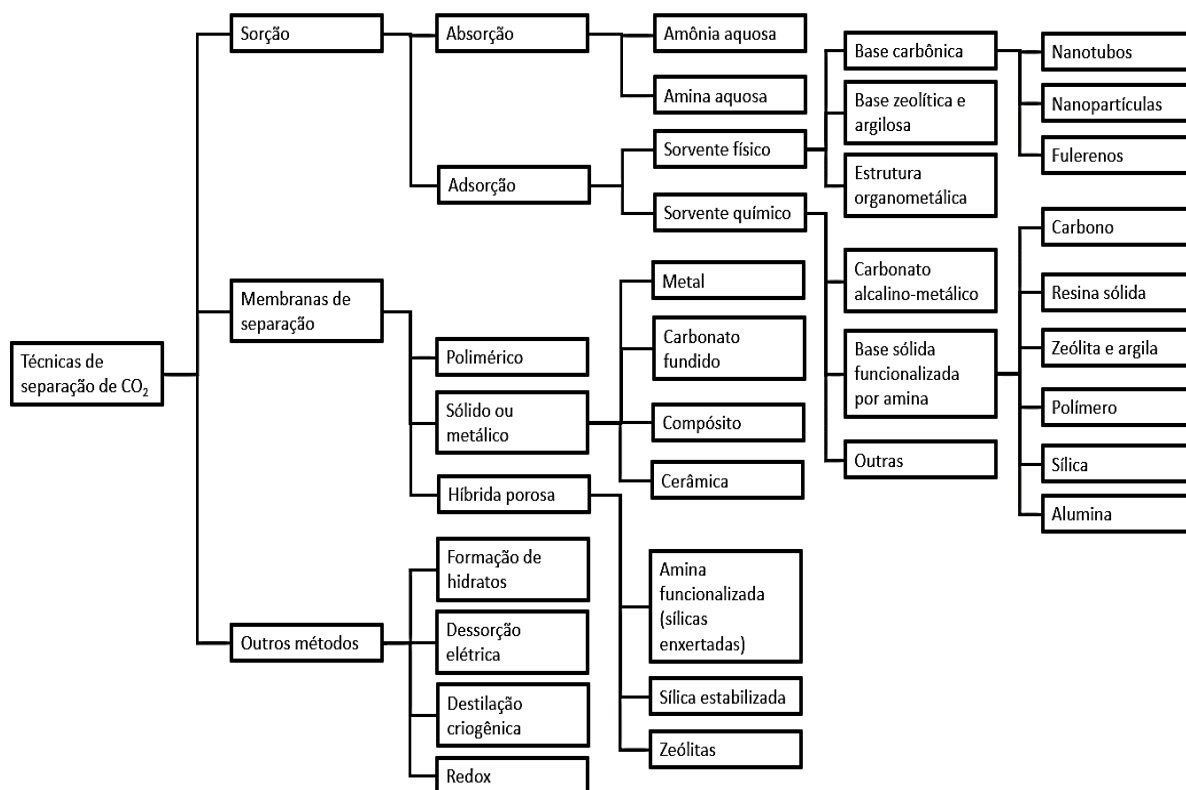


Figura 2 - Diversas tecnologias e materiais disponíveis para captura e estocagem de CO<sub>2</sub> (CCS) atualmente. Adaptada de Kumar e Kim (2016).

Nos processos envolvendo absorção, os solventes mais utilizados para CCS são as soluções de amônia e aminas em meio aquoso. No entanto, especialmente nas últimas décadas houve a intensificação da pesquisa sobre a utilização de solventes verdes, e nesse contexto os líquidos iônicos tem se mostrado muito promissores.

Os líquidos iônicos são sais que se apresentam no estado líquido em baixas temperaturas, geralmente abaixo de 100 °C e são também conhecidos como sais fundidos por apresentarem baixo ponto de fusão.

Esses líquidos são solventes que não apresentam liberação de vapores tóxicos uma vez que praticamente não apresentam pressão de vapor, portanto não são voláteis. Além disso possuem alta capacidade de hidratação, podem ser reaproveitados várias vezes devido à facilidade de separação por destilação e são compostos não inflamáveis. Graças a essas características, os líquidos iônicos apresentam diversas propriedades de interesse para a indústria química. Podem ser utilizados como agentes catalíticos em indústrias de transformação, eletrólitos para baterias e diversos processos de separação, seja líquido-líquido ou absorção; especialmente absorção de CO<sub>2</sub>. (Álvarez, 2010)

Os líquidos iônicos podem ser classificados, em relação ao tipo de ácido e base que os formam, em próticos e apróticos. Os líquidos iônicos próticos, também conhecidos como sais de Brønsted, são formados por uma reação na qual ocorre transferência de próton do ácido para a base de Brønsted. Uma característica destes líquidos iônicos é que são em geral formados por cátions e ânions pequenos como pode ser notado na Figura 3, que ilustram o nitrato de 2-hidroxietilamônio e o butanoato de dietilamônio.

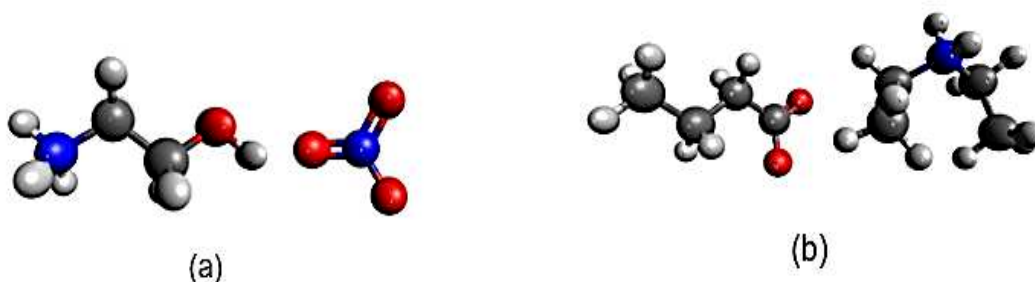


Figura 3 - Estruturas de líquidos iônicos próticos: (a) nitrato de 2-hidroxietilamônio  $[2\text{-HEA}^+][\text{NO}_3^-]$  e (b) butanoato de dietilamônio  $[\text{DEA}^+][\text{Bu}^-]$ .

Já os líquidos iônicos apróticos são formados a partir de reações de síntese mais complexas, envolvendo ácidos e bases de Lewis, na qual não ocorre a transferência de prótons. Estes líquidos iônicos são também denominados sais apróticos e são formados por cátions grandes. Os cátions mais comumente utilizados são derivados de anéis aromáticos, como por exemplo o imidazólio e piridínio e cátions quaternários de amônio e fosfônio. Já os ânions podem apresentar tamanhos variados, mas que de forma geral apresentam um átomo central e simetria em relação a este, como pode ser observado na Figura 4, uma compilação de cátions e ânions que podem compor LI's apróticos.

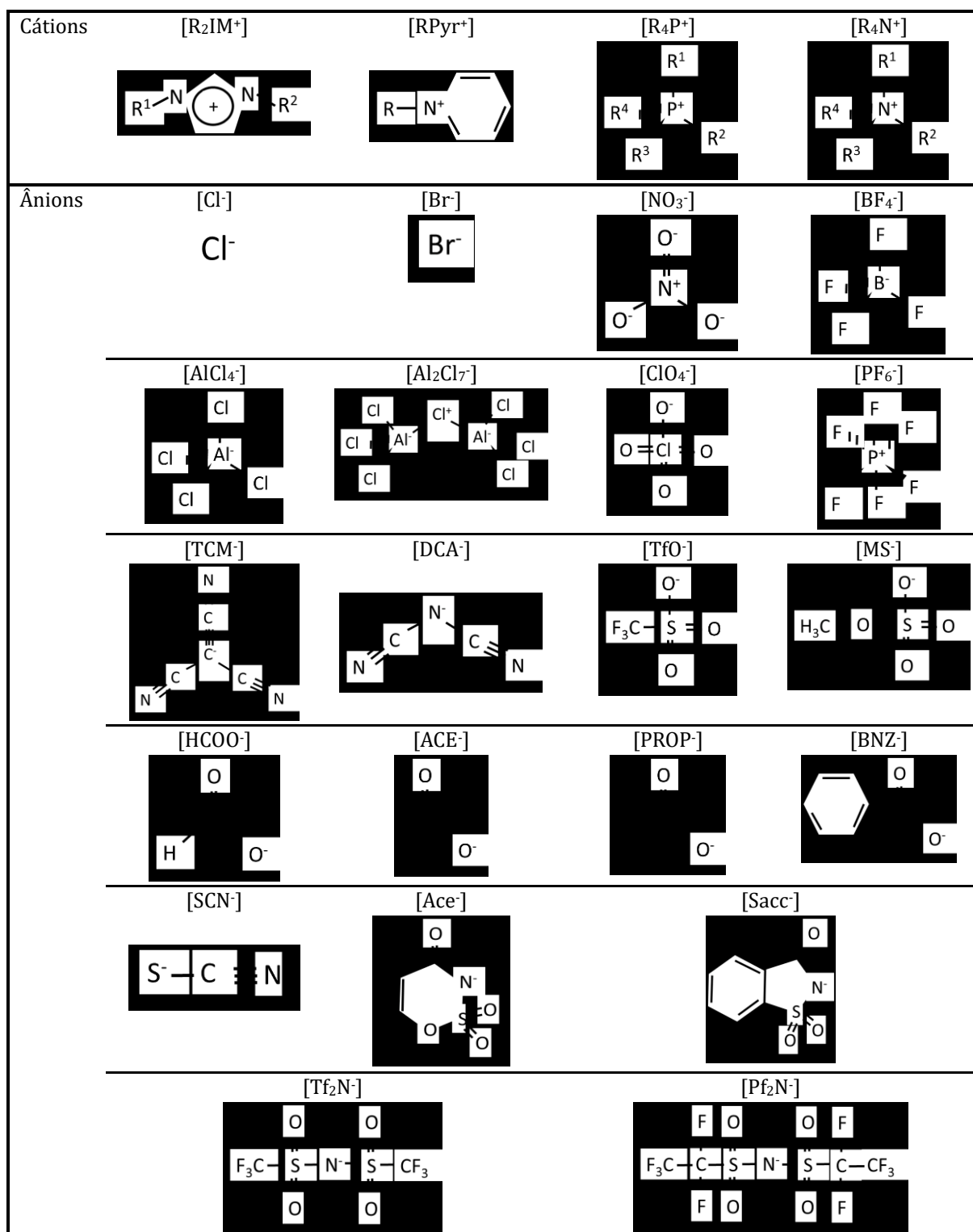


Figura 4 - Exemplos de íons formadores de líquidos iônicos apróticos. (R) = Me (metil), Et (etil), Hex (hexil) e Oct (octil). Fontes: Sambasivarao e Acevedo (2009); Doherty et al. (2017).

Os primeiros líquidos iônicos relatados foram os próticos, devido à simplicidade de suas estruturas e sintetização em relação aos apróticos. Gabriel e Weiner (1888) sintetizaram o primeiro sal fundido de que se tem conhecimento, o  $[2\text{-HEA}^+][\text{NO}_3^-]$ ,

apresentando ponto de fusão (PF) entre 52 e 55 °C. Em 1914 Walden, sintetizou o nitrato de etilamônio, apresentando-se no estado líquido à temperatura ambiente e PF de 12 °C.

Na década de 1950 houve um renascimento das pesquisas em líquidos iônicos, quando Hurley e Wier (1951) relataram os primeiros líquidos iônicos apróticos, formados pelos cátions imidazólio, o tetracloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], e piridínio, o tetracloreto de butilpiridínio [BPyr<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], apresentando, respectivamente, pontos de fusão de 12 °C e -40 °C. Porém esses líquidos com ânions cloroaluminatos são instáveis em presença de ar e água, restringindo bastante suas oportunidades de aplicação.

Foi somente na década de 1990 que os primeiros sais fundidos estáveis na presença de ar ou água, solúveis ou não nesta, foram relatados por Wilkes e Zaworotko (1992). Holbrey e Seddon (1999) relataram a síntese de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (PF -81 °C) e Huddleston et al. (2001) sintetizaram o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] com PF de -61 °C. Devido à estabilidade destes LI's as possibilidades de aplicação foram significativamente expandidas, principalmente em catálise de metais de transição.

Segundo Huddleston et al. (1998), as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem variar muito de acordo com a combinação entre cátion e ânion. Gordon et al. (1998) afirmam que o cátion tem grande influência sob o ponto de fusão, viscosidade e densidade dos líquidos iônicos enquanto, segundo Swatloski et al. (2002), os maiores efeitos dos ânions são sobre o comportamento químico e estabilidade do líquido.

## **2.1. Propriedades macroscópicas dos líquidos iônicos**

### **2.1.1. Ponto de fusão**

O ponto de fusão de um sal fundido pode ser afetado pela distribuição de cargas eletrostáticas nos íons, pelas ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e a simetria dos íons. Quanto maior o cátion, maior a distribuição de cargas nos íons e consequentemente menor atração cátion-ânion, provocando diminuição do ponto de fusão. Um exemplo é a comparação de dois sais de cloreto: o de sódio (NaCl) apresentando ponto de fusão (PF) de 803 °C com o de 1-propil-3-metilimidazólio [PMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] e um PF de 60 °C. Outros exemplos desse fenômeno podem ser vistos na Tabela 1, com os sais brometo de tetraalquilamônio [NR<sub>4</sub>'<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]. (Silva, 2004)

Cátion	PF (°C)
[NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	>300
[NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	284
[NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	124-128
[NHex <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	99-100
[NOct <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	95-98

Tabela 1 - Ponto de fusão de alguns brometos de tetraalquilamônio. Me = metil, Et = etil, Bu = butil, Hex = hexil e Oct = octil. Fonte: Silva (2004)

Pode-se observar que a partir de 4 carbonos na cadeia alquílica existe mais de um ponto de fusão para a mesma substância, o que pode ser atribuído a diferentes conformações devido à liberdade de rotação dessa cadeia.

Segundo Wassersheid e Keim (2000), a simetria do cátion também tem forte relação com o ponto de fusão, à medida que este diminui quanto mais assimétrico for o cátion, o que pode ser verificado na Tabela 2.

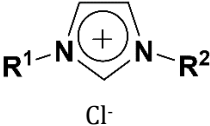
Sal		PF (°C)
	NaCl	803
	KCl	772
	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = metil [MMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	125
	R <sup>1</sup> = metil, R <sup>2</sup> = etil [EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	87
	R <sup>1</sup> = metil R <sup>2</sup> = n-butil [BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	65

Tabela 2 - Ponto de fusão de alguns sais de cloreto. Fonte: Silva (2004)

Similarmente, quanto maior o ânion, menor o ponto de fusão como pode ser notado na Tabela 3, que contém relação entre PF e sais formados pelo cátion [EMIM<sup>+</sup>] e diferentes ânions.

Ânion	PF (°C)
[Cl <sup>-</sup> ]	87
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	55
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	38
[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	15
[AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	7
[TfO <sup>-</sup> ]	-9

Tabela 3 - Ponto de fusão de alguns líquidos iônicos formados com o cátion [EMIM<sup>+</sup>]. Fonte: Silva (2004)



### 2.1.2. Viscosidade

A viscosidade também é uma propriedade muito importante na aplicação dos líquidos iônicos, uma vez que esta afeta diretamente na transferência de massa e no esforço para misturar sistemas líquidos heterogêneos. (Marsh, Boxall e Lichtenthaler; 2004).

A estrutura do cátion é determinante na viscosidade dos líquidos iônicos, de modo que esta aumenta quanto maiores forem as cadeias alquílicas presentes no sal. Desse modo, é mais interessante trabalhar com cátions menores, para garantir maior mobilidade aliada à baixa massa molar e, portanto, densidade mais baixa.

Os ânions, porém, influenciam na viscosidade através de ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals com o cátion. De forma geral, à medida que os ânions ficam maiores a distribuição de cargas fica mais dispersa, provocando ligações de hidrogênio mais fracas e consequentemente menor viscosidade (Tabela 4).

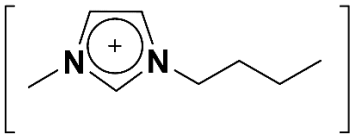
Líquido iônico	Ânion [A] <sup>-</sup>	Viscosidade $\eta$ [cP]
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	430,0
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	154,0
	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	90,0
	[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	373,0
	[CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	73,0
	[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO] <sup>-</sup>	182,0
	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	52,0

Tabela 4 - Viscosidade de alguns líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM<sup>+</sup>] a 20 °C. Fonte: Silva (2004).

As exceções são os ânions grandes com cadeias alquílicas, como [n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e [n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO]<sup>-</sup>, que tendem a formar fortes interações de van der Waals, provocando aumento na viscosidade.

Os líquidos iônicos formados com o ânion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> são os menos viscosos dentre os líquidos iônicos já estudados, por exemplo o [EMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> com viscosidade de 34 cP a 20 °C, tornando esses LI's bastante estudados para diversas aplicações de interesse industrial.

### 2.1.3. Densidade

Com relação à densidade, de forma geral, esta diminui com o aumento do tamanho do cátion devido maior dispersão de cargas, provocando menor atração entre cátion e ânion. Já o aumento do ânion praticamente não influencia nos graus de liberdade das cadeias alquílicas dos cátions, provocando apenas aumento de massa e, conseqüentemente, da densidade. A Tabela 5 aponta a densidade de alguns sais à base do cátion [BMIM<sup>+</sup>] para variados ânions, onde pode-se verificar aumento da densidade do líquido proporcionalmente ao aumento da massa molecular do ânion, com algumas exceções. No caso do íon [AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], os átomos de cloro estão ligados ao de alumínio e, analogamente, os átomos de flúor estão ligados ao de fósforo no [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], proporcionando grande empacotamento das espécies gere diminuição do volume específico do sal.

Ânion	Densidade kg.m <sup>-3</sup>
[BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1170,00
[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	1200,00
[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1220,00
[AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1230,00
[PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1370,00
[NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	1430,00

Tabela 5 - Densidade de líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM<sup>+</sup>] a 30 °C. Fonte: Silva (2004)

A Tabela 6 apresenta a compilação de dados experimentais de densidade de vários líquidos iônicos apróticos, obtidas experimentalmente por diversos pesquisadores em temperatura ambiente e pressão atmosférica, reportada por Sambasivarao e Acevedo (2009).

A influência do tamanho do cátion e do ânion sobre a densidade pode ser observada facilmente nessa tabela. Por exemplo, para o ânion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] a densidade do líquido iônico diminuiu de 1373,00 kg.m<sup>-3</sup> para 1080,00 kg.m<sup>-3</sup> quando o cátion [MMIM<sup>+</sup>] foi trocado por [OMIM<sup>+</sup>]. Este mesmo comportamento pôde ser verificado para os demais cátions reportados.

Já o efeito do aumento do tamanho do ânion é invertido em relação ao tamanho do cátion. Isso pode ser constatado a partir da análise dos LIA's formados a partir do cátion [BMIM<sup>+</sup>], cuja densidade aumentou de 1190,00 kg.m<sup>-3</sup> para 1300,00 kg.m<sup>-3</sup> quando o ânion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] foi trocado pelo [TfO<sup>-</sup>].

Líquido Iônico	Densidade kg.m <sup>-3</sup>				
[MMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1373,00				
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1279,00	1280,00			
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1190,00	1210,00	1260,00		
[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1148,10	1148,40	1177,00		
[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1080,00	1091,20	1105,00	1133,00	
[EMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1558,00				
[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1310,00	1360,00	1368,00	1370,00	
[HMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1240,00	1278,00	1290,00	1292,00	1293,50
[OMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1190,00	1220,00	1237,00		
[MMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1155,00				
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1110,00				
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1075,00	1080,00			
[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1030,00	1033,80			
[OMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1000,00	1010,40	1012,40		
[MMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1328,90				
[EMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1294,70	1302,00			
[BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1238,00	1238,10			
[HMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1195,20				
[MMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1341,00				
[EMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1325,00				
[BMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1272,00				
[BMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1153,40				
[HMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1116,60				
[EMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1375,20	1380,00	1390,00		
[BMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1300,00	1301,50	1301,30		
[HMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1240,00				
[OMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1120,00				

Tabela 6 – Compilação das densidades experimentais de alguns líquidos iônicos apróticos à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Fonte: Sambasivarao e Acevedo (2009)

O efeito da temperatura sobre a densidade dos líquidos iônicos apróticos tem sido estudado por diversos autores. Uma compilação destes estudos é apresentada na Tabela 7.

Líquido Iônico	T °C	Densidade kg.m <sup>-3</sup>	Desvio %	Líquido Iônico	T °C	Densidade kg.m <sup>-3</sup>	Desvio %
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	20,00	1283,00		[BMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	20,00	1301,30	
	25,00	1279,00	0,31		25,00	1300,00	0,10
	30,00	1275,00	0,62		30,00	1293,40	0,61
	35,00	1271,00	0,94		40,00	1285,60	1,21
	40,00	1266,00	1,33		50,00	1277,00	1,87
[EMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	5,00	1400,52		[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	60,00	1269,90	2,41
	15,00	1392,04	0,61		70,00	1262,30	3,00
	25,00	1383,60	1,21		80,00	1254,50	3,60
	35,00	1375,22	1,81		90,00	1246,90	4,18
	45,00	1366,90	2,40		25,00	1145,32	
	55,00	1358,63	2,99		35,00	1138,51	0,59
	65,00	1350,43	3,58		45,00	1131,67	1,19
[EMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	75,00	1342,30	4,16	[HMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	55,00	1124,89	1,78
	10,00	1306,00			65,00	1118,16	2,37
	15,00	1302,00	0,31		75,00	1111,47	2,96
	20,00	1297,90	0,62		85,00	1104,84	3,53
	25,00	1294,70	0,87	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	5,00	1310,10	
	30,00	1290,80	1,16		10,00	1306,00	0,31
	35,00	1287,00	1,45		15,00	1301,90	0,63
	40,00	1283,30	1,74		20,00	1297,90	0,93
	45,00	1279,80	2,01		25,00	1293,70	1,25
	50,00	1275,90	2,30		30,00	1289,60	1,56
	55,00	1272,50	2,57		35,00	1285,40	1,89
	60,00	1268,90	2,84		40,00	1281,30	2,20
	65,00	1265,10	3,13		45,00	1277,20	2,51
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	20,00	1204,90			55,00	1269,88	3,07
	25,00	1201,10	0,32		65,00	1262,13	3,66
	30,00	1197,40	0,62		75,00	1254,36	4,25
	35,00	1193,80	0,92		85,00	1246,81	4,83
	40,00	1190,10	1,23	[OMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	25,00	1091,20	
	45,00	1186,50	1,53		30,00	1088,70	0,23
	50,00	1182,70	1,84		40,00	1082,30	0,82
	55,00	1179,00	2,15		50,00	1074,70	1,51
	60,00	1175,30	2,46		60,00	1068,50	2,08
[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	65,00	1171,70	2,76		70,00	1061,80	2,69
	70,00	1168,00	3,06	[BPyr <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	25,00	1224,50	
	20,00	1369,80			30,00	1220,70	0,31
	25,00	1365,70	0,30		40,00	1214,10	0,85
	30,00	1361,60	0,60		50,00	1206,90	1,44
	35,00	1357,40	0,91		60,00	1199,90	2,01
	40,00	1353,30	1,20		70,00	1192,20	2,64
	45,00	1349,20	1,50	[BPyr <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	25,00	1214,40	
	50,00	1345,10	1,80		30,00	1211,80	0,21
	55,00	1341,00	2,10		40,00	1205,30	0,75
	60,00	1336,90	2,40		50,00	1198,80	1,28
	65,00	1332,70	2,71		60,00	1192,20	1,83
	70,00	1328,60	3,01		70,00	1185,60	2,37

Tabela 7 – Efeito da temperatura sobre a densidade experimental de alguns líquidos iônicos apróticos.

Fonte: Compilação realizada por Sambasivarao e Acevedo (2009).

Pode-se observar que a densidade destes líquidos é uma função fraca da temperatura, uma vez que as diferenças de densidade observadas para uma variação de 20 °C é inferior a 2%. Verifica-se também que a maior alteração relativa da densidade foi de 4,83% para um acréscimo de 80 °C na temperatura do líquido iônico aprótico [HMIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].

Nota-se que os líquidos iônicos apróticos têm sido sistematicamente estudados, o que não se aplica aos líquidos iônicos próticos.

Álvarez et al. (2010) estudaram a síntese e as propriedades físicas de alguns líquidos iônicos próticos formados pelo cátion [m-2-HEA<sup>+</sup>] com diferentes ânions derivados de ácidos carboxílicos: formato [HCOO<sup>-</sup>], acetato [ACE<sup>-</sup>], propanoato [PROP<sup>-</sup>], isobutanoato [iBu<sup>-</sup>], butanoato [Bu<sup>-</sup>] e pentanoato [Pent<sup>-</sup>]. Os valores de densidade foram determinados em ampla faixa de temperatura, e verificou-se que a densidade dos líquidos estudados diminui com o aumento da temperatura.

Alcantara et al. (2018) relataram a densidade do líquido iônico prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>] à pressão atmosférica em temperaturas entre 283 e 323 K. Verificou que o aumento da densidade é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, apesar de a densidade ser uma fraca função da temperatura.

As densidades dos líquidos apróticos avaliados por ambos pesquisadores dentro das faixas de temperatura estudadas são apresentadas na Figura 5.

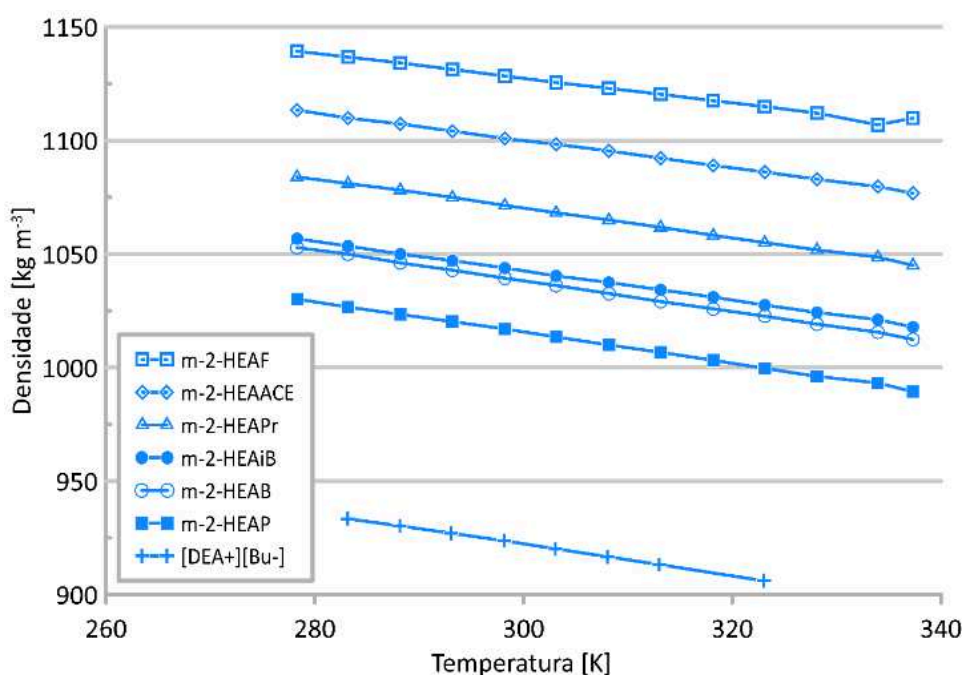


Figura 5 - Valores de densidade em função da temperatura de alguns líquidos iônicos próticos, reportados por Álvarez et al. (2010) e Alcantara et al. (2018) em pressão atmosférica.

Além do efeito da temperatura sobre a densidade, é possível estabelecer uma relação entre o tamanho do ânion dos líquidos iônicos próticos estudados por Álvarez et al. (2010). À medida que o tamanho da cadeia alquílica presente no ânion à base de ácido carboxílico aumenta, há um decréscimo da densidade para mesmas condições de pressão e temperatura, fato que pode ser explicado pela maior distribuição de cargas ao longo da molécula levando à redução nas forças de atração de vdW entre cátion e ânion e consequente maior afastamento entre os íons.

## 2.2. Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos

### 2.2.1. Líquidos Iônicos apróticos (LIA)

Aki et al. (2004) estudaram a absorção de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos apróticos, apresentando medições da solubilidade desse gás em 10 diferentes líquidos iônicos baseados em imidazólio às temperaturas de 298,2; 313,2 e 333,1 K e pressões de até 150 bar. A Figura 6 apresenta a fração molar de CO<sub>2</sub> em sete líquidos iônicos, concluindo que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura para todos os LI's investigados.

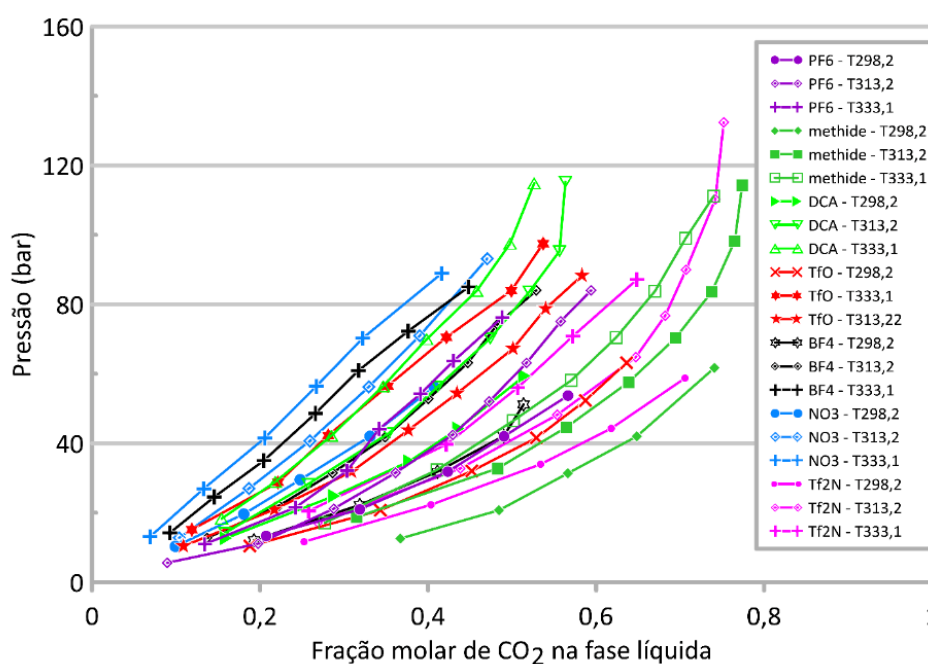


Figura 6 - Efeito da temperatura e da pressão na absorção de CO<sub>2</sub> em alguns líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM<sup>+</sup>]. Fonte: Aki et al. (2004)

Para investigar a influência do ânion, sete LI's formados a partir do cátion [BMIM<sup>+</sup>] foram estudados. Os ânions associados ao cátion em questão foram: [DCA<sup>-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [TfO<sup>-</sup>], [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] e [Tf<sub>3</sub>C<sup>-</sup>]. Os resultados mostraram que a solubilidade do dióxido de carbono é fortemente dependente da escolha do ânion, destacando-se os LI's com ânions que contêm grupos fluoroalquílicos, tais como [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] e [Tf<sub>3</sub>C<sup>-</sup>] que apresentaram solubilidade substancialmente superior que os demais, como pode ser visto nas Figuras 7, 8 e 9 para três temperaturas diferentes.

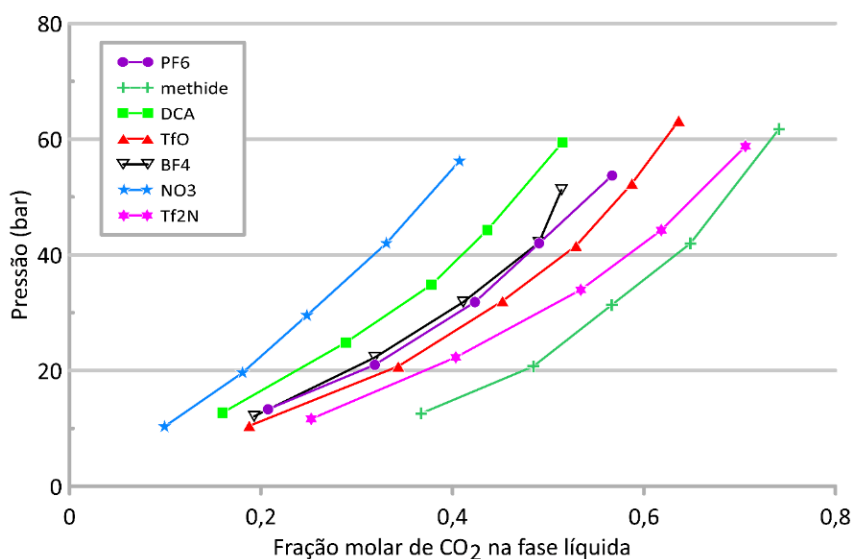


Figura 7 - Efeito do ânion na absorção de CO<sub>2</sub> à temperatura de 298,2 K em líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM<sup>+</sup>]. Fonte: Aki et al. (2004).

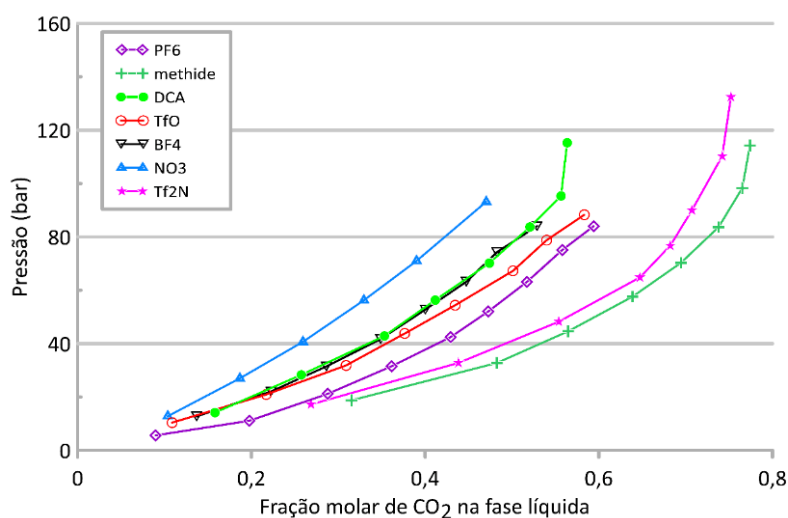


Figura 8 - Efeito do ânion na absorção de CO<sub>2</sub> à temperatura de 313,2 K em líquidos iônicos formados com o cátion [BMIM<sup>+</sup>]. Aki et al. (2004)

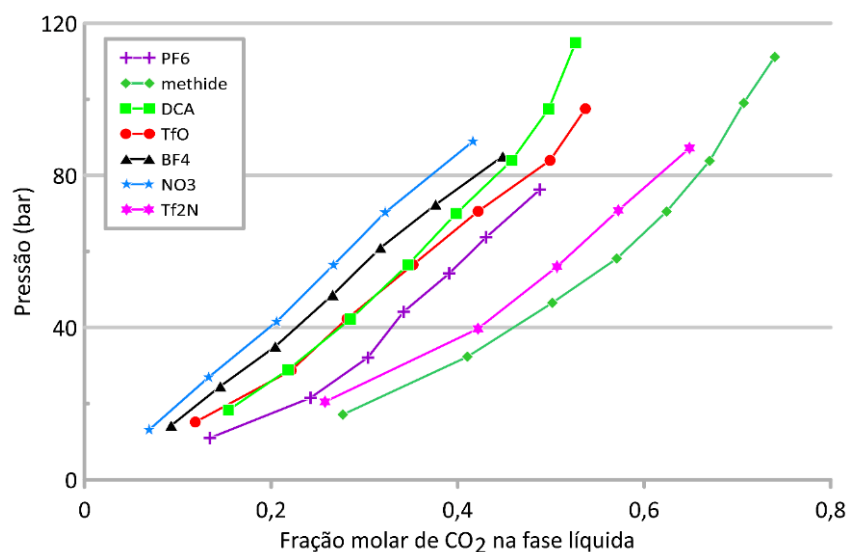


Figura 9 - Efeito do ânion na absorção de CO<sub>2</sub> à temperatura de 333,1 K em líquidos iônicos baseados no cátion [BMIM<sup>+</sup>]. Fonte: Aki et al. (2004)

Além disso, foi investigada a influência da variação do comprimento das cadeias alquílicas do cátion e, para tanto, foram conduzidos experimentos para determinação da fração molar de CO<sub>2</sub> absorvida pelos LI's [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>], [HMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] e [OMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Os sistemas binários foram submetidos a diferentes pressões e temperaturas e as concentrações do gás absorvido no líquido, no equilíbrio, podem ser vistas na Figura 10.

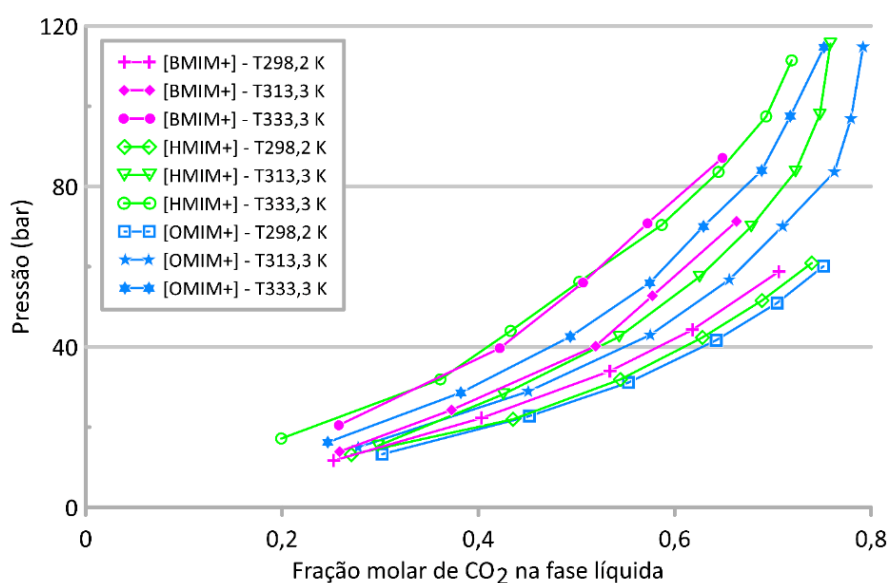


Figura 10 - Efeito da cadeia alquílica do cátion na absorção de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos baseados no ânion [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Fonte: Aki et al. (2004)



Através da análise da figura que o aumento no comprimento da cadeia alquílica do cátion aumenta a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Isso ocorre devido ao fato de que à medida que a cadeia alquílica aumenta, cresce também a quantidade de interstícios criados que podem abrigar mais moléculas de dióxido de carbono.

Carvalho et al. (2009) estudaram a solubilidade do dióxido de carbono em dois líquidos iônicos apróticos em temperaturas de até 363 K e pressões de até 74 MPa foram utilizadas. As isothermas do equilíbrio entre CO<sub>2</sub> e o sal [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] podem ser vistas na Figura 11 e para o [BMIM<sup>+</sup>][DCA<sup>-</sup>] na Figura 12.

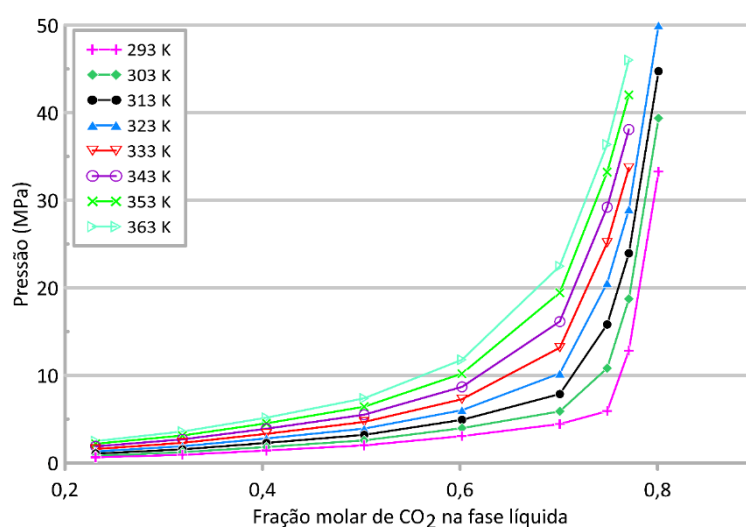


Figura 11 - Diagrama Pressão-Composição do sistema binário CO<sub>2</sub> + [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Fonte: Carvalho et al. (2009).

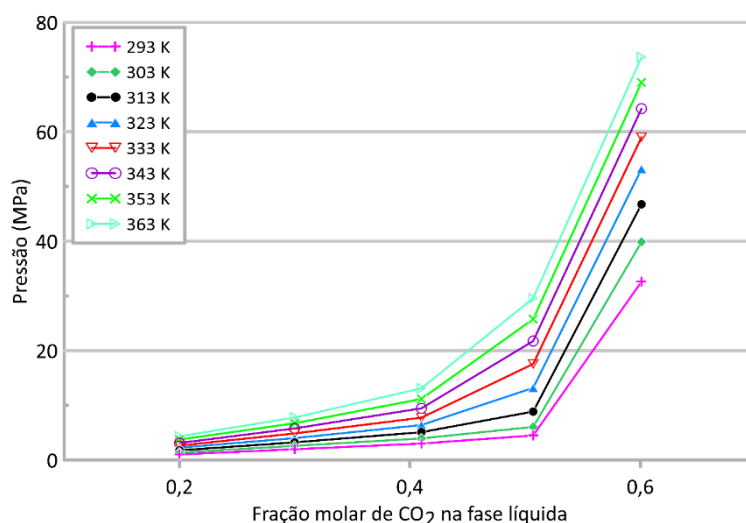


Figura 12 - Diagrama Pressão-Composição do sistema binário CO<sub>2</sub> + [BMIM<sup>+</sup>][DCA<sup>-</sup>]. Fonte: Carvalho et al. (2009).

Assim como Aki et al. (2004), Carvalho et al. (2009) concluíram que a solubilidade do gás  $\text{CO}_2$  aumenta com o aumento da pressão, porém decresce com o aumento da temperatura. Constatou também que o  $\text{CO}_2$  é mais solúvel no líquido  $[\text{BMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$  que no  $[\text{BMIM}^+][\text{DCA}^-]$ , demonstrando que o gás não só apresenta maior afinidade com ânions maiores, mas também com aqueles com grupos fluoroalquílicos.

Raeissi e Peters (2009) determinaram experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema binário  $\text{CO}_2$  +  $[\text{BMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ . O ponto de bolha foi medido para misturas de diversas concentrações de  $\text{CO}_2$  no líquido dentro de uma faixa de temperatura de 310 K até 450 K e pressões variando entre 0,5 e 14 MPa e então os resultados foram comparados com os dados de solubilidade obtidos por outros três laboratórios usando diferentes técnicas de medição de equilíbrio de fases, apresentando resultados próximos.

As pressões de bolha puderam ser reproduzidas dentro de uma faixa de 0,005 MPa repetindo-se duas ou três vezes o mesmo ponto, mesmo após manter as amostras em temperaturas de 450 K por 10 horas, o que indica que não houve reação ou degradação das substâncias envolvidas e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 13.

Raeissi e Peters (2009) concluíram que o aumento da temperatura do sistema provoca menor fração molar de  $\text{CO}_2$  presente na fase líquida e aumento da pressão provoca observação de maior quantidade do gás dissolvido.

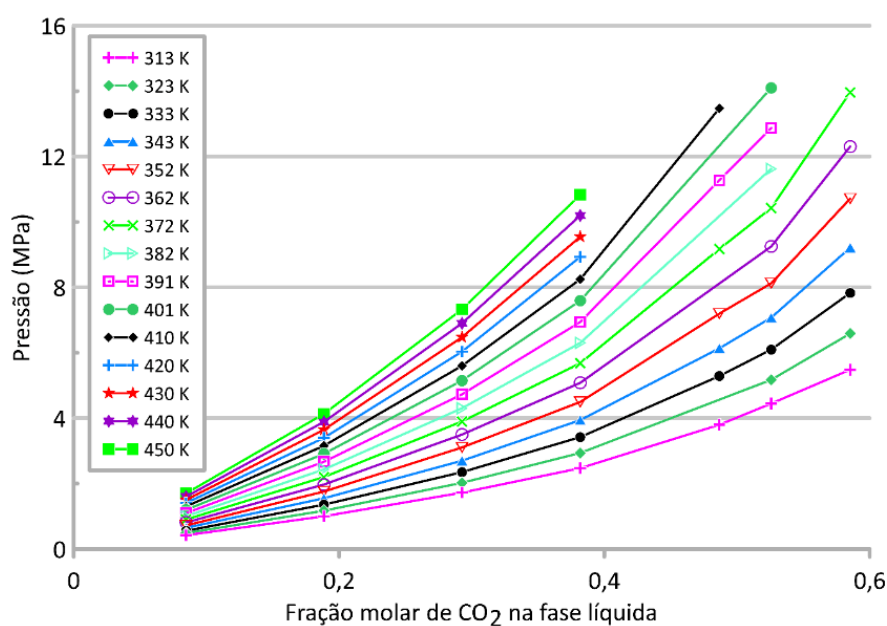


Figura 13 - Isotermas da solubilidade de  $\text{CO}_2$  no líquido iônico aprótico  $[\text{BMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ . Temperatura expressa em Kelvins. Fonte: Raeissi e Peters (2009).

### 2.2.2. Líquidos Iônicos Próticos

Assim como discutido para a propriedade densidade, observa-se que são escassos na literatura dados de solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos próticos.

Alcantara et al. (2018) realizaram o estudo da separação entre dióxido de carbono e metano utilizando um líquido iônico de baixa viscosidade, o [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>]. Dados experimentais de equilíbrio do sistema bifásico entre este líquido iônico e CO<sub>2</sub> foram obtidos na faixa de temperatura de 303 e 333 K.

A Figura 14 apresenta a concentração de dióxido de carbono na fase líquida para quatro temperaturas diferentes. Conclui-se que, conforme a temperatura aumenta, a solubilidade do gás nesse líquido reduz, porém é aumentada à medida que a pressão também aumenta.

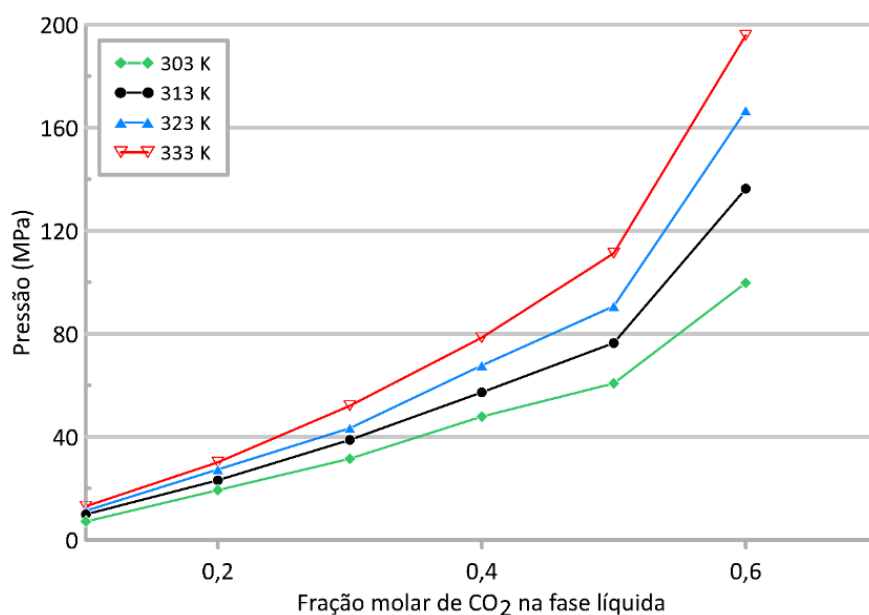


Figura 14 - Isotermas do sistema binário CO<sub>2</sub> + [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>]. Fonte: Alcantara et al. (2018)

Mattedi et al. (2011) também estudaram a solubilidade do dióxido de carbono nos LIP's [m-2-HEA<sup>+</sup>][HCOO<sup>-</sup>] e [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>], empregando-se pressões de até 80 Mpa e temperaturas entre 293 e 353 K. Os resultados das frações molares de CO<sub>2</sub> absorvidas podem ser vistas na Figura 15.

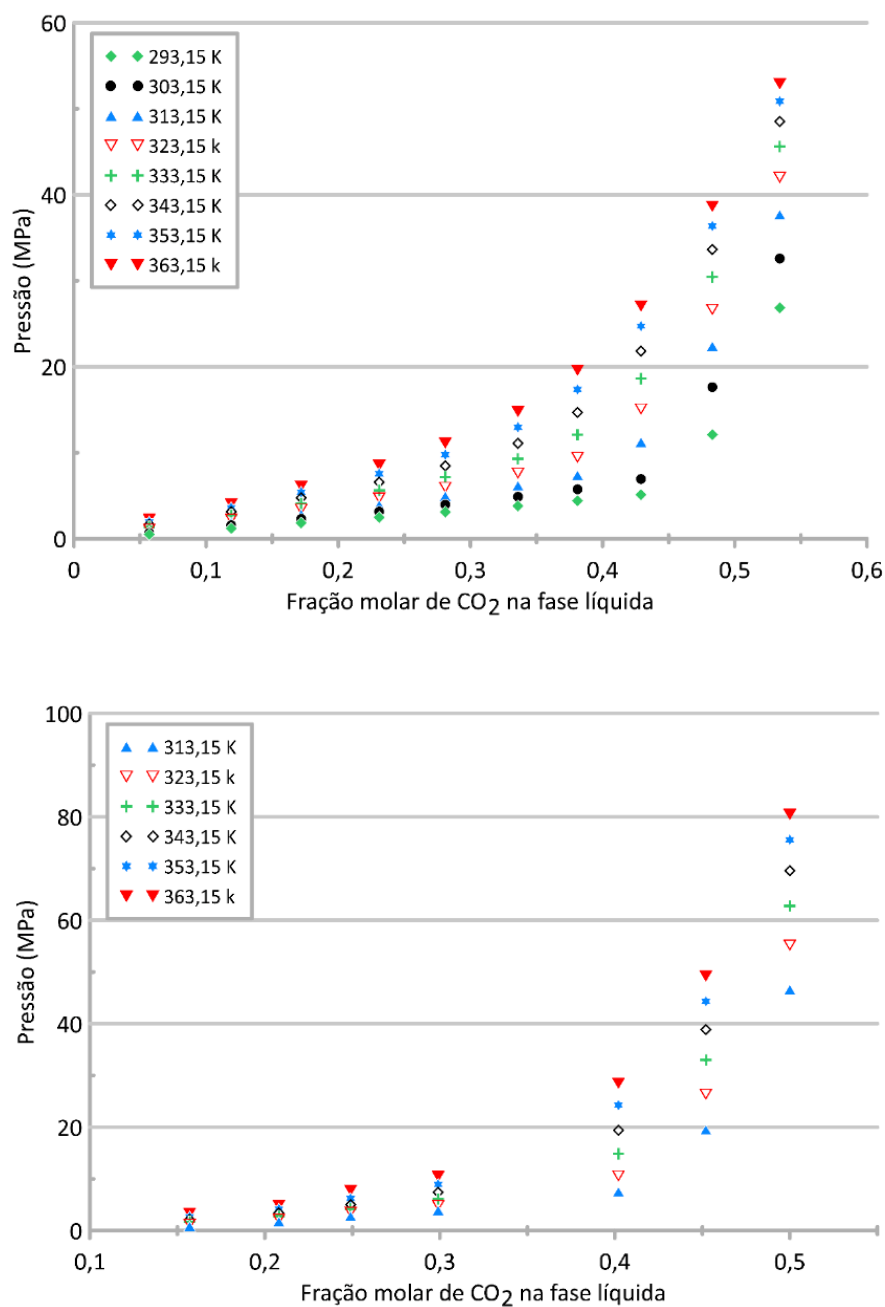


Figura 15 - Fração molar de CO<sub>2</sub> nos líquidos [m-2-HEA<sup>+</sup>][HCOO<sup>-</sup>] (a) e [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>]. (b). Fonte: Mattedi et al. (2011).

Conforme esperado, para ambos os líquidos estudados, a solubilidade aumentou com a diminuição da temperatura. Um modelo termodinâmico baseado na equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura Wong-Sandler e modelo NRTL para os coeficientes de atividades foi utilizado para avaliar a consistência dos dados experimentais encontrados. Os dados experimentais foram bem correlacionados com o modelo e termodinamicamente consistente para a absorção do CO<sub>2</sub> em [m-2-

HEA<sup>+</sup>][HCOO<sup>-</sup>] mas não foi completamente consistente para o sistema CO<sub>2</sub> + [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>].

Pelo que foi apresentado pode-se observar que a combinação entre diferentes cátions e ânions pode gerar uma infinidade de líquidos iônicos, que apresentam diferentes propriedades de acordo com os íons constituintes. Esta é uma característica que indica que os LI podem ser projetados, para se obter propriedades desejáveis para fins específicos.

Segundo Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015), é impraticável realizar experimentos com todos os possíveis líquidos iônicos para se obter seu efetivo potencial de aplicação. Desse modo, uma forma alternativa para obtenção de propriedades de interesse de líquidos iônicos é a modelagem e simulação molecular.

### **2.3. Modelagem e simulação molecular na determinação da densidade de líquidos iônicos e absorção de dióxido de carbono**

Devido ao crescente avanço na velocidade de processamento dos computadores, o uso de simulação molecular tem se intensificado em todas as áreas do conhecimento. De acordo com Maginn (2009), a modelagem e simulação molecular podem ser descritas como o uso de métodos computacionais para descrever o comportamento da matéria a nível atômico ou molecular. Os diferentes métodos podem ser divididos em relação à escala de tamanho das partículas. Enquanto, os métodos mecânicos quânticos e de estrutura eletrônica (QM) trabalham na escala de ângstrons (10<sup>-10</sup> metros) os métodos de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) trabalham na escala de 10<sup>-8</sup> metros. Existe, assim, uma busca de modelos e formulações capazes de prever propriedades macroscópicas de sistemas de interesse a partir de informações em nível atômico/molecular.

Conforme Shah et al. (2017), a disseminação do uso desses métodos para diversos fins tem sido motivada não só pelo avanço na velocidade de processamento, mas também pelos desenvolvimento de algoritmos sofisticados e disponibilidade de softwares. A Tabela 8 reporta softwares disponíveis para uso, indicando o tipo de método empregado e se são de uso comercial ou livre.

Nome	Licença	Tipo	Nome	Licença	Tipo
ABINIT	livre	QM	LAMMPS	livre	MD
ACES II	livre	QM	NAMD	livre	MD
ADF	comercial	QM	DL_POLY	livre	MD
CP2K	livre	QM	GROMACS	livre	MD
CPMD	livre	QM	MDynaMix	livre	MD
Dalton	livre	QM	Desmond	livre	MD
DMOL3	comercial	QM	MOLDY	livre	MD
GAMESS	livre	QM	GULP	livre	MD
Gaussian	comercial	QM	Tinker	livre	MD
Jaguar	comercial	QM	CHARMM	comercial	MD
Molpro	comercial	QM	Amber	comercial	MD
NWChem	livre	QM	LivreMD	livre	MD
ORCA	livre	QM	HyperChem	comercial	MD
Psi4	livre	QM	BOSS	comercial	MC
Q-Chem	comercial	QM	Gibbs	comercial	MC
Spartan	comercial	QM	GOMC	livre	MC
SIESTA	livre	QM	ms2	livre	MC
TURBOMOLE	comercial	QM	RASPA	livre	MC
VASP	comercial	QM	Towhee	livre	MC
			Cassandra	livre	MC

Tabela 8 - Alguns métodos de modelagem molecular e códigos de simulação utilizados atualmente. Fonte: Adaptada de Shah et al. (2017).

O número de moléculas presentes na maioria dos sistemas de interesse prático é excessivamente grande para que todas elas possam ser consideradas em uma simulação molecular. Por esse motivo, na simulação molecular trabalha-se com uma amostra representativa do sistema, também denominada conjunto estatístico. Esse conjunto estatístico aliado às características do sistema definem as variáveis independentes que serão fixadas e dá-se o nome de *ensembles*. As demais variáveis são então calculadas a partir dessas informações.

A Tabela 9 apresenta alguns ensembles com as respectivas variáveis independentes.

Ensemble	Variáveis de entrada especificadas
Grande Canônico (GC)	$N, V$ e $\mu$
Gibbs Ensemble (GE)	$N, P$ e $T$ ou $N, V$ e $T$
Canônico (C)	$N, V$ e $T$ ou $N, P, T$
Isotérmico-isobárico	$N, P$ e $T$

Tabela 9 - Principais ensembles utilizados em simulação molecular.  $N$  = número de moléculas,  $V$  = volume,  $P$  = pressão,  $T$  = temperatura e  $\mu$  = potencial químico.

Os métodos de simulação molecular, em especial os métodos de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo utilizam-se destes ensembles para simular os sistemas de interesse. O

método MC apresenta várias vantagens em relação à dinâmica molecular particularmente quando calculando o equilíbrio de fases, por este motivo foi o método eleito para ser empregado neste trabalho. Uma breve apresentação do método e das características do software utilizado é realizada.

## **2.4. O Método Monte Carlo**

O método Monte Carlo engloba todos os métodos que empregam simulação estocástica de algum sistema de interesse. No contexto da modelagem molecular, o método MC gera uma cadeia de Markov de estados moleculares consistentes com uma densidade de distribuição de probabilidades da mecânica estatística do sistema. (Shah et al., 2017)

Em uma simulação molecular utilizando o ensemble canônico pelo método MC o volume, o número de moléculas e a temperatura têm valores fixos, ao contrário de outras propriedades, como a pressão e a energia interna, cujos valores instantâneos flutuam. É utilizado um algoritmo para randomicamente gerar as configurações acessíveis ao sistema, com as variáveis independentes fixadas, que determinarão o cálculo das propriedades das variáveis de saída através do cômputo dos valores médios de energia dos diversos estados acessados. Assim, múltiplos estados são gerados através de diferentes movimentos das moléculas tais como translação, rotação e reconstrução. Admite-se que a média dos valores instantâneos, de cada estado acessível, seja igual ao valor macroscópico observado para cada propriedade. De forma geral, quanto maior a amostra simulada, menores são as flutuações nos valores médios calculados. Entretanto, o aumento da amostra faz crescer substancialmente o esforço computacional. (Shah et al., 2017)

O sucesso da simulação está associado à correta representação geométrica e energética das espécies envolvidas no sistema, à eficiência e robustez dos algoritmos implementados e também do correto uso dos parâmetros de entrada, pois esses são responsáveis pela exploração do maior espaço configuracional possível das moléculas. Segundo Allen e Tildesley (1987), o algoritmo Metropolis, apresentado na Figura 16, foi o primeiro a ser desenvolvido para o método Monte Carlo, e é a base fundamental deste

método. Frenkel e Smit (2002) apresentam uma clara revisão sobre os algoritmos e aplicações do Método Monte Carlo.

## Metropolis Monte Carlo

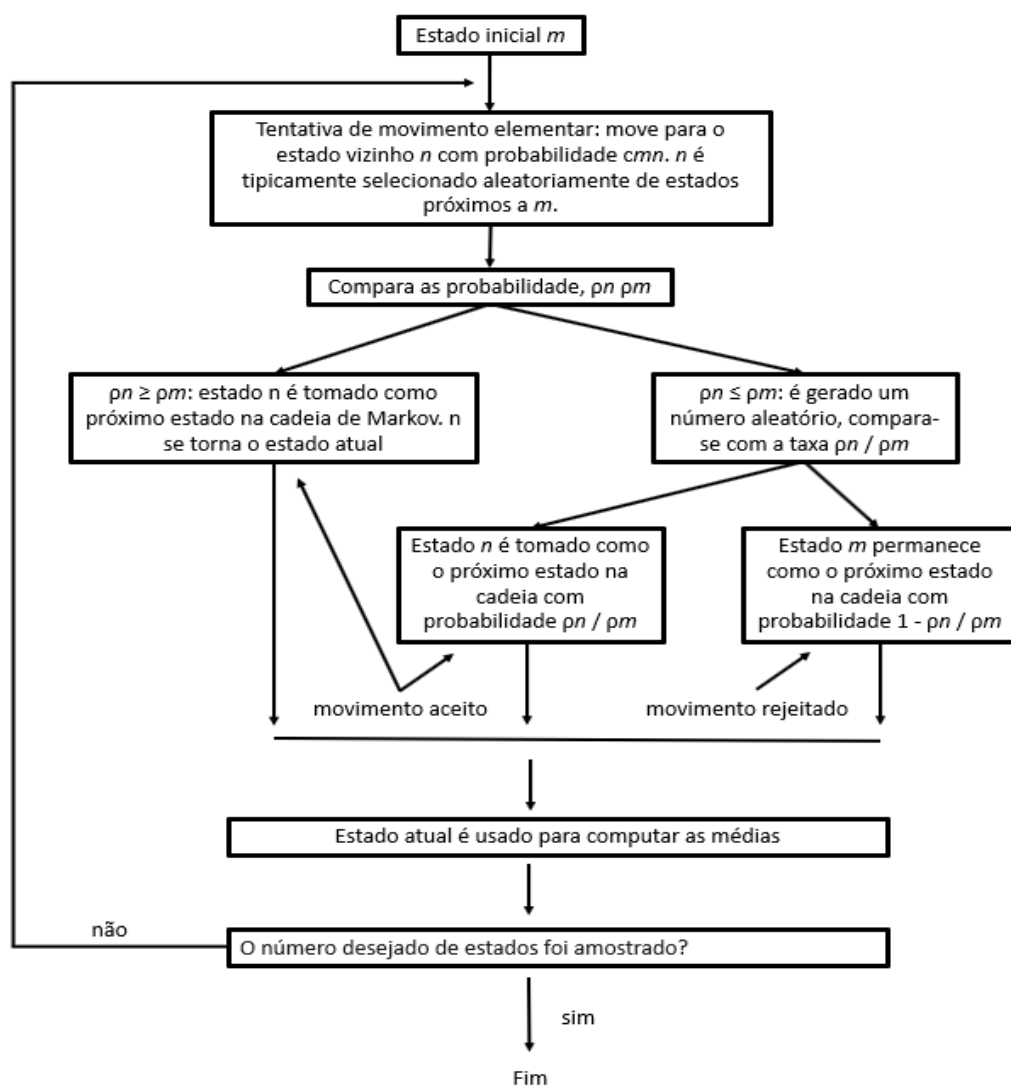


Figura 16 - Algoritmo Metropolis Monte Carlo. Fonte: Adaptada do *workshop Use of Monte Carlo in Calculations Using Probabilistic Methods to Solve Problems*

O espaço configuracional do sistema é dado como *Cassa* todo o conjunto de possíveis conformações e posições que as espécies podem assumir, e está diretamente associado a energia total do sistema, a qual é dada pela soma da energia intramolecular (associadas aos átomos de uma mesma molécula) e da energia intermolecular, associada às interações entre átomos de moléculas diferentes.



$$U_{\text{total}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (\text{Equação 1})$$

A energia intramolecular pode ser dividida entre contribuições de átomos ligados e de átomos não ligados como se segue na equação 2:

$$U_{\text{intra}} = U_{\text{ligado}} + U_{\text{não-ligado}} \quad (\text{Equação 2})$$

A contribuição energética dos átomos ligados ( $U_{\text{ligado}}$ ) pode ser descrita como a contribuição individual das energias de ligação, dos ângulos, dos diedros e dos diedros impróprios.

$$U_{\text{ligado}} = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulos}} + U_{\text{diedros}} + U_{\text{impróprios}} \quad (\text{Equação 3})$$

A distância da ligação entre dois átomos, representada pela letra “l” na Figura 17 é a distância de equilíbrio, na qual um movimento harmônico de contração e distensão ocorre.

Outro importante movimento intramolecular é o angular, no qual dois átomos apresentam aproximação e distanciamento entre si, tendo um átomo central ligado a ambos. Isso provoca uma oscilação harmônica com ângulo de equilíbrio ( $\theta$ ).

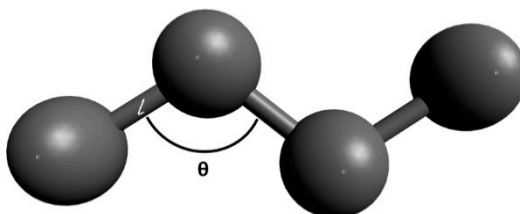


Figura 17 - Desenho esquemático indicando como o diedro de uma cadeia é definido.

Já o de diedro próprio é o ângulo formado entre dois planos, que são formados por quatro átomos. O primeiro plano é formado pelos 3 primeiros átomos ligados linearmente e o segundo é definido pelos 3 últimos como pode ser visto no desenho esquemático abaixo (Figura 18).

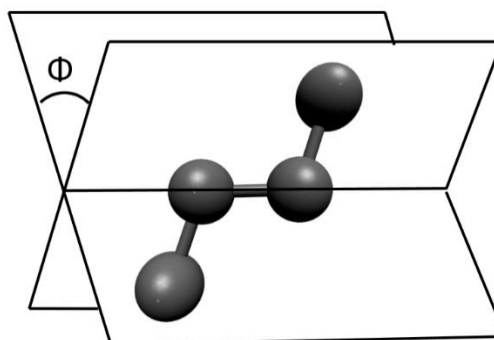


Figura 18 - Desenho esquemático indicando como o diedro de uma cadeia é definido.

Os diedros impróprios são utilizados como forma de garantir planaridade entre 4 átomos. Se diferem dos diedros próprios pois nesse caso têm-se 3 átomos ligados a um átomo central conforme Figura 19.

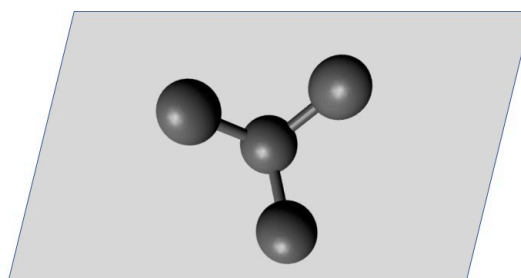


Figura 19 - Desenho esquemático indicando como o diedro impróprio é definido.

A energia intramolecular entre os átomos não ligados ( $U_{\text{não-ligado}}$ ) é descrita como sendo a soma entre as energias de van der Waals ( $vdW$ ) e eletrostática ou Culômbica ( $coul$ ) entre os átomos da mesma molécula através da Equação 4. Essa energia é calculada entre átomos distanciados por duas ligações químicas ou mais.

$$U_{\text{não-ligado}} = U_{\text{intra},vdw} + U_{\text{intra},coul} \quad (\text{Equação 4})$$

A energia intermolecular é a energia de  $vdW$  e eletrostática calculada entre átomos de moléculas diferentes. (Equação 5)

$$U_{\text{inter}} = U_{\text{inter},vdw} + U_{\text{inter},coul} \quad (\text{Equação 5})$$

Diversos pesquisadores relataram emprego do método de Monte Carlo na simulação molecular para predição de propriedades de diversas substâncias e diferentes processos físico-químicos, especialmente para aplicações de líquidos iônicos.

Sambasivarao e Acevedo (2009) desenvolveram parâmetros para o modelo OPLS-AA para simulação molecular pelo método MC com intuito de prever a densidade à temperatura ambiente (25 °C) e à pressão atmosférica de 68 líquidos iônicos apróticos. Os líquidos iônicos estudados foram formados a partir da combinação dos cátions 1-alkil-3-metilimidazólio [RMIM<sup>+</sup>] (R = Me, Et, Bu, Hex e Oct), n-alkilpiridínio [RPyr<sup>+</sup>] e Colina [Chol<sup>+</sup>] com os ânions [Cl<sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>], [TfO<sup>-</sup>], [Sacc<sup>-</sup>] e [Ace<sup>-</sup>].

A Tabela 10 é uma adaptação da compilação realizada por Sambasivarao e Acevedo (2009) comparando as densidades calculadas e as experimentais relatadas na compilação realizada por Sambasivarao e Acevedo (2009). Na média, o erro foi de 3,1% em relação aos dados experimentais.

As densidades de alguns desses líquidos não puderam ser comparadas devido à ausência de dados experimentais devido a infinidade de possibilidades de combinações entre cátions e ânions.

Líquido Iônico	Densidade kg.m <sup>-3</sup>					
	Simulada		Experimental			
[MMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1299,00		1373,00			
[EMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1254,00	1253,00	1279,00	1280,00		
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1171,00	1178,00	1190,00	1210,00	1260,00	
[HMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1105,00		1148,10	1148,40	1177,00	
[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1044,00		1080,00	1091,20	1105,00	1133,00
[MMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1512,00					
[EMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1455,00	1455,00	1558,00			
[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1339,00	1342,00	1310,00	1360,00	1368,00	1370,00
[HMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1257,00		1240,00	1278,00	1290,00	1292,00
[OMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1181,00		1190,00	1220,00	1237,00	1293,50
[MMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1175,00		1155,00			
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1121,00	1130,00	1110,00			
[BMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1041,00	1060,00	1075,00	1080,00		
[HMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1007,00		1030,00	1033,80		
[OMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	959,00		1000,00	1010,40	1012,40	
[MMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1260,00		1328,90			
[EMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1226,00	1229,00	1294,70	1302,00		
[BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1175,00	1176,00	1238,00	1238,10		
[HMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	1120,00		1195,20			
[MMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1282,00		1341,00			
[EMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1260,00	1249,00	1325,00			
[BMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1206,00	1203,00	1272,00			
[HMIM <sup>+</sup> ][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> ]	1119,00					
[MMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1305,00					
[EMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1253,00	1258,00				
[BMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1163,00	1175,00	1153,40			
[HMIM <sup>+</sup> ][NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1080,00		1116,60			
[MMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1489,00					
[EMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1420,00	1412,00	1375,20	1380,00	1390,00	
[BMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1297,00	1310,00	1300,00	1301,50	1301,30	
[HMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1241,00		1240,00			
[OMIM <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	1125,00		1120,00			

Tabela 10 - Valores calculados e experimentais para alguns líquidos iônicos apróticos à base de imidazólio.  
Fonte: Sambasivarao e Acevedo (2009).

Doherty et al. (2017) revisitaram o trabalho realizado por Sambasivarao e Acevedo (2009) propondo adaptação aos parâmetros do campo de força OPLS-AA para os cátions [RMIM<sup>+</sup>] visando sua utilização em simulação molecular do tipo dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC). Adicionalmente, novos parâmetros foram desenvolvidos para

diversos ânions, como por exemplo  $[\text{AlCl}_4^-]$ ,  $[\text{BF}_4^-]$ ,  $[\text{Br}^-]$ ,  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{PF}_6^-]$ ,  $[\text{ACE}^-]$ ,  $[\text{BNZ}^-]$ ,  $[\text{Pf}_2\text{N}^-]$ ,  $[\text{DCA}^-]$ ,  $[\text{HCOO}^-]$ ,  $[\text{MS}^-]$ ,  $[\text{ClO}_4^-]$ ,  $[\text{PROP}^-]$ ,  $[\text{SCN}^-]$ ,  $[\text{TCM}^-]$  e  $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ .

Diversos outros pesquisadores relataram estudos de desenvolvimento de parâmetros de campos de força para líquidos iônicos apróticos. Dentre eles estão Canongia Lopes e Pádua (2006) que desenvolverem e testaram parâmetros para o modelo de campo de força OPLS-AA para cálculo do equilíbrio termodinâmico e propriedades estruturais.

Cadena et al. (2004) realizaram estudos experimentais e de dinâmica molecular para investigar o motivo de o  $\text{CO}_2$  ser tão solúvel em líquidos iônicos baseados em imidazólio. Nas simulações foi verificado grande afinidade entre o dióxido de carbono e os líquidos iônicos compostos pelo ânion  $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ , em conformidade com os dados relatados experimentalmente.

Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) estudaram a predição da solubilidade de dióxido de carbono, hidrogênio e suas misturas nos líquidos iônicos apróticos  $[\text{BMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$  e  $[\text{HMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$  utilizando o método de Monte Carlo. Os resultados das solubilidades foram comparados com dados experimentais (Figuras 20 e 21, respectivamente) e conclui-se que apresentaram conformidade entre si. Foi identificado que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  aumenta conforme a temperatura diminui, enquanto a do  $\text{H}_2$  aumenta de forma inversamente proporcional com a temperatura, levando a uma diminuição na seletividade da absorção com à medida que a temperatura é aumentada.

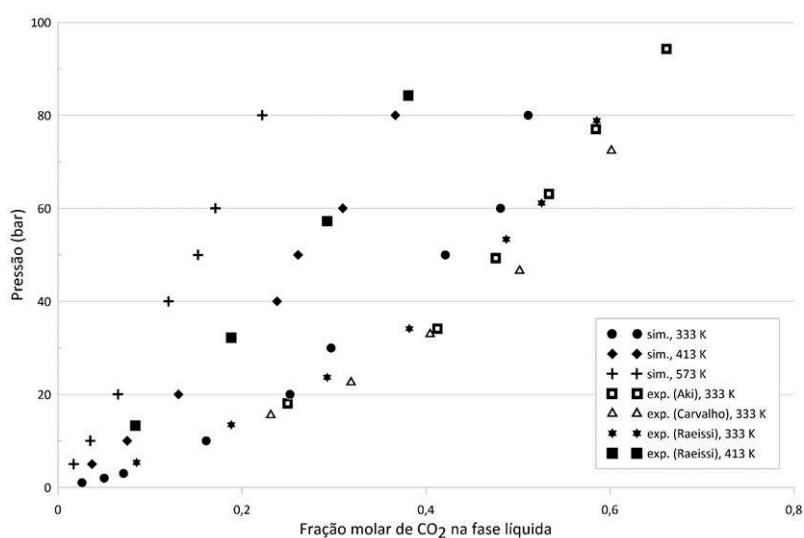


Figura 20 - Isothermas experimentais e simuladas da solubilidade de  $\text{CO}_2$  em  $[\text{BMIM}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ . Simulações realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e valores experimentais segundo Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009.

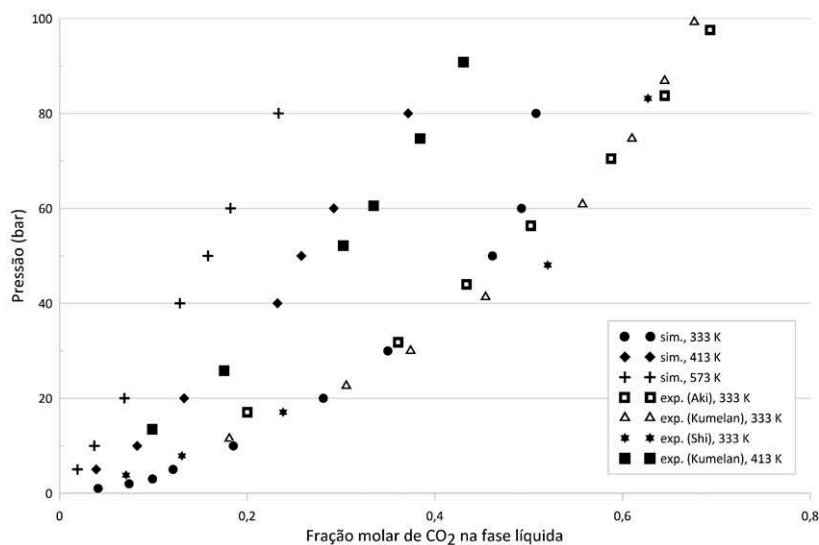


Figura 21 - Isotermas experimentais e simuladas da solubilidade de CO<sub>2</sub> em [HMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Simulações realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e valores experimentais segundo Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009.

Muitos são os trabalhos realizados na área de simulação molecular de líquidos iônicos apróticos e absorção de CO<sub>2</sub> e outros gases nestes. Porém não se encontra com facilidade na literatura trabalhos realizados para líquidos próticos.

### 3. Materiais e Métodos

O método utilizado para conduzir as simulações moleculares foi o Monte Carlo, implementado no software livre Cassandra em sua versão 1.2.

#### 3.1. O Software Cassandra

O Cassandra é um software livre, no qual o método de Monte Carlo para simulação molecular foi implementado pelo grupo do professor Edward Maggin da Universidade de Notre Dame, nos EUA; e pode ser encontrado em <https://cassandra.nd.edu/>.

O software Cassandra é capaz de simular qualquer número de moléculas (pequenas moléculas orgânicas, oligômeros e até mesmo líquidos iônicos), compostas por anéis, cadeias ou ambos. O software oferece suporte aos seguintes ensembles, cujas variáveis fixadas aparecem entre parênteses: canônico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT), grande canônico ( $\mu$ VT), osmótico ( $\mu$ PT) e Gibbs (NVT e NPT).

Para a utilização do Cassandra, é necessário a prévia obtenção das moléculas de interesse no formato PDB ou a sua construção utilizando software auxiliar apropriado. A partir desse arquivo o software gera fragmentos das moléculas de interesse e um banco de dados das possíveis conformações que cada uma pode assumir denominado *Reservoir Bias Sampling*, que será utilizado para amostragem. Exemplos de fragmentos gerados a partir de suas respectivas moléculas podem ser vistos na Figura 22.

Há duas maneiras de se descrever uma molécula dentro da simulação molecular. A primeira é explicitando todos os átomos (all atoms – AA), conforme o propano foi apresentado na Figura 22 e a outra é mantendo implícitos os hidrogênios (united atom – UA) conforme o etanol foi descrito, onde o átomo de carbono ligado ao de oxigênio corresponde ao grupo CH<sub>2</sub> e aquele que não está ligado ao oxigênio representa o grupo CH<sub>3</sub>. De modo geral, no caso dos líquidos iônicos a forma mais amplamente utilizada é o all atoms, devido à grande distribuição de cargas ao longo dos átomos da molécula, tornando-se necessária sua contabilização energética individual.

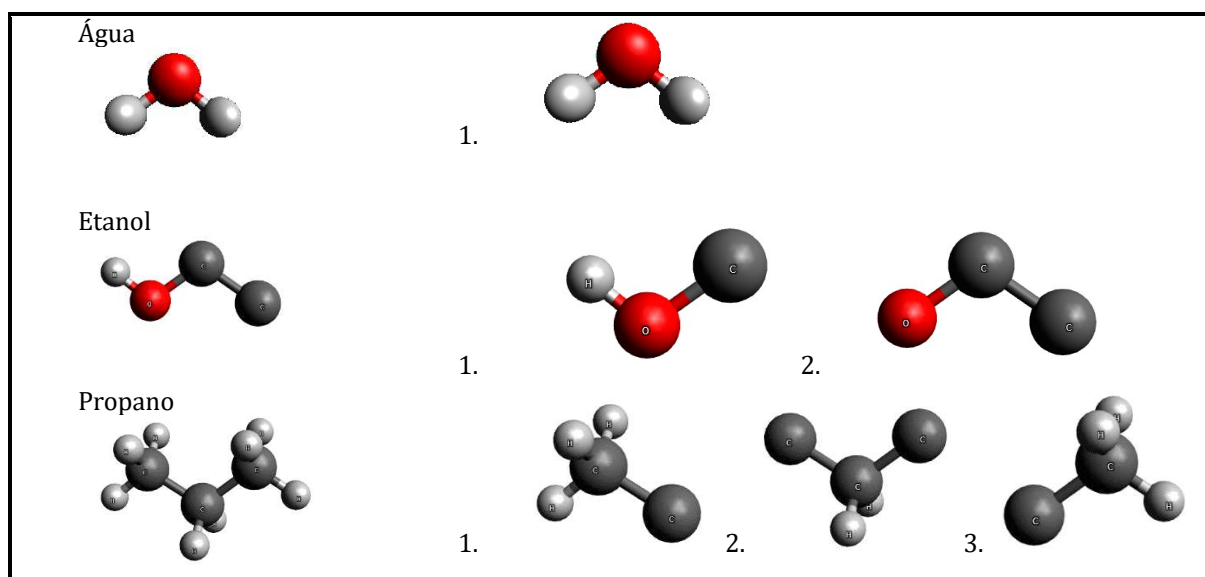


Figura 22 - Exemplos de moléculas e seus respectivos fragmentos. Fonte: Shah et al. (2017)

A partir do arquivo PDB que descreve cada molécula de interesse pode-se realizar a descrição do campo de força a ser utilizado. O software oferece a flexibilidade de se escolher um fator de ponderação das energias intramoleculares de  $vdW$  ( $U_{intra,vdW}$ ) e eletrostática ( $U_{intra,coul}$ ).

O Cassandra utiliza ligações atômicas fixas, porém a contribuição energética dos ângulos de ligações, impróprios e diedros podem ser descritos como potencial harmônico. A energia dos diedros ou impróprios também podem ser descritos utilizando uma função baseada no campo de força CHARMM.

$$U_{\text{diedros}}^{\text{CHARMM}} = a_0 [1 + \cos(a_1 \phi - \delta)] \quad (\text{Equação 6})$$

ou do campo de força OPLS.

$$U_{\text{diedros}}^{\text{OPLS}} = a_0 + a_1(1 + \cos \phi) + a_2(1 + \cos 2\phi) + a_3(1 + \cos 3\phi) \quad (\text{Equação 7})$$

Os métodos de contabilização da energia de van der Waals disponibilizados pelo software são os de Lennard-Jones (LJ) ou Mie potential, sendo que o LJ requer parâmetros de tamanho e energético  $\sigma_{ij}$  e  $\epsilon_{ij}$  para cada par de átomos  $i$  e  $j$ .



$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{Equação 8})$$

Adicionalmente a  $\sigma_{ij}$  e  $\varepsilon_{ij}$ , o método de contabilização *Mie potential* ainda requer os expoentes de repulsão e atração,  $n$  e  $m$ .

$$U_{Mie}(r_{ij}) = \left( \frac{n}{n-m} \right) \left( \frac{n}{m} \right)^{\frac{n}{n-m}} \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^m \right] \quad (\text{Equação 9})$$

Os parâmetros de interação para cada par de átomos podem ser computados utilizando as regras de mistura Lorentz-Berthelot (LB), geométrica ou ainda ser customizada.

Os métodos de contabilização das interações eletrostáticas disponibilizadas são Ewald e Damped Shifted Force (*DSF*). Maiores informações a respeito dos dois métodos de contabilização de cargas estão disponíveis no artigo: *Cassandra: An Open Source Monte Carlo Package for Molecular Simulation*. (Shah et al., 2017)

A inserção das moléculas é realizada de forma aleatória através do algoritmo implementado no software, que seleciona um fragmento de uma das espécies randomicamente e a partir dele tenta inserir cada um dos fragmentos até que toda a molécula seja construída, repetindo o processo até que todas as moléculas de todas as espécies sejam inseridas.

Para utilização do software, também é necessária a determinação das probabilidades de cada tipo de movimento da molécula assim como sua amplitude máxima permitida pelo método estocástico. Os principais movimentos permitidos pelo Cassandra são os de translação, rotação, alteração de ângulo e dos diedros entre os átomos, reconstrução da molécula dentro de cada fase (caixa), e alteração do tamanho de cada caixa. As simulações do tipo GEMC demandam especificação de mais um tipo de movimento, que é responsável pela transferência de moléculas de uma fase para outra, denominado *swap*.

Considerando que, a qualidade das simulações está associada não só à adequada representação estrutural e energética das moléculas envolvidas, mas também ao emprego dos parâmetros de entrada que explorem todo o espaço configuracional do sistema, foi realizado neste trabalho um estudo paramétrico das variáveis de entrada do software relevantes ao método tais como os tipos de movimentos, a forma de

contabilização das interações eletrostáticas além da avaliação de diferentes campos de força.

Para a construção da molécula no formato PDB o software utilizado foi o Avogadro em sua versão 1.2.0, que pode ser obtido de forma livre através do endereço <https://avogadro.cc/>. A Figura 23 traz a interface gráfica do software Avogadro representando a construção do cátion [EMIM<sup>+</sup>] all atoms como exemplo.

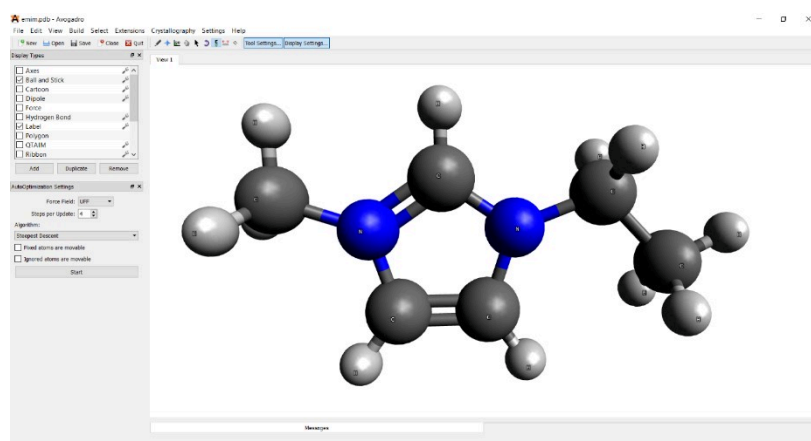


Figura 23 - Interface gráfica do software Avogadro representando a construção do cátion [EMIM<sup>+</sup>].

A Figura 24 ilustra a descrição dessa molécula no formado PDB gerada utilizando o software Avogadro.

```

COMPND      UNNAMED
AUTHOR      GENERATED BY OPEN BABEL 2.3.2
ATOM        1  N  LIG      1      -14.129    9.617    1.075    1.00    0.00      N1+
ATOM        2  C  LIG      1      -13.103   10.489    1.093    1.00    0.00      C
ATOM        3  N  LIG      1      -11.918    9.846    1.081    1.00    0.00      N
ATOM        4  C  LIG      1      -12.211    8.525    1.055    1.00    0.00      C
ATOM        5  C  LIG      1      -13.584    8.387    1.051    1.00    0.00      C
ATOM        6  C  LIG      1      -15.552    9.935    1.080    1.00    0.00      C
ATOM        7  C  LIG      1      -10.608   10.505    1.096    1.00    0.00      C
ATOM        8  C  LIG      1      -9.432    9.516    1.074    1.00    0.00      C
ATOM        9  H  LIG      1      -13.210   11.515    1.113    1.00    0.00      H
ATOM       10  H  LIG      1      -11.526    7.754    1.040    1.00    0.00      H
ATOM       11  H  LIG      1      -14.103    7.495    1.032    1.00    0.00      H
ATOM       12  H  LIG      1      -15.680   10.997    1.101    1.00    0.00      H
ATOM       13  H  LIG      1      -16.011    9.503    1.944    1.00    0.00      H
ATOM       14  H  LIG      1      -16.009    9.538    0.197    1.00    0.00      H
ATOM       15  H  LIG      1      -10.536   11.099    1.983    1.00    0.00      H
ATOM       16  H  LIG      1      -10.541   11.099    0.208    1.00    0.00      H
ATOM       17  H  LIG      1      -9.466    8.902    1.949    1.00    0.00      H
ATOM       18  H  LIG      1      -8.510   10.059    1.053    1.00    0.00      H
ATOM       19  H  LIG      1      -9.502    8.899    0.203    1.00    0.00      H
CONNECT      1  2    5    6
CONNECT      2  1    3    9
CONNECT      3  2    4    7
CONNECT      4  3    5   10
CONNECT      5  1    4   11
CONNECT      6  1   12   13   14
CONNECT      7  3    8   15   16
CONNECT      8  7   17   18   19
CONNECT      9  2
CONNECT     10  4
CONNECT     11  5
CONNECT     12  6
CONNECT     13  6
CONNECT     14  6
CONNECT     15  7
CONNECT     16  7
CONNECT     17  8
CONNECT     18  8
CONNECT     19  8
END

```

Figura 24 - Descrição do cátion [EMIM<sup>+</sup>] gerada no software Avogadro no formato PDB.

A partir do arquivo PDB preencher o campo de força a ser utilizado, optando-se pelo método de contabilização das forças de  $vdW$ , bem como o fator a ser utilizado para a contabilização de energia intramolecular de átomos não ligados. Na sequência são especificados os dados de entrada e procede-se com a simulação.

Nesse trabalho foram utilizados os ensembles isotérmico-isobárico (NPT) para predição da densidade das espécies de interesse, GEMC para sistemas cujo interesse é o equilíbrio de fases.

Detalhes do arquivo de entrada, bem como um exemplo de arquivo de conectividade da molécula podem ser vistos no Anexo A.

### **3.2. Avaliação do efeito das variáveis de entrada do método**

#### **Monte Carlo**

A maior parte do esforço computacional do Método Carlo está associado a contabilização das interações eletrostáticas e da reconstrução das moléculas a partir dos fragmentos gerados. Os líquidos iônicos são moléculas que apresentam grande número de átomos com contribuição eletrostáticas e que em especial os LI apróticos apresentam grande número de fragmentos. Por esse motivo foram avaliados neste trabalho o efeito do método de contabilização das interações eletrostáticas e dos movimentos para geração das configurações acessíveis ao sistema.

##### **3.2.1. Avaliação do Método de contabilização das interações eletrostáticas**

O software Cassandra disponibiliza dois métodos de contabilização das interações eletrostáticas para sistemas compostos por uma ou mais moléculas eletricamente carregadas. O método Ewald demanda maior esforço computacional devido à forma como computa a energia eletrostática, levando em consideração todas as interações dentro de um raio especificado e contabilizando uma a uma. Já o método Damped Shifted Force (*DSF*) é uma forma truncada de contabilização das interações dentro de um raio

especificado com correção de cauda, tornando o cálculo substancialmente mais rápido de acordo com McCann e Acevedo (2013).

Foram conduzidas simulações utilizando os dois métodos para predição da densidade de três líquidos iônicos: [BMIM<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Para cada um dos três líquidos foram simulados 50 milhões de passos MC utilizando o método de contabilização de interações eletrostáticas de *DSF* e na sequência outros 50 milhões de passos a partir da última configuração das moléculas, porém utilizando o método Ewald.

Todas as corridas foram realizadas à temperatura de 298K e pressão de 1 bar, método de contabilização das interações de *vdW* foi o de LJ 12-6 e distância de interação de 13 ângstrons com correção de cauda. A regra de mistura empregada foi a de Lorentz-Berthelot, o número de moléculas foi de 190 pares de íons permitindo distância mínima entre átomos de 0,5 angstrom (cutoff low) e solicitando como variáveis de saída a energia total do sistema, seu volume e densidade.

Os resultados da propriedade predita foram comparados com valores experimentais e de outras simulações encontrados na literatura e também foi avaliada a diferença de tempo de processamento entre os dois métodos utilizados.

O campo de força utilizado nessa avaliação foi proposto por Doherty et al. (2017) e encontra-se no Apêndice A.

### **3.2.2. Avaliação do tipo e probabilidade de movimento para reconstrução da molécula e influência da quantidade de moléculas do sistema**

Considerando que os líquidos iônicos são formados por moléculas complexas com vários diedros que possibilitam um grande número de conformações é extremamente importante assegurar que as simulações acessem o maior número possível de configurações. O software Cassandra disponibiliza dois tipos de movimentos que aumentam o número de tentativas de reconstrução de moléculas que apresentam diedros: recrescimento (regrowth) e diedros (dihedral).

O movimento de recrescimento consiste em deletar parte da molécula randomicamente e sua reconstrução da parte deletada. Já o movimento de diedros apenas altera os diedros sem destruir a molécula para posterior reconstrução, sendo que

raramente esse movimento necessário, à medida que o movimento de recrescimento deveria fornecer uma amostragem eficiente diedros.

Neste trabalho foram realizadas simulações no ensemble NPT para predição da densidade para os LI's [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] utilizando duas diferentes combinações de movimentos e probabilidades, que são apresentadas na Tabela 11.

Líquido iônico	Probabilidade de movimentos (%)					
	Translação [Å]	Rotação (graus)	Reconstrução (Probabilidade)	Volume da caixa (Å <sup>3</sup> )	Diedro (graus)	Ângulo (graus)
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	50%	30%	15%	5%	0%	0%
	3	180	0,5	300	-	-
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	30%	15%	20%	5%	30%	0%
	1	180	0,5	100	180	-
[BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	35%	30%	30%	5%	0%	0%
	10	180	0,5	1000	-	-
[BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ]	30%	10%	15%	5%	30%	10%
	10	180	0,5	1000	180	180

Tabela 11 - Probabilidades de movimentos para simulações dos sais [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

O campo de força utilizado nessa avaliação foi proposto por Doherty et al. (2017) e pode ser encontrado no Apêndice A. Todas as simulações foram conduzidas tendo como condições de temperatura e pressão 298 K e 1 bar, respectivamente. O método de contabilização das forças de *vdW* escolhido foi o de LJ a 13 ângstrons com correção de cauda e a mesma distância foi utilizada para contabilização das interações eletrostáticas pelo método *DSF* e a regra de mistura utilizada foi a geométrica.

Quantidades de moléculas distintas foram utilizadas em cada simulação para que fosse possível avaliar o efeito da quantidade de moléculas na predição da densidade. Essa avaliação é importante para verificar a sensibilidade do valor encontrado da propriedade predita em relação ao tamanho da amostra, pois sabe-se que o esforço computacional e o tempo demandado aumentam à medida que a quantidade de moléculas do sistema aumenta, porém, reduzindo essas, as flutuações nos resultados podem ser maiores.

### 3.3. Avaliação do Campo de Força para líquidos iônicos

A literatura apresenta diferentes modelos de campos de força para simulação molecular, figurando dentre outros, o Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics (CHARMM), o Optimized Potential for Liquid Simulations (OPLS) e o Assisted Model Building and Energy Refinement (AMBER).

Para uma única substância, diferentes ajustes paramétricos do mesmo modelo podem ser realizados por grupos de estudos diferentes, sendo que um pode apresentar melhores resultados que outros para determinada faixa de operação.

Diferentes campos de força foram utilizados para se avaliar a densidade de líquidos iônicos próticos e apróticos.

#### 3.3.1. Líquidos Iônicos Apróticos

Os campos de força propostos por Doherty et al. (2017) e Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) (Apêndice A e Apêndice B, respectivamente) foram utilizados para prever a densidade do líquido iônico [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>], sendo o primeiro CHARMM, e o segundo OPLS-AA.

Adicionalmente, campos de força propostos por Doherty et al. (2017) foram avaliados para prever densidade de alguns líquidos iônicos, comparando-se os resultados a valores experimentais e das simulações reportadas esses autores.

#### 3.3.2. Líquidos Iônicos Próticos

Cabe ressaltar que ainda não há na literatura um estudo sistemático para proposição de campos de força para líquidos iônicos próticos. Desse modo, três campos de força distintos para predição da densidade do líquido iônico [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>] foram utilizados.

O primeiro campo de força (campo de força 1) proposto foi obtido através da ferramenta SwissParam, que é de livre utilização, está hospedada no endereço eletrônico <http://www.swissparam.ch/> e Zoete et al. (2011) descrevem o método de obtenção dos parâmetros dos campos de força.

Esse serviço fornece a topologia e os parâmetros de moléculas orgânicas pequenas compatíveis com o campo de força CHARMM-AA prontos para serem utilizados nos softwares CHARMM e GROMACS, portanto demanda conversão de parâmetros para compatibilidade com o Cassandra.

O segundo campo de força utilizado (campo de força 2) também contou a ferramenta SwissParam para obtenção dos parâmetros CHARMM para o cátion, porém o campo de força utilizado para o ânion foi proposto por Doherty et al. (2017), à medida que este foi utilizado para predição da densidade do líquido [BMIM<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>] com 1,3% de erro em relação à referência.

Por fim, o campo de força 3 empregado foi obtido por similaridade de átomos através do Transferable Potentials for Phase Equilibria (TraPPE) para o cátion, porém para o ânion o campo de força também foi aquele proposto por Doherty et al. (2017). Os detalhes de cada campo de força avaliado para ambos os LI's são apresentados no Anexo B.

O segundo líquido iônico a ter o campo de força avaliado foi o [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>]. Todas as corridas realizadas para ambos os líquidos transcorreram simulando temperatura de 298,15 K e pressão de 1 bar, considerando distância de 13 ângstrons tanto para interações de *vdW* (LJ) quanto para interações eletrostáticas (*DSF*). A regra de mistura empregada foi a geométrica para 100 pares de íons e os movimentos permitidos foram os de translação, rotação, recrescimento, ângulos, diedros e volume, conforme Tabela 12 para ambos os líquidos avaliados.

Líquido iônico	Probabilidade de movimentos					
	Translação [Å]	Rotação (graus)	Reconstrução (Probabilidade)	Volume da caixa (Å <sup>3</sup> )	Diedro (graus)	Ângulo (graus)
[m-2-HEA <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ]	30%	15%	15%	5%	30%	5%
	1	180	0,5	100	180	180
[DEA <sup>+</sup> ][Bu <sup>-</sup> ]	30%	10%	15%	5%	30%	10%
	12	180	0,5	1000	180	180

Tabela 12 - Probabilidades de movimentos para simulações dos sais [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>] e [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>].

### 3.4. Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor do CO<sub>2</sub>

O modelo all atom com inclusão de cargas proposto por Potoff e Siepmann (2001) foi empregado para prever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor (ELV) do dióxido de carbono através do ensemble GEMC implementado no Cassandra. As simulações foram concretizadas mediante as seguintes características: total de 600 moléculas de CO<sub>2</sub> nas duas fases, com LJ 12-6 como forma de contabilização da energia de *vdW* a uma distância de 10 ângstrons e correção de cauda, contando com mesma distância para contabilização de interações eletrostáticas pelo método *DSF*. As temperaturas das simulações foram de 250 até 300 °C.

### 3.5. Predição da absorção de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos

Simulações GEMC-NPT foram efetivadas para avaliar a absorção de CO<sub>2</sub> em três líquidos iônicos, sendo dois LIA e um LIP.

O mesmo campo de força utilizado para predição do ELV CO<sub>2</sub> (Potoff e Siepmann, 2001) foi empregado em todas as simulações de absorção. Procedeu-se com simulações de equilíbrio do tipo NPT tanto do gás quanto dos LI's em diferentes condições de temperatura e pressão observando as condições do equilíbrio soluto-solvente. Então as densidades foram comparadas com dados da literatura para certificação de que os modelos e campos de força empregados estavam descrevendo o comportamento NPT das espécies envolvidas.

Subsequentemente foram realizadas simulações colocando as fases equilibradas (NPT) em contato através de simulações do tipo GEMC-NPT, até que a absorção fosse observada como equilibrada.

#### 3.5.1. Absorção de CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]

Foram simuladas absorções de CO<sub>2</sub> em 5 condições de temperatura e pressão diferentes no líquido iônico [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>], na proporção de 250 pares de íons do LI para 800 moléculas do gás. O método de contabilização de energia eletrostática empregada foi



o *DSF* com distância de 14 ângstrons e mesma distância para cálculo das interações de *vdW* pelo método de LJ com correção de cauda. O tamanho inicial de cada caixa foi definido como o de equilíbrio para as respectivas simulações NPT. Além dos movimentos de deslocamento espacial das moléculas, foram permitidas alterações de volume, troca de caixa (fase) do gás, alteração de diedros e reconstrução.

Nessas condições, as simulações transcorreram por dois bilhões de passos, tendo como variáveis de saída a energia total, número de moléculas (para cálculo das frações molares), densidade mássica, volume do sistema e pressão.

Os campos de força utilizados para o CO<sub>2</sub> e para o líquido iônico foram propostos por Potoff e Siepmann (2001) e Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015), respectivamente.

### 3.5.2. Absorção CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>]

Para a simulação do equilíbrio de fases do sistema formado entre CO<sub>2</sub> e [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>], foi realizada apenas uma corrida à pressão de 10 bar e temperatura de 333 K. A simulação contou com 75 pares de íons do líquido e 400 moléculas do gás. O método de contabilização de energia eletrostática empregada foi o *DSF* com distância de 12 ângstrons e mesma distância para cálculo das interações de *vdW* pelo método de LJ com correção de cauda. Além dos movimentos de deslocamento espacial das moléculas, foram permitidas alterações de volume do sistema, troca de fase das moléculas do gás, alteração de diedros e reconstrução das moléculas do líquido. A fração molar de CO<sub>2</sub> dissolvida foi comparada com aquela no líquido [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] nas mesmas condições de pressão e temperatura.

O campo de força utilizados para o CO<sub>2</sub> foi proposto por Potoff e Siepmann (2001) e para o [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>] por Doherty et al. (2017).

### 3.5.3. Absorção de CO<sub>2</sub> em [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>]

Foi realizado um teste de equilíbrio de fases do sistema CO<sub>2</sub> + o líquido iônico prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>], utilizando o campo de força proposto por Potoff e Siepmann (2001) para o dióxido de carbono e um campo de força proposto neste trabalho, obtido por semelhança de átomos com o campo de força TraPPE para o cátion e para o ânion o campo de força

proposto por Doherty et al. (2017). As isotermas do equilíbrio de fases foram construídas a partir de simulações em temperatura de 333 K e 6 pressões diferentes. Foram utilizados 50 pares de íons do líquido iônico e 1000 moléculas de CO<sub>2</sub> para as corridas, com 2 bilhões de passos cada uma.

As interações de *vdW* foram calculadas segundo o potencial de Lennard-Jones (LJ 12-6) com um *cut-off* de 12 ângstrons e correção de cauda. A mesma distância foi utilizada para contabilização das interações eletrostáticas pelo método de *DSF*.

Os resultados obtidos foram comparados àqueles obtidos experimentalmente por Alcantara et al. (2018).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Avaliação do método de contabilização das interações eletrostáticas

A evolução das simulações para avaliação dos métodos *DSF* e *Ewald* de contabilização das interações eletrostáticas para predição da densidade dos líquidos iônicos [BMIM<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] pode ser vista no Figura 25.

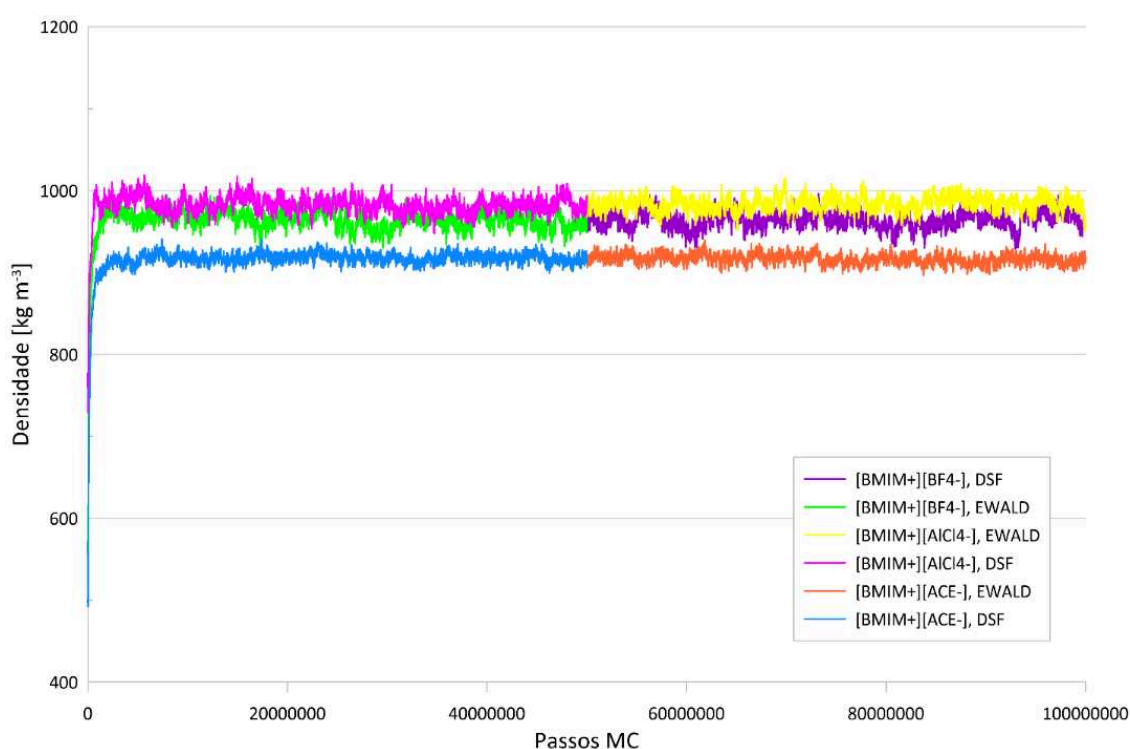


Figura 25 - Avaliação do efeito do método de contabilização de cargas eletrostáticas para os líquidos iônicos [BMIM<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Percebe-se que os primeiros 50 milhões de passos utilizando o método *DSF* foi suficiente para equilibrar o sistema e que o método de *Ewald* passou a ser utilizado a partir do último ponto da simulação utilizando o método anterior.

A análise do gráfico leva à constatação de que os dois métodos empregados não apresentam diferenças significativas nos resultados, em consonância com a conclusão à que McCann e Acevedo (2013) chegaram quando avaliaram o uso de diferentes métodos

para avaliação das contribuições eletrostáticas, incluindo os métodos *Ewald* e *DSF*, para 59 líquidos iônicos apróticos à temperatura ambiente.

Um comparativo das densidades foi obtido através da média aritmética dos últimos 50% dos dados de cada corrida e pode ser visto na Tabela 13, indicando diferença absoluta muito pequena para cada um dos líquidos.

Líquido iônico	Densidade simulada kg.m <sup>-3</sup>	
	<i>DSF</i>	<i>Ewald</i>
[BMIM <sup>+</sup> ][ACE <sup>-</sup> ]	917,41	914,77
[BMIM <sup>+</sup> ][AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	981,07	984,75
[BMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	961,24	964,18

Tabela 13 - Densidades simuladas para os líquidos iônicos [BMIM<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>], [BMIM<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] e [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] pelos métodos *Ewald* e *DSF*.

McCann e Acevedo (2013) afirmam que a diferença de tempo de processamento das simulações que envolvem átomos eletricamente carregados é substancial, no sentido de que aquelas que utilizam o método *DSF* transcorrem de forma bastante mais rápida que aquelas que utilizam *Ewald*. Assim, todas as simulações a partir desse ponto transcorreram utilizando o método *DSF*.

#### **4.2. Avaliação do tipo e probabilidade de movimento para reconstrução da molécula e influência da quantidade de moléculas do sistema na predição da densidade**

A influência da utilização da probabilidade de diedros foi investigada através da condução de quatro simulações, sendo duas delas para líquido iônico [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] e as demais para o [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]. Através da Figura 26, que representa a evolução da densidade simulada ao longo dos 50 milhões de passos MC, pode-se perceber influência da inserção da probabilidade de diedros em ambos os LI's, de forma mais acentuada no [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] pois provoca comportamento bastante diferente entre as duas corridas.

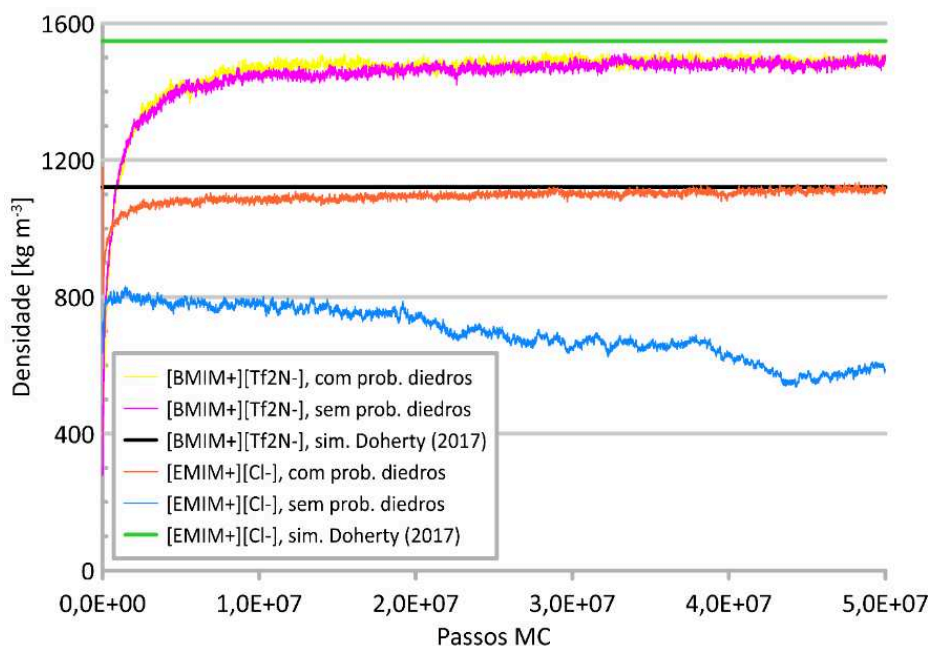


Figura 26 - Efeitos da inserção da probabilidade de diedros na simulação da densidade dos líquidos iônicos apróticos [EMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] e as demais para o [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

Com relação aos resultados encontrados para a densidade em todos os casos, foram obtidos através da média dos últimos 50% dos dados, ainda que as corridas não estivessem equilibradas, apenas como forma ilustrativa da diferença de comportamento. Os valores obtidos foram então comparados aos valores experimentais de referência e o que se notou foi que, quanto maiores os cátions e ânions que compõe o sal estudado menor é o efeito da utilização da probabilidade de diedros; ainda que o manual do Cassandra aponte que raramente é necessária sua utilização, pois o movimento de recrescimento já fornece amostragem suficiente de diedros diferentes, fazendo-se necessária, em algumas vezes, em moléculas muito grandes.

A Tabela 14 traz as densidades obtidas em cada uma das corridas, indicando que os resultados encontrados utilizando o movimento de diedros mostrou conformidade com os dados experimentais extraídos da literatura. Cabe ressaltar que a quantidade de moléculas utilizada nas corridas foi variada para verificação da representatividade da amostra utilizada. Observa-se que as densidades computadas foram satisfatórias, mesmo quando o número de moléculas utilizado foi baixo em relação àquelas calculadas por Doherty et al. (2017) utilizando o mesmo campo de força.

Líquido iônico	Densidade kg.m <sup>-3</sup>			Desvio %	Número de moléculas
	este trabalho	sim. Doherty et al. (2017)	exp.		
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] - sem prob. diedros	607,20	1121,00	1110,00	45,80	190
[EMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] - com prob. diedros	1106,30	1121,00	1110,00	1,30	90
[BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] - sem prob. diedros	1479,34	1430,00	1436,00	3,30	50
[BMIM <sup>+</sup> ][Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup> ] - com prob. diedros	1489,30	1430,00	1436,00	4,00	50

Tabela 14 - Comparativo das densidades simuladas sem e com probabilidade de diedros e experimental. Desvio percentual dos resultados simulados neste trabalho em relação aos simulados segundo Doherty et al. (2017).

### 4.3. Avaliação do Campo de Força para líquidos iônicos

#### 4.3.1. Líquidos apróticos

Para avaliação de diferentes campos de força, foram conduzidas simulações (Figura 27) com dois campos de força diferentes propostos por diferentes autores: Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e Doherty et al. (2017) para o líquido iônico [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>], que seguiam os modelos CHARMM e OPLS-AA, respectivamente.

A densidade relatada experimentalmente para este líquido nas mesmas condições de temperatura e pressão das simulações foi de 1436,00 kg.m<sup>-3</sup>. Foi observado que enquanto o campo de força CHARMM prediz uma densidade levemente inferior (1400,90 kg.m<sup>-3</sup>) ao valor experimental o campo de força OPLS-AA prediz um valor levemente superior (1486,70 kg.m<sup>-3</sup>), com desvios relativos de 2,44 e 3,54% respectivamente, demonstrando conformidade com os dados experimentais.

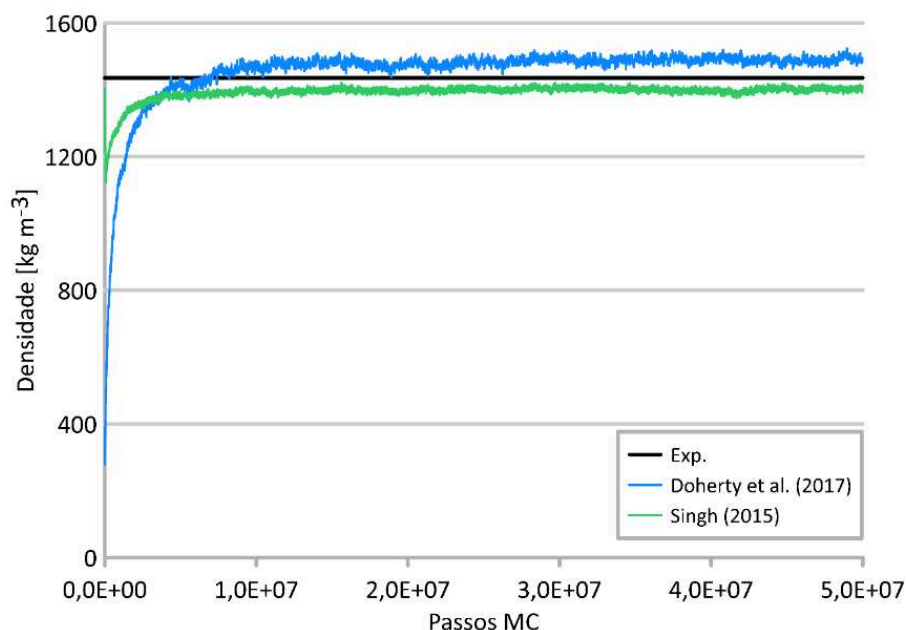


Figura 27 - Comparativo das densidades simuladas segundo os campos de força propostos por Singh (2015) e Doherty et al. (2017) para o líquido iônico [BMIM+][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

#### 4.3.2. Líquidos iônicos próticos

No caso dos líquidos iônicos próticos, não há um estudo sistemático para simulação molecular, implicando em ausência de campos de força desenvolvidos especificamente para predição de suas propriedades ou processos que os envolve. Assim, houve avaliação de predição da densidade do líquido [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>] valendo-se de 3 campos de força distintos e simulações de densidades à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica; a evolução das simulações está ilustrada na Figura 28.

O campo de força 1, do tipo CHARMM obtido através da ferramenta SwissParam (Zoete et al., 2011), apresentou o pior resultado da densidade (781,43 kg.m<sup>-3</sup>) frente ao valor experimental (1100,83 kg.m<sup>-3</sup>) relatado por Álvarez et al. (2010). O campo de força 2 (CF2) apresentou leve acréscimo no valor da densidade em relação ao campo de força anterior, porém a corrida não foi prosseguida devido ao fato de que esta apresentou sinais de equilíbrio em torno de 864,98 kg.m<sup>-3</sup>. Já o campo de força 3 (CF3) apresentou melhora do valor esperado para a densidade em relação aos demais (1015,51 kg.m<sup>-3</sup>), representando desvio relativo de 7,75 % em relação ao valor referência.

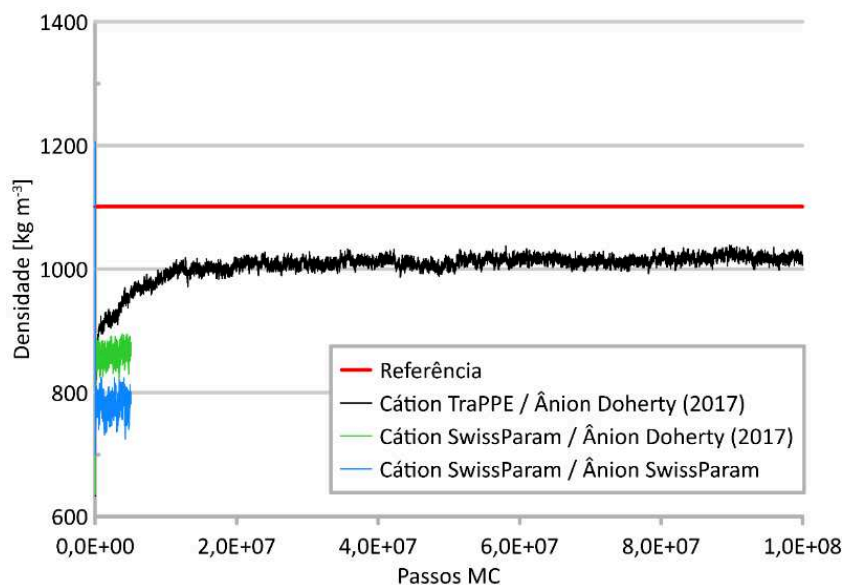


Figura 28 - Efeito do campo de força na simulação da densidade do líquido iônico [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>]. Valor de referência: 1100,83 kg.m<sup>-3</sup> segundo Álvarez et al. (2010).

O outro líquido iônico prático alvo do estudo de campo de força foi [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>]. O campo de força utilizado foi por semelhança de átomos, e os parâmetros foram extraídos do TraPPE para o cátion e para o [Bu<sup>-</sup>], por semelhança de átomos com o ânion [PROP<sup>-</sup>] proposto por Doherty et al. (2017). As simulações para 3 temperaturas apresentaram comportamento semelhante conforme pode ser visto na Figura 29. As cargas parciais dos átomos foram ajustadas de acordo com os valores obtidos pelo campo de força Universal Force Field (UFF) disponibilizado pelo software Avogadro.



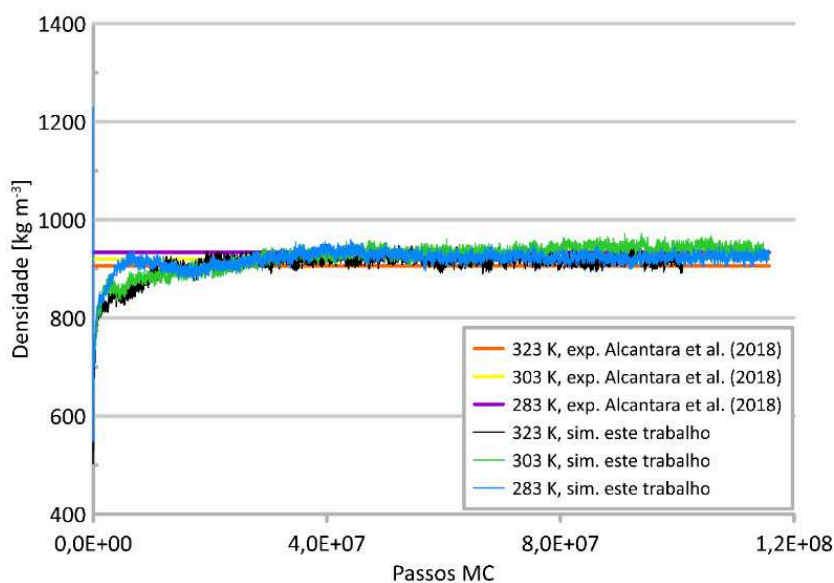


Figura 29 - Simulação da densidade do líquido iônico prótico  $[DEA^+][Bu^-]$  à pressão atmosférica e diferentes temperaturas.

Os valores encontrados para as densidades em função da temperatura foram comparados aos dados experimentais relatados por Alcantara et al. (2018). Baixos desvios relativos foram obtidos conforme pode ser observado na Tabela 15, o que é considerado um resultado positivo considerando que o campo de força utilizado foi por semelhança de átomos.

T K	Densidade $kg.m^{-3}$		Desvio %
	Este trabalho	Referência	
323,03	919,20	906,07	1,45
303,07	939,49	920,16	2,10
283,16	919,50	933,39	1,49

Tabela 15 - Desvio entre densidade do líquido iônico prótico  $[DEA^+][Bu^-]$  calculada neste trabalho e experimental relatada por Alcantara et al. (2018). Temperaturas expressas em Kelvin.

#### 4.4. Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor do $CO_2$

Os resultados obtidos para densidade do dióxido de carbono no equilíbrio foram obtidos através da simulação molecular valendo-se do campo de força apresentado por Potoff e Siepmann (2001) e estão apresentados na Figura 30 assim como os dados de

coexistência do CO<sub>2</sub> disponibilizados no National Institute of Standards and Technology (NIST).

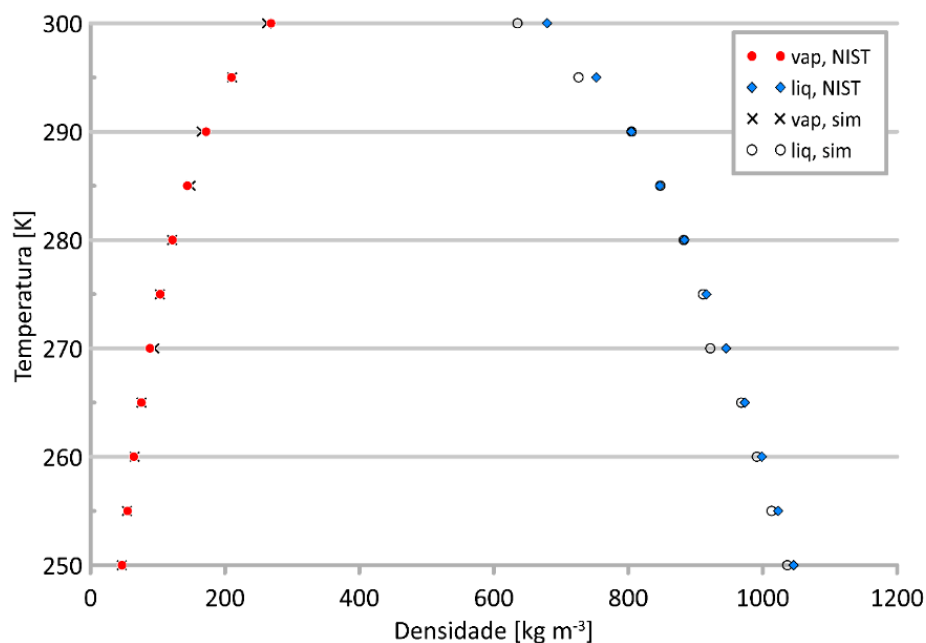


Figura 30 - Comparação do equilíbrio líquido-vapor do CO<sub>2</sub> - NIST e simulado neste trabalho.

Na Tabela 16 pode-se verificar o desvio relativo da densidade das duas fases para cada temperatura, em relação aos dados obtidos através do NIST. De forma geral os desvios relativos da densidade de ambas as fases foram baixos dentro da faixa de temperatura avaliada.

T K	Desvio %		T K	Desvio %		T K	Desvio %	
	Vap	Liq		Vap	Liq		Vap	Liq
250,0	0,09	0,90	270,0	7,27	2,51	290,0	3,68	0,03
255,0	1,46	0,96	275,0	0,72	0,53	295,0	0,46	3,50
260,0	1,82	0,75	280,0	0,25	0,09	300,0	2,26	6,49
265,0	0,48	0,53	285,0	3,33	0,08			

Tabela 16 - Desvio relativo entre as densidades de equilíbrio líquido-vapor do CO<sub>2</sub> obtidas neste trabalho e as relatadas pelo NIST.

## 4.5. Predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos

### 4.5.1. Absorção de CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]

A reprodução das simulações de equilíbrio de fases do sistema binário formado entre CO<sub>2</sub> e [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) está apresentada na Figura 31 para a temperatura de 333 K e pressões que variam entre 20 e 80 bar. É possível constatar que o equilíbrio demanda muitos passos MC e que em nenhuma das pressões o sistema foi equilibrado com menos de 400 milhões de passos, demonstrando que a simulação de ELV para o sistema binário composto pelo LI + CO<sub>2</sub> necessita de uma quantidade maior de dados estatísticos.

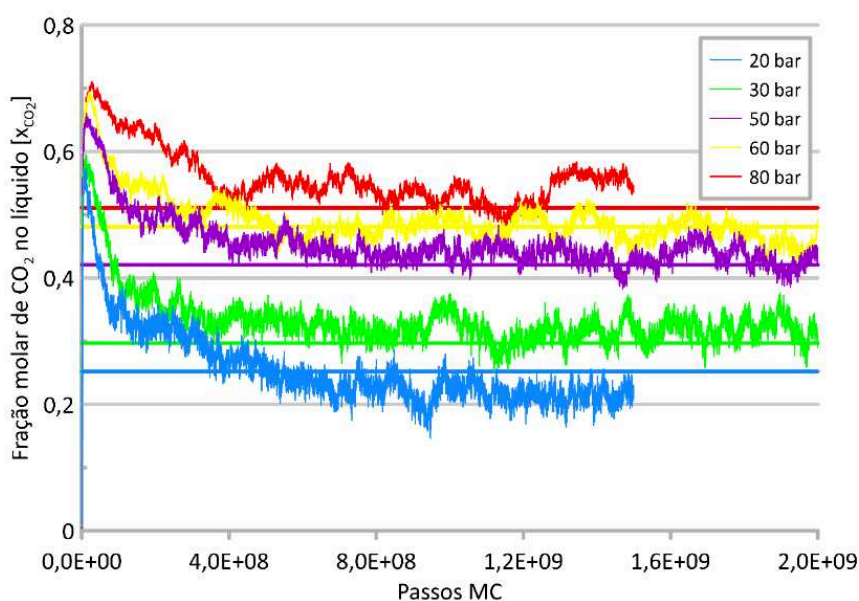


Figura 31 - Simulação da absorção de CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] à temperatura de 333 K.

Através da análise do Figura 32 conclui-se que as simulações foram reproduzidas com alguns desvios em relação às simulações realizadas por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015), apresentando comportamento semelhante em relação aos dados experimentais.

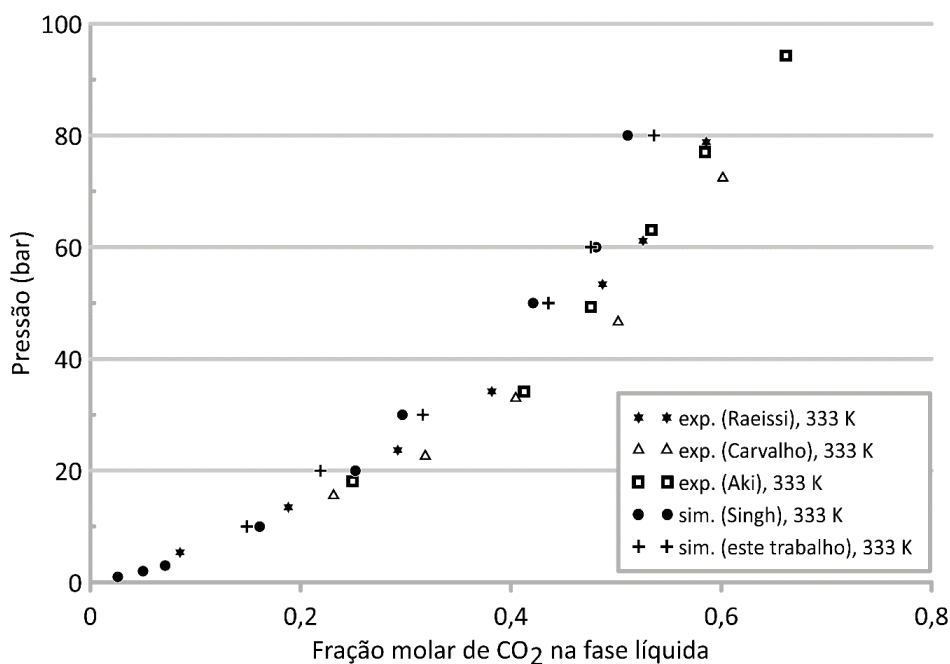


Figura 32 - Comparação da isoterma de absorção de CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] calculada neste trabalho com a simulação realizada por Singh; Marin-Rimoldi e Maginn (2015) e dados experimentais. (Aki et al., 2004; Carvalho et al., 2009; Raeissi; Peters, 2009)

#### 4.5.2. Absorção CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>]

A simulação do equilíbrio de fases entre dióxido de carbono e [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>] (Figura 33) resultou em fração molar de 0,2246 do gás dissolvido no líquido à temperatura de 333 K e pressão de 10 bar, apresentando maior absorção neste líquido que em diversos outros líquidos apróticos, inclusive maior que [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

Valores de solubilidade do CO<sub>2</sub> em [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>] não foram encontrados na literatura, mas devido à grande capacidade de absorção, pode-se propor estudo experimental para obtenção de dados e comparação com as densidades computadas. Verifica-se, também, que há grande absorção inicial do gás seguida por uma lenta dessorção, assim como observado nesse processo para os demais líquidos iônicos, porém a causa desse comportamento ainda não foi identificada com clareza, restando como proposta o estudo desse comportamento da simulação.

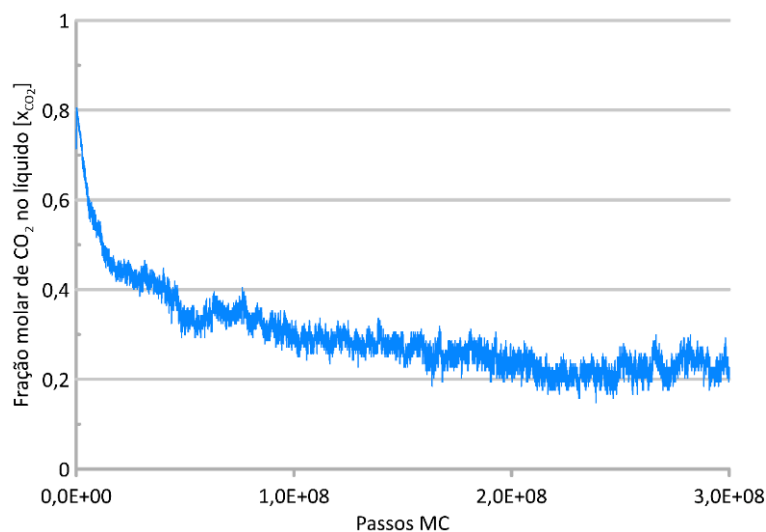


Figura 33 - Simulação do equilíbrio de fases do sistema  $\text{CO}_2$  +  $[\text{BMIM}^+][\text{BNZ}^-]$  à temperatura de 333 K e pressão de 10 bar.

#### 4.5.3. Absorção de $\text{CO}_2$ em $[\text{DEA}^+][\text{Bu}^-]$

Para avaliar a absorção do dióxido de carbono em  $[\text{DEA}^+][\text{Bu}^-]$ , foi realizada uma corrida em temperatura de 333 K e pressão de 196,07 bar com 2 bilhões de passos. O último ponto dessa simulação foi utilizado como ponto de partida para 5 simulações em pressões distintas à mesma temperatura por mais dois bilhões de passos MC. A Figura 34 mostra a variação da fração molar de  $\text{CO}_2$  absorvido ao longo de cada uma das simulações.

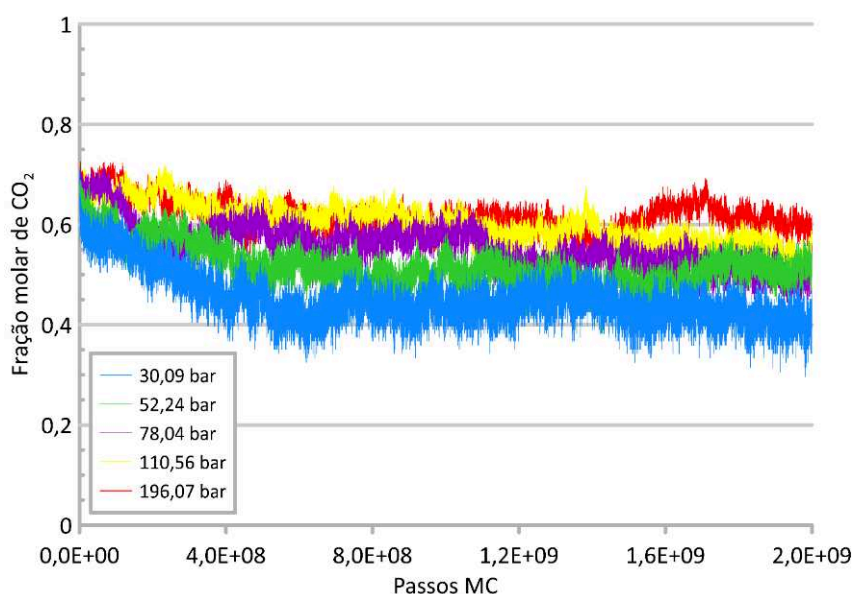


Figura 34 - Simulações da fração molar de  $\text{CO}_2$  em  $[\text{DEA}^+][\text{Bu}^-]$  à temperatura de 333 K e diferentes pressões.

Valores de referência da fração molar, segundo Alcantara et al. (2018), estão apresentados na Tabela 17. Analisando-se os valores experimentais é possível verificar que ao longo das simulações apenas aquela que transcorreu à pressão de 196,07 bar apresentou sinal de equilíbrio em torno do valor experimental relatado mesmo após 2 bilhões de passos MC. Para as pressões de 110,56 e 78,04 bar observou-se tendência bastante lenta da quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido. Aparentemente as corridas em pressões de 52,24 e 30,09 bar estão equilibradas, porém em valores diferentes daqueles reportados experimentalmente por Alcantara et al. (2018).

Fração molar	Pressão (bar)
0,6	196,07
0,5	110,56
0,4	78,04
0,3	52,24
0,2	30,09
0,1	12,43

Tabela 17 - Ponto de bolha da mistura CO<sub>2</sub> + [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>] em função da composição à temperatura de 333 K. Fonte: Alcantara et al. (2018).

## 5. Conclusão

Simulações moleculares pelo método de Monte Carlo conduzidas neste trabalho indicam que ambos os métodos de contabilização de cargas eletrostáticas podem ser utilizados na predição de propriedades dos líquidos iônicos, sendo que o método *DSF* é mais vantajoso do ponto de vista do esforço computacional requerido, não apresentando diferenças significativas em relação ao método de soma *Ewald*.

A utilização da probabilidade de diedros é muito importante na predição da densidade de líquidos iônicos, especialmente no apróticos à base de imidazólio com campos de força OPLS-AA. A importância da probabilidade de diedros se mostrou maior quanto menor os íons componentes do líquido iônico aprótico de interesse.

Os campos de força avaliados para o líquido iônico [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] apresentaram conformidade com o valor experimental.

Os campos de força propostos nesse trabalho para o líquido iônico prótico [m-2-HEA<sup>+</sup>][ACE<sup>-</sup>] não foram eficazes para predição de sua densidade. Todavia, o campo de força proposto para o líquido prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>] representou bem a densidade nas condições de pressão e temperatura simuladas.

O software Cassandra foi capaz de representar bem a o equilíbrio líquido-vapor do dióxido de carbono e sua absorção no líquido iônico aprótico [BMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] e no prótico [DEA<sup>+</sup>][Bu<sup>-</sup>].

Dados para a absorção de CO<sub>2</sub> no líquido iônico [BMIM<sup>+</sup>][BNZ<sup>-</sup>] não foram encontrados na literatura para comparação com valor computado, porém este líquido aprótico se mostrou interessante para esta aplicação. Deste modo, é interessante propor estudo mais aprofundado tanto por meio de simulações quanto por experimentos deste líquido para esta finalidade.

## 6. Referências Bibliográficas

AKI, S. N. V. K. et al. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 52, p. 20355-20365, 2004.

<https://doi.org/10.1021/jp046895+>

ALCANTARA, M. L. et al. Low viscosity protic ionic liquid for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Thermophysical and high-pressure phase equilibria for diethylammonium butanoate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 459, p. 30-43, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.001>

ÁLVAREZ, V. H. et al. Brønsted ionic liquids for sustainable processes: Synthesis and physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, n. 2, p. 625-632, 2010.

<https://doi.org/10.1021/je900550v>

ÁLVAREZ ÁLVAREZ, Víctor Hugo. Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos. 367 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266992>>. Acesso em: 16 ago. 2018.

CADENA, C. et al. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 16, p. 5300-5308, 2004.

<https://doi.org/10.1021/ja039615x>

CANONGIA LOPES, J. N.; PÁDUA, A. A. H. Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 39, p. 19586-19592, 2006.

<https://doi.org/10.1021/jp063901o>

CARVALHO, P. J. et al. High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 50, n. 2, p. 105-111, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.05.008>

DOHERTY, B. et al. Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations. *Journal of*



Chemical Theory and Computation, v. 13, n. 12, p. 6131-6135, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00520>

FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulation. Computational Science Series. Academic Press, San Diego Adcock SA, McCammon JA (2006) Molecular dynamics: survey of methods for simulating the activity of proteins. Chem Rev, v. 106, p. 1589-1615, 2002.

<https://doi.org/10.1021/cr040426m>

GABRIEL, S.; WEINER, J. Ueber einige Abk??mmlinge des Aethylamins. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, v. 21, n. 2, p. 2669-2679, 1888.

<https://doi.org/10.1002/cber.18880210288>

GORDON, C. M. et al. Ionic liquid crystals : hexafluorophosphate salts. J. Mater. Chem., n. 8, p. 2627-2636, 1998.

<https://doi.org/10.1039/a806169f>

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids. Clean Products and Processes, v. 1, p. 223-236, 1999.

<https://doi.org/10.1007/s100980050036>

HUDDLESTON, J. G. et al. Room temperature ionic liquids as novel media for ' clean ' liquid - liquid extraction. Chemical Communications, n. 16, p. 1765-1766, 1998.

<https://doi.org/10.1039/A803999B>

HUDDLESTON, J. G. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. Green Chemistry, v. 3, n. 4, p. 156-164, 2001.

<https://doi.org/10.1039/b103275p>

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature 1. Journal of The Electrochemical Society, v. 98, n. 5, p. 207-212, 1951.

<https://doi.org/10.1149/1.2778133>

KUMAR, P.; KIM, K. H. Recent progress and innovation in carbon capture and storage using bioinspired materials. Applied Energy, v. 172, p. 383-397, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.095>

MAGINN, E. J. Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 37, p. 373101, 2009.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/37/373101>

MARIN-RIMOLDI, E.; SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. Monte Carlo simulations of water solubility in ionic liquids: A force field assessment. *Fluid Phase Equilibria*, v. 407, p. 117-125, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.007>

MARSH, K. N.; BOXALL, J. A.; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures - a review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 219, n. 1, p. 93-98, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>

MATTEDI, S. et al. High pressure CO<sub>2</sub> solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, n. 3, p. 224-230, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.043>

MCCANN, B. W.; ACEVEDO, O. Pairwise alternatives to ewald summation for calculating long-range electrostatics in ionic liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 2, p. 944-950, 2013.

<https://doi.org/10.1021/ct300961e>

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE J.*, v. 47, n. 7, p. 1676-1682, 2001.

<https://doi.org/10.1002/aic.690470719>

RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, n. 2, p. 382-386, 2009.

<https://doi.org/10.1021/jc800433r>

SAMBASIVARAO, S. V.; ACEVEDO, O. Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids. *Journal of chemical theory and computation*, v. 5, n. 4, p. 1038--1050, 2009.

<https://doi.org/10.1021/ct900009a>

SCOTT, R.; ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer Simulation of Liquids. *Mathematics of*

Computation, v. 57, n. 195, p. 442-444, 1991.

<https://doi.org/10.2307/2938686>

SHAH, J. K. et al. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. Journal of Computational Chemistry, v. 38, n. 19, p. 1727-1739, 2017.

<https://doi.org/10.1002/jcc.24807>

SILVA, T. B. DA. Líquidos Iônicos - Alguns Aspectos Sobre As Propriedades, Preparação E Aplicações. 49 p. Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pelotas, Instituto de Química e Geociências, Pelotas, RS. Disponível em:

<https://wp.ufpel.edu.br/wwverde/files/2014/12/L%C3%ADquidos-I%C3%B4nicos.pdf>

SINGH, R.; MARIN-RIMOLDI, E.; MAGINN, E. J. A Monte Carlo Simulation Study To Predict the Solubility of Carbon Dioxide, Hydrogen, and Their Mixture in the Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([Cnmim+][Tf2N-], n = 4, 6). Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 16, p. 4385-4395, 2015.

<https://doi.org/10.1021/ie503086z>

SWATLOSKI, R. P. et al. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. J. Am. Chem. Soc., v. 124, n. 18, p. 4974-4975, 2002.

<https://doi.org/10.1021/ja025790m>

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids - "Solutions" for Transition Metal Catalysis. Angewandte Chemie International Edition, v. 39, n. 21, p. 3772--3789, 2000.

[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5)

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, v. 0, n. 13, p. 965-967, 1992.

<https://doi.org/10.1039/c39920000965>

ZOETE, V. et al. SwissParam: A Fast Force Field Generation Tool for Small Organic Molecules. Journal of computational chemistry, v. 32, n. 11, p. 2359-2368, 2011.

<https://doi.org/10.1002/jcc.21816>

## Anexo A

Exemplo de arquivo de entrada para simulação do tipo NPT para predição de densidade do líquido iônico [HMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

```

! This is the input file for a short simulation of [C6mim+]
[Tf2N-]

# Run_Name
c6mimtff2nel
!-----
-----

# Sim_Type
npt_mc
!-----
-----

# Nbr_Species
2
!-----
-----

# VDW_Style
lj cut_tail 14.0
lj cut_tail 14.0
!-----
-----

# Charge Style
coul dsf 14.0 0.2
coul dsf 14.0 0.2

# Mixing Rule
lb
!-----
-----

# Seed_Info
0 1
!-----
-----

# Rcutoff_Low
0.1
!-----
-----Angstrom

# Pair Energy
true
!-----
-----

# Molecule_Files
C6mim.mcf 250
Tf2N-.mcf 250
!-----one
line per species

# Box_Info
1
cubic

```

```

52.1823
!-----line
1: number of boxes
!-----
-line 2: box type
!-----line 3: box
size in Angstroms

# Temperature_Info
300.
!-----
-----Kelvin

# Pressure_Info
1.00
!-----
-----bar

# Move_Probability_Info

# Prob_Translation
0.30
1. 1.

# Prob_Dihedral
0.30
180. 180.0

# Prob_Angle
0.05
180. 180.0

# Prob_Rotation
0.15
180. 180.

# Prob_Regrowth
0.15
0.5 0.5

# Prob_Volume
0.05
100. 100.

# Done_Probability_Info
!-----one line for each box and one entry/line
for each species
!----- 1 sweep =
200 molecule moves
!----- =
1 volume change

# Start_Type
checkpoint c6mimtf2n.chk
!-----make_config: one line for each species and one
entry/line for each box
!-----

```

```

read_old: filename
!-----
checkpoint: filename

# Run_Type
equilibration 100 10
!-----Equilibration: update maximum widths
every 100 sweeps
!-----Production: report success ratio
for each move type

# Simulation_Length_Info
units      steps
prop_freq  10000
coord_freq 2500000
run        50000000
!----- 201 moves = 1 sweep; output every 10
sweeps; run 1000 sweeps

# Property_Info 1
energy_total
volume
mass_density
pressure
!-----
-----

# Fragment_Files
species1/frag1/frag1.dat 1
species1/frag2/frag2.dat 2
species1/frag3/frag3.dat 3
species1/frag4/frag4.dat 4
species1/frag5/frag5.dat 5
species1/frag6/frag6.dat 6
species1/frag7/frag7.dat 7
species1/frag8/frag8.dat 8
species2/frag1/frag1.dat 9
species2/frag2/frag2.dat 10
species2/frag3/frag3.dat 11
species2/frag4/frag4.dat 12
species2/frag5/frag5.dat 13
!-----one
line per fragment

# CBMC_Info
kappa_ins 12
kappa_dih 10
rcut_cbmc 6.5
!-----
-----

END

```

Exemplo de arquivo de entrada para simulação do tipo GEMC-NPT para predição da absorção de CO<sub>2</sub> no líquido iônico [HMIM<sup>+</sup>][Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>].

```
# Run_Name
gemc
!-----

# Sim_Type
gemc_npt
!-----

# Nbr_Species
3
!-----

# VDW_Style
lj cut_tail 14.0
lj cut_tail 14.0
!-----

# Rcutoff_Low
0.5
!-----

# Charge_Style
coul dsf 14.0 0.2
coul dsf 14.0 0.2
!-----

# Molecule_Files
c4mim.mcf 250
tf2n.mcf 250
co2.mcf 800
!-----one
line per species

# Box_Info
2
cubic
49.9400

cubic
54
!-----line
1: number of boxes
!-----
-line 2: box type
!-----
-line 3: box size
!-----
-repeat for second box

# Temperature_Info
333.
```



```

333.
!-----one
temperature per box

# Pressure_Info
30.
30.
!-----one
temperature per box

# Seed_Info
200 24000
!-----
-----

# Move_Probability_Info

# Prob_Translation
0.30
10. 10. 10.
0. 0. 5.

# Prob_Dihedrals
0.25
180. 180.0 180.0

# Prob_Rotation
0.25
180.0 180.0 180.0
180.0 180.0 180.0

# Prob_Regrowth
0.10
0.3 0.3 0.4

# Prob_Volume
0.005
500.0
500.

# Prob_Swap
0.095
none none cbmc

# Done_Probability_Info

!-----one line for each box and one entry/line
for each species
!-----each molecule moves
per volume change

# CBMC_Info
kappa_ins 12
kappa_dih 12
rcut_cbmc 6.5 6.5
!-----
-----

```

```

# Start_Type
read_config 250 250 0 a.xyz
make_config 0 0 800
!-----make_config: one line for each species and one
entry/line for each box
!-----
read_old: filename
!-----
checkpoint: filename

# Run_Type
equilibration 100 50
!-----Equilibration: update maximum widths
every 100 steps/update maximum
!-----volume displacement every 100 steps

# Average_Info ( 0 == yes, 1 = No)
1
!-----
0 == yes, 1 == no

# Simulation_Length_Info
units      steps
prop_freq  10000
coord_freq 10000000
run        100000000
!----- simulation length every 2200 steps, XYZ
output every 2200 steps, property
!-----output every 100 steps

# Property_Info 1
energy_total
nmols
mass_density
volume
pressure
!-----
-----

# Property_Info 2
energy_total
nmols
mass_density
volume
pressure
!-----
-----

# Fragment_Files
species1/frag1/frag1.dat 1
species1/frag2/frag2.dat 2
species1/frag3/frag3.dat 3
species1/frag4/frag4.dat 4

species1/frag5/frag5.dat 5
species1/frag6/frag6.dat 6
species2/frag1/frag1.dat 7
species2/frag2/frag2.dat 8
species2/frag3/frag3.dat 9
species2/frag4/frag4.dat 10
species2/frag5/frag5.dat 11
species3/frag1/frag1.dat 12
!-----one
line per fragment

# Pair_Energy
true
!-----
-----

END

```

Campo de força CHARMM para 2-hidroxietil-metil amônio

ÁTOMOS				DIEDROS			
tipo de átomo	$q$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)	diedros	$k_{\epsilon}$ (kJ mol <sup>-1</sup> n)	$\delta$ (deg)	
NRP	-0,9060	3,2963	100,6495	NRP-CR-CR-OR	0,628	3	0,0
CR	0,5030	3,8754	27,6786	NRP-CR-CR-HCMM	1,448	1	0,0
HCMM	0,0000	2,3520	11,0714	NRP-CR-CR-HCMM	-1,109	2	180,0
HNRP	0,4500	0,4000	23,1494	NRP-CR-CR-HCMM	0,582	3	0,0
CR	0,2800	3,8754	27,6786	CR-NRP-CR-CR	0,523	3	0,0
OR	-0,6800	3,1538	76,5439	CR-NRP-CR-HCMM	0,515	3	0,0
HOR	0,4000	0,4000	23,1494	HCMM-CR-NRP-CR	0,515	3	0,0
				HCMM-CR-NRP-HNRP	0,544	3	0,0
				CR-CR-OR-HOR	0,565	2	180,0
				CR-CR-OR-HOR	0,494	3	0,0
				HNRP-NRP-CR-CR	0,389	3	0,0
				HNRP-NRP-CR-HCMM	0,544	3	0,0
				HCMM-CR-CR-OR	-1,368	1	0,0
				HCMM-CR-CR-OR	2,243	2	180,0
				HCMM-CR-CR-OR	0,586	3	0,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	0,594	1	0,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	-2,900	2	180,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	0,657	3	0,0
				HCMM-CR-OR-HOR	1,247	1	0,0
				HCMM-CR-OR-HOR	-0,577	2	180,0
				HCMM-CR-OR-HOR	0,724	3	0,0
ÂNGULOS				DIEDROS IMPRÓPRIOS			
ângulos	$\theta_o$ (deg)	$k_{\theta}$ (K)		impróprios	$k_{\psi}$ (K rad <sup>-2</sup> )	$\psi_o$ (graus)	
CR-NRP-CR	112,3	31218		NRP-CR-CR-HNRP	0,0000	0,00	
CR-NRP-HNRP	111,2	20861		CR-HCMM-NRP-HCMM	0,0000	0,00	
HNRP-NRP-HNRP	107,8	20933		CR-CR-NRP-HCMM	0,0000	0,00	
NRP-CR-HCMM	106,2	31581		CR-OR-CR-HCMM	0,0000	0,00	
HCMM-CR-HCMM	108,8	18688					
NRP-CR-CR	106,5	42700					
CR-CR-HCMM	110,5	23033					
CR-CR-OR	108,1	35927					
OR-CR-HCMM	108,6	28285					
CR-OR-HOR	106,5	28720					
LIGAÇÕES							
ligações	$r_o$ (Å)						
NRP-CR	1,480						
CR-HCMM	1,093						
NRP-HNRP	1,028						
CR-CR	1,508						
CR-OR	1,418						
OR-HOR	0,972						

Campo de força CHARMM para acetato

ÁTOMOS			
tipo de átomo	$q$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)
CO2M	0,9060	3,5636	35,2273
O2CM	-0,9000	3,0291	60,3897
CR	-0,1060	3,8754	27,6786
HCMM	0,0000	2,3520	11,0714

LIGAÇÕES			
ligações	$r_o$ (Å)		
CO2M-O2CM	1,261		
CO2M-CR	1,510		
CR-HCMM	1,093		

DIEDROS			
diedros	$k_{\delta}$ (kJ mol <sup>-1</sup> n		$\delta$ (graus)
O2CM-CO2M-CR-HCMM	-0,222	3	0,0

DIEDROS IMPRÓPRIOS			
impróprios	$k\psi$ (K rad <sup>-2</sup> )		$\psi_o$ (deg)
CO2M-O2CM-O2CM-CR	6446,6021	0,0	
CR-HCMM-CO2M-HCMM	0,0000	0,0	

ÂNGULOS		
ângulos	$\theta_o$ (deg)	$k_{\theta}$ (K)
O2CM-CO2M-O2CM	130,6	42771
O2CM-CO2M-CR	114,7	43786
CO2M-CR-HCMM	108,9	19014
HCMM-CR-HCMM	108,8	18688

Campos de força CHARMM para 2-hidroxi-2-naftol aniónico (SwissParam)

ÁTOMOS				DIEDROS			
tipo de átomo	q (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)	diedros	$k_{\epsilon}$ (K mol <sup>-1</sup> )	n	G (graus)
NRP	-0,9060	3,2963	100,6495	NRP-CR-CR-OR	0,628	3	0,0
CR	0,5030	3,8754	27,6786	NRP-CR-CR-HCMM	1,448	1	0,0
HCMM	0,0000	2,3520	11,0714	NRP-CR-CR-HCMM	-1,109	2	180,0
HNRP	0,4500	0,4000	23,1494	NRP-CR-CR-HCMM	0,582	3	0,0
CR	0,2900	3,8754	27,6786	CR-NRP-CR-CR	0,523	3	0,0
OR	-0,6800	3,1536	76,5439	CR-NRP-CR-HCMM	0,515	3	0,0
HOR	0,4000	0,4000	23,1494	HCMM-CR-NRP-CR	0,515	3	0,0
				HCMM-CR-NRP-HNRP	0,544	3	0,0
				CR-CR-OR-HOR	0,565	2	180,0
				CR-CR-OR-HOR	0,494	3	0,0
				HNRP-NRP-CR-CR	0,369	3	0,0
				HNRP-NRP-CR-HCMM	0,544	3	0,0
				HCMM-CR-CR-OR	-1,368	1	0,0
				HCMM-CR-CR-OR	2,243	2	180,0
				HCMM-CR-CR-OR	0,586	3	0,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	0,594	1	0,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	-2,900	2	180,0
				HCMM-CR-CR-HCMM	0,657	3	0,0
				HCMM-CR-OR-HOR	1,247	1	0,0
				HCMM-CR-OR-HOR	-0,577	2	180,0
				HCMM-CR-OR-HOR	0,724	3	0,0

LIGAÇÕES				DIEDROS IMPRÓPRIOS			
ligações	$r_{\sigma}$ (Å)	$k_{\psi}$ (K rad <sup>-1</sup> )	$\psi_0$ (graus)	impróprios	$k_{\psi}$ (K rad <sup>-1</sup> )	$\psi_0$ (graus)	
NRP-CR	1,480	0,0000	0,0	NRP-CR-CR-HNRP	0,0000	0,0	
CR-HCMM	1,093	0,0000	0,0	CR-HCMM-NRP-HCMM	0,0000	0,0	
NRP-HNRP	1,028	0,0000	0,0	CR-CR-NRP-HCMM	0,0000	0,0	
CR-CR	1,508	0,0000	0,0	CR-OR-CR-HCMM	0,0000	0,0	
CR-OR	1,418						
OR-HOR	0,972						

Campos de força OPLS-AA para acetato (Doherty et al., 2017)

ÁTOMOS				LIGAÇÕES			
tipo de átomo	q (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)	ligações	$r_{\sigma}$ (Å)		
C	0,7000	<b>3,750</b>	52,8764	C-O2	1,250		
CT	-0,2800	<b>3,600</b>	33,2366	C-CT	1,522		
H	0,0600	<b>2,600</b>	15,1075	H-CT	1,090		
O2	-0,8000	<b>2,800</b>	105,7527				

ÁNGULOS				DIEDROS			
ângulos	$\theta_0$ (graus)	$k_{\theta}$ (K rad <sup>-1</sup> )		diedros	$a_0$ (K mol <sup>-1</sup> )	$a_1$ (K mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (K mol <sup>-1</sup> )
O2-C-O2	126,0	40287		H-CT-C-O	0,000	0,000	0,000
O2-C-CT	117,0	35251					
C-CT-H	109,5	17625					
H-CT-H	107,8	16618					

DIEDROS IMPRÓPRIOS			
impróprios	$a_0$ (K mol <sup>-1</sup> )	$a_1$ (K mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (K mol <sup>-1</sup> )
H-CT-C-H	0,000	0,000	0,000
CT-C-O-O	0,000	0,000	43,961

Campo de força OPLS-AA para 2-hidroxietil-metil amônio (TRAPPE-EH, semelhança de átomos)

ÁTOMOS				
tipo de átomo	$q$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)	
N C-[N]H-C	-0,7450	3,5200	58,0000	
C CHx-[C]H2-CH2	0,1800	3,6500	5,0000	
H C-N[H]-C	0,3850	0,0000	0,0000	
HM H-[HM]-C(methylene)	0,0000	3,3100	15,3000	
C [C]H3-CHx	0,0000	3,3000	4,0000	
O CHx-[O]-H	-0,7000	3,0200	93,0000	
H O-[H]	0,4350	0,0000	0,0000	

ÂNGULOS		
ângulos	$\theta_0$ (graus $k_\theta$ (K)	
H-N-C	112,9	31250
H-N-H	107,8	16617
C-N-C	109,5	25178
H-C-H	107,8	16617
N-C-H	109,5	17624
C-C-H	110,7	18883
H-C-H	107,8	16617
N-C-C	109,5	28300
CHx-(CHy)-OH	109,5	25200

DIEDROS				
diedros	$a_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_3$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
N-C-C-H	222,000	481	-150,0	-115,0
C-N-C-H	357,700	-37	-4,7	-142,0
C-N-C-C	5925,000	-2188	-1381,0	-890,0
H-N-C-H	422,500	-109	-12,5	-102,0
H-N-C-C	352,200	47,8	-105,0	-105,0
H-C-C-H	1434,000	0	0,0	-717,0
N-(CH2)-(CH2)-O	0,000	176,62	-53,3	769,9
CHx-(CH2)-(O)-H	0,000	209,82	-29,2	187,9
H-(CH2)-(CH2)-O	0,000	176,62	-53,3	769,9
H-(CH2)-(O)-H	0,000	209,82	-29,2	187,9

LIGAÇÕES	
ligações	$r_0$ (Å)
N-H	1,480
C-N	1,093
C-HM	1,028
C-C	1,508
CHx-OH	1,418
O-H	0,972

Campo de força OPLS-AA para acetato (Doherty et. Al., 2017)

ÁTOMOS			
tipo de átomo	$q$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)
C	0,7000	3,750	52,8764
CT	-0,2800	3,500	33,2366
H	0,0600	2,500	15,1075
O2	-0,8000	2,960	105,7527

ÂNGULOS		
ângulos	$\theta_0$ (graus $k_\theta$ (K rad <sup>-2</sup> )	
O2-C-O2	126,0	40287
O2-C-CT	117,0	35251
C-CT-H	109,5	17625
H-CT-H	107,8	16618

LIGAÇÕES	
ligações	$r_0$ (Å)
C-O2	1,250
C-CT	1,522
H-CT	1,090

DIEDROS				
diedros	$a_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_3$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H-CT-C-O	0,000	0,000	0,000	0,000

DIEDROS IMPRÓPRIOS				
impróprios	$a_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$a_3$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H-CT-C-H	0,000	0,000	0,000	0,000
CT-C-O-O	0,000	0,000	43,961	0,000

## APÊNDICE A

## Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations

Brian Doherty, Xiang Zhong, Symon Gathiaka, Bin Li, and Orlando Acevedo\*

*Department of Chemistry, University of Miami, Coral Gables, Florida 33146*

*E-mail: orlando.acevedo@miami.edu*

## Supporting Material.

Table S1. Bond and angle force constants and equilibrium geometries for [RMIM].....	2
Table S2. Torsional Fourier coefficients for [RMIM].....	3
Scheme S1. Anion atom types.....	4
Table S3. Nonbonded parameters for all anions.....	5-6
Table S4. Bond and angle force constants and equilibrium geometries for all anions.....	7-8
Table S5. Torsional Fourier coefficients for all anions.....	9-10
Table S6. Classical and quantum correction values for molar heat capacities.....	10
Table S7. Cubic vector lengths (Å) for equilibrated ionic liquid boxes.....	11
Figure S1. Radial distribution functions (RDF) for [BMIM][TfO] from unscaled OPLS-2009IL.....	12
Figure S2. RDF for [EMIM][SCN] and [EMIM][DCA] from unscaled OPLS-2009IL.....	13
Figure S3. Spatial Distribution Function (SDF) of [BMIM][Cl] unscaled OPLS-2009IL.....	14
Figure S4. SDF of [BMIM][BF <sub>4</sub> ] unscaled OPLS-2009IL.....	14
References.....	15

GROMACS formatted force field parameter files are available for download at:  
<http://github.com/orlandoacevedo/IL>

Table S1. Bond and angle force constants,  $k_r$  ( $\text{kcal mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$ ) and  $k_\theta$  ( $\text{kcal mol}^{-1} \text{rad}^{-2}$ ), and equilibrium distances and angles,  $r_0$  ( $\text{\AA}$ ) and  $\theta_0$  (degrees), for 1-alkyl-3-methylimidazolium [RMIM].

Bonds	$r_0$	$k_r$	Angles	$\theta_0$	$k_\theta$
CR-NA	1.315	477	HM-CM-HM	109.8	33.00
HM-CM	1.080	340	HM-CM-NA	109.2	37.50
NA-CM	1.465	337	CM-NA-CR	126.4	70.00
CR-HR	1.069	367	CM-NA-CW	125.6	70.00
CW-NA	1.378	427	NA-CR-HR	125.1	35.00
CW-CW	1.336	520	NA-CR-NA	109.8	70.00
CW-HW	1.068	367	CR-NA-CW	107.9	70.00
NA-CA	1.476	337	NA-CW-CW	107.1	70.00
CA-HA	1.080	340	NA-CW-HW	122.0	35.00
CA-CS	1.526	268	HW-CW-CW	130.9	35.00
CS-HS	1.087	340	CW-NA-CA	125.3	70.00
CS-CS	1.531	268	CR-NA-CA	126.8	70.00
CS-CT	1.528	268	NA-CA-HA	107.5	37.50
CT-HT	1.084	340	NA-CA-CS	113.0	58.35
CA-CT	1.521	268	HA-CA-CS	111.1	37.50
			HA-CA-HA	108.9	33.00
			CA-CS-HS	108.6	37.50
			CA-CS-CS	113.3	58.35
			HS-CS-CT	109.7	37.50
			HS-CS-CS	109.6	37.50
			HS-CS-HS	106.7	33.00
			CS-CS-CT	112.3	58.35
			CS-CS-CS	112.3	58.35
			CS-CT-HT	111.1	37.50
			HT-CT-HT	107.9	33.00
			CA-CT-HT	110.7	37.50
			CA-CS-CT	113.1	58.35
			NA-CA-CT	112.6	58.35

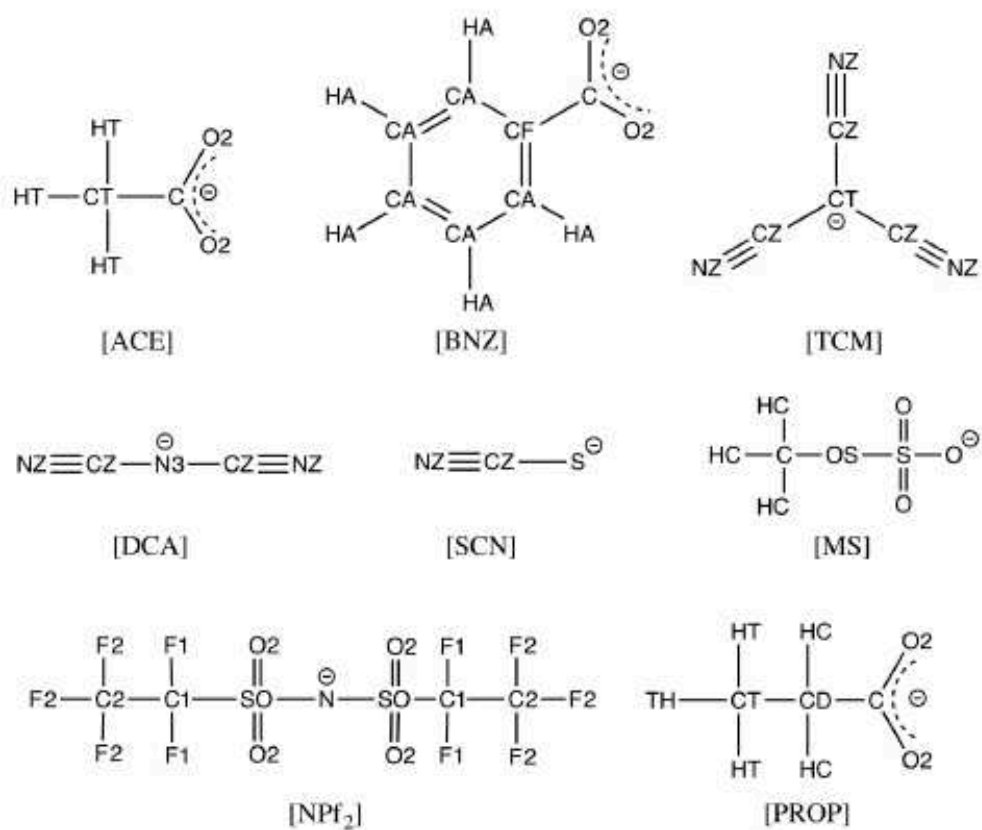




Table S2. Torsional Fourier coefficients (kcal/mol) for 1-alkyl-3-methylimidazolium [RMIM].

Torsion	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	Torsion	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
HM-CM-NA-CR	0.000	0.000	0.000	HS-CS-CS-HS	0.000	0.000	0.318
HM-CM-NA-CW	0.000	0.000	0.124	HS-CS-CT-HT	0.000	0.000	0.318
CM-NA-CR-HR	0.000	4.651	0.000	HS-CS-CS-CT	0.000	0.000	0.366
CM-NA-CR-NA	0.000	4.651	0.000	CA-CS-CS-CS	1.300	-0.050	0.200
CM-NA-CW-CW	0.000	3.000	0.000	CS-CS-CS-CS	1.300	-0.050	0.200
CM-NA-CW-HW	0.000	3.000	0.000	CS-CS-CS-CT	1.300	-0.050	0.200
NA-CR-NA-CA	0.000	4.651	0.000	CS-CS-CS-HS	0.000	0.000	0.366
NA-CW-CW-HW	0.000	10.750	0.000	CS-CS-CT-HT	0.000	0.000	0.366
NA-CW-CW-NA	0.000	10.750	0.000	HW-CW-CW-HW	0.000	10.750	0.000
HR-CR-NA-CW	0.000	4.651	0.000	NA-CA-CS-HS	0.000	0.000	0.000
CR-NA-CW-HW	0.000	3.000	0.000	HA-CA-CS-CS	0.000	0.000	0.366
HR-CR-NA-CA	0.000	4.651	0.000	CW-NA-CR-NA	0.000	4.651	0.000
HW-CW-NA-CA	0.000	3.000	0.000	HA-CA-CT-HT	0.000	0.000	0.318
CW-CW-NA-CA	0.000	3.000	0.000	CA-CS-CT-HT	0.000	0.000	0.366
CR-NA-CA-HA	0.000	0.000	0.000	NA-CA-CS-CT	-0.688	0.650	0.900
CA-CS-CS-HS	0.000	0.000	0.366	HA-CA-CS-CT	0.000	0.000	0.366
CA-CS-CS-CT	1.300	-0.050	0.200	NA-CA-CT-HT	0.000	0.000	0.000
CW-NA-CA-CT	-4.355	-4.575	-1.375	CR-NA-CA-CT	-2.000	-0.275	-1.650
CW-NA-CA-HA	-2.700	-5.650	0.355	CW-NA-CA-CS	-2.110	-5.000	0.345
CR-NA-CA-CS	-0.159	0.095	-0.010	X-CW-X-X <sup>a</sup>	0.000	2.200	0.000
HA-CA-CS-HS	0.000	-0.150	0.518	X-CR-X-X <sup>a</sup>	0.000	2.200	0.000
NA-CA-CS-CS	-0.788	-0.800	0.400	X-NA-X-X <sup>a</sup>	0.000	2.000	0.000
CR-NA-CW-CW	0.000	3.000	0.000				

<sup>a</sup> improper torsion



**Scheme S1.** Atom types for selected anions.

Table S3. Nonbonded parameters for each anion studied.

Anion	atom type	q(e)	0.8*q(e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
[ACE] <sup>b</sup>	C	0.70	0.560	3.75	0.105
	CT	-0.28	-0.224	3.50	0.066
	H	0.06	0.048	2.50	0.030
	O2	-0.80	-0.640	2.96	0.210
[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>a, c</sup>	Al	0.6452	0.51616	4.050	0.100
	Cl	-0.4113	-0.32904	3.770	0.148
[BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	B	0.8276	0.6620	3.5814	0.095
	F	-0.4569	-0.3655	3.1181	0.060
[BNZ] <sup>b</sup>	CF	-0.100	-0.080	3.55	0.070
	CA	-0.115	-0.092	3.55	0.070
	C	0.700	0.560	3.75	0.105
	HA	0.115	0.092	2.42	0.030
	O2	-0.800	-0.640	2.96	0.210
[Br] <sup>d</sup>	Br	-1.00	-0.80	3.97	0.206
[Cl] <sup>a</sup>	Cl	-1.00	-0.80	3.770	0.148
[ClO <sub>4</sub> ] <sup>e</sup>	O	-0.544	-0.435	2.9	0.210
	Cl	1.176	0.940	3.5	0.118
[DCA] <sup>b</sup>	NZ	-0.7490	-0.5992	3.2	0.170
	CZ	0.6121	0.4897	3.3	0.066
	N3	-0.7262	-0.5810	3.25	0.170
[HCOO] <sup>b, f</sup>	C	0.9092	0.72736	3.75	0.105
	HC	-0.2212	-0.17696	2.42	0.015
	O2	-0.8440	-0.6752	2.96	0.210
[MS] <sup>b</sup>	C	0.1905	0.15240	3.5	0.066
	HC	-0.0101	-0.00808	2.5	0.030
	S	1.2501	1.00008	3.55	0.250
	O	-0.6584	-0.52672	3.15	0.200
	OS	-0.4351	-0.34808	3.0	0.170
[NO <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	N	0.794	0.6352	3.150	0.170
	O	-0.598	-0.4784	2.860	0.210
[NPf <sub>2</sub> ] <sup>g</sup>	N	-0.66	-0.528	3.25	0.17
	SO	1.09	0.872	3.55	0.25
	O2	-0.56	-0.448	2.96	0.21
	C1	0.12	0.096	3.5	0.066
	C2	0.51	0.408	3.5	0.066
	F1	-0.13	-0.104	2.95	0.053
	F2	-0.17	-0.136	2.95	0.053

Anion	atom type	q(e)	0.8*q(e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>g</sup>	F	-0.16	-0.128	2.95	0.053
	C	0.35	0.280	3.5	0.066
	S	1.02	0.816	3.55	0.250
	O	-0.53	-0.424	2.96	0.210
	N	-0.66	-0.528	3.25	0.170
[PF <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	P	1.340	1.072	3.740	0.200
	F	-0.390	-0.312	3.1181	0.061
[PROP] <sup>b</sup>	C	0.7	0.560	3.75	0.105
	O2	-0.8	-0.640	2.96	0.210
	CT	-0.22	-0.176	3.5	0.066
	CD	-0.18	-0.144	3.5	0.066
	HC	0.06	0.048	2.5	0.030
[SCN] <sup>b</sup>	NZ	-0.6452	-0.51616	3.2	0.170
	CZ	0.3263	0.26104	3.3	0.066
	S	-0.6811	-0.54488	3.55	0.250
[TCM] <sup>b</sup>	CT	-0.943	-0.7544	3.3	0.066
	CZ	0.644	0.5152	3.3	0.066
	NZ	-0.663	-0.5304	3.2	0.170
[TfO] <sup>a</sup>	S	1.1887	0.95096	3.550	0.250
	O	-0.6556	-0.52448	2.960	0.210
	C	0.2692	0.21536	3.500	0.066
	F	-0.1637	-0.13096	2.950	0.053

<sup>a</sup> Nonbonded parameters taken from ref. 1

<sup>b</sup> Nonbonded parameters taken directly from OPLS-AA force field (ref. 2)

<sup>c</sup> Lennard-Jones potentials taken from ref. 3

<sup>d</sup> Nonbonded parameters taken from ref. 4

<sup>e</sup> Lennard-Jones potentials taken from ref. 5

<sup>f</sup> Charges from ref. 6

<sup>g</sup> Nonbonded parameters taken from ref. 7

Table S4. Bond and angle force constants,  $k_r$  (kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) and  $k_\theta$  (kcal mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>), and equilibrium distances and angles,  $r_0$  (Å) and  $\theta_0$  (degrees) for each anion studied.

Anion	Bonds	$r_0$	$k_r$	Angles	$\theta_0$	$r_\theta$
[ACE] <sup>a</sup>	C-O2	1.25	656	O2-C-O2	126	80
	C-CT	1.522	317	O2-C-CT	117	70
	H-CT	1.09	340	C-CT-H	109.5	35
				H-CT-H	107.8	33
[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	Al-Cl	2.17	116	Cl-Al-Cl	109.5	50
[BF <sub>4</sub> ] <sup>c</sup>	B-F	1.39	386.59	F-B-F	109.47	80
[BNZ] <sup>a</sup>	CA-CA	1.40	469.0	CA-CA-CA	120.0	63.0
	CA-CF	1.40	469.0	CA-CA-CF	120.0	63.0
	C-CF	1.49	400.0	CA-CF-C	120.0	85.0
	HA-CA	1.08	367.0	CA-CH-HA	120.0	35.0
	O2-C	1.25	656.0	CA-C-O2	117.0	70.0
				O2-C-O2	126.0	80.0
[ClO <sub>4</sub> ] <sup>d</sup>	Cl-O	1.506	757.6	O-Cl-O	109.5	207.9
[DCA] <sup>c</sup>	N3-CZ	1.31	502.6	N3-CZ-NZ	175.2	50.8
	CZ-NZ	1.157	650	CZ-N3-CZ	118.5	43.3
[HCOO] <sup>e</sup>	C-HC	1.118	376.0	HC-C-O2	114.7	167.4
	O2-C	1.234	650.0	O2-C-O2	130.5	120.0
[MS] <sup>f</sup>	HC-C	1.09	340.0	HC-C-HC	107.8	33.0
	C-OS	1.42	300.0	HC-C-OS	109.5	35.0
	S-OS	1.58	300.0	C-OS-S	112.6	62.1
	S-O	1.46	450.0	OS-S-O	102.6	51.0
				O-S-O	115.4	51.0
[NO <sub>3</sub> ] <sup>c</sup>	N-O	1.256	634.2	O-N-O	120.0	120.82
[NPF <sub>2</sub> ] <sup>c</sup>	N-SO	1.570	374.88	N-SO-O2	113.6	94.29
	SO-O2	1.437	637.07	N-SO-C1	103.5	91.30
	SO-C1	1.818	233.03	SO-N-SO	125.6	80.19
	C1-F1	1.323	441.92	SO-C1-F1	111.7	82.93
	C2-F2	1.323	441.92	SO-C1-C2	115.9	50.00
	C1-C2	1.529	268.00	O2-SO-O2	118.5	115.80
				C1-SO-O2	102.6	103.97
				C1-C2-F2	109.5	50.00
				C2-C1-F1	109.5	50.00
				F1-C1-F1	107.1	93.33
				F2-C2-F2	107.1	93.33

Anion	Bonds	r <sub>0</sub>	k <sub>r</sub>	Angles	θ <sub>0</sub>	r <sub>θ</sub>
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>c</sup>	N-S	1.570	374.88	N-S-O	113.6	94.29
	S-O	1.437	637.07	N-S-C	103.5	91.30
	S-C	1.818	233.03	S-C-F	111.7	82.93
	C-F	1.323	441.92	S-N-S	125.6	80.19
				C-S-O	102.6	103.97
				O-S-O	118.5	115.80
				F-C-F	107.1	93.33
[PF <sub>6</sub> ] <sup>g</sup>	P-F	1.606	370.46	F-P-F	90.0	139.22
[PROP] <sup>a</sup>	HC-CT	1.09	340.0	O2-C-O2	126.0	80.0
	O2-C	1.25	656.0	O2-C-CD	117.0	70.0
	CD-C	1.522	317.0	C-CD-HC	109.5	35.0
	CT-CD	1.529	268.0	HC-CD-HC	107.8	33.0
	HC-CD	1.09	340.0	C-CD-CT	111.1	63.0
				CT-CD-HC	110.7	37.5
				HC-CT-HC	107.8	33.0
				CD-CT-HC	110.7	37.5
[SCN] <sup>a</sup>	CZ-NZ	1.157	650.0	S-CZ-NZ	180.0	150.0
	S-CZ	1.655	236.29			
[TCM] <sup>a</sup>	CZ-NZ	1.157	650.0	CZ-CT-CZ	111.1	63.0
	CT-CZ	1.470	390.0	CT-CZ-NZ	180.0	150.0
[TfO] <sup>c</sup>	F-C	1.323	441.92	F-C-F	107.1	93.33
	C-S	1.818	233.03	F-C-S	111.7	82.93
	S-O	1.437	637.07	O-S-O	118.5	115.80
				C-S-O	102.6	103.97

<sup>a</sup> Bonding parameters from OPLS-AA (ref. 2)

<sup>b</sup> Bonding parameters from ref. 8

<sup>c</sup> Bonding parameters from Canongia Lopes and Pádua (refs. 4, 7, 9)

<sup>d</sup> Bonding parameters from ref. 5

<sup>e</sup> Bonding parameters from ref. 6

<sup>f</sup> Bonding parameters from ref. 10

<sup>g</sup> Bonding parameters from ref. 11

Table S5. Torsional Fourier coefficients (kcal/mol) for each anion studied.

Anion	Torsion	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	
[ACE] <sup>a</sup>	H-CT-C-O	0.000	0.000	0.000	
	H-CT-C-H	0.000	0.000	0.000	Improper
	CT-C-O-O	0.000	21.000	0.000	Improper
[BNZ] <sup>a</sup>	CF-CA-CA-CA	0.000	7.250	0.000	
	CF-CA-CA-HA	0.000	7.250	0.000	
	CA-CF-CA-CA	0.000	7.250	0.000	
	CA-CF-CA-HA	0.000	7.250	0.000	
	CA-CF-C-O2	0.000	2.100	0.000	
	CA-CA-CA-CA	0.000	7.250	0.000	
	CA-CA-CA-HA	0.000	7.250	0.000	
	CA-CF-CA-C	0.000	7.250	0.000	
	CF-C-O2-O2	0.000	21.000	0.000	Improper
	CA-CF-CA-C	0.000	7.250	0.000	Improper
	CA-CA-CA-HA	0.000	7.250	0.000	Improper
	CF-CA-CA-HA	0.000	7.250	0.000	Improper
[DCA] <sup>b</sup>	CZ-N3-CZ-NZ	0.000	7.250	0.000	
[HCOO] <sup>a</sup>	O2-C-HC-O2	0.000	0.000	0.000	Improper
[MS] <sup>a</sup>	C-OS-S-O	0.000	0.000	0.000	
	HC-C-O-S	0.000	0.000	0.558	
	O-S-OS-O	0.000	0.000	0.000	Improper
	HC-C-OS-HC	0.000	21.000	0.000	Improper
[NO <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	O-O-N-O	0.000	2.000	0.000	Improper
[NPF <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	N-SO-C1-F1	0.000	0.000	0.316	
	N-SO-C1-C2	-0.739	0.000	0.000	
	SO-N-SO-O2	0.000	0.000	-0.004	
	SO-N-SO-C1	7.833	-2.490	-0.764	
	SO-C1-C2-F2	0.000	0.000	0.347	
	F1-C1-C2-F2	-2.500	0.000	0.250	
	O2-SO-C1-F1	0.000	0.000	0.347	
	C2-C1-SO-O2	0.000	0.000	-0.177	
	N-SO-C1-F1	0.000	0.000	0.316	
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	N-S-C-F	0.000	0.000	0.316	
	S-N-S-O	0.000	0.000	-0.004	
	S-N-S-C	7.833	-2.490	-0.764	
	O-S-C-F	0.000	0.000	0.347	



Anion	Torsion	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	
[PROP] <sup>a</sup>	HC-CD-C-O2	0.000	0.000	0.000	
	CT-CD-C-O	0.000	0.000	0.000	
	HC-CT-CD-C	0.000	0.000	-0.100	
	HC-CT-CD-HC	0.000	0.000	0.300	
	CD-C-O2-O2	0.000	21.000	0.000	Improper
[TCM] <sup>a</sup>	CZ-CT-CZ-NZ	0.000	0.000	0.000	
	CZ-CT-CZ-CZ	0.000	2.200	0.000	Improper
[TfO] <sup>b</sup>	O-S-C-F	0.000	0.000	1.451	

<sup>a</sup> Torsional parameters taken from OPLS-AA (ref. 2)

<sup>b</sup> Torsional parameters from Canongia Lopes and Pádua (refs. 4, 7, 9)

Table S6. Classical and quantum correction values for molar heat capacities (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Ionic Liquid	OPLS-2009IL		0.8*OPLS-2009IL	
	$C_p^{class}$	$\delta C_v^{qm}$	$C_p^{class}$	$\delta C_v^{qm}$
[BMIM][ACE]	964.0	-500.8	902.5	-497.3
[EMIM][BF4]	729.6	-374.9	692.8	-371.7
[BMIM][BF4]	898.9	-462.3	885.9	-458.9
[OMIM][BF4]	1086.1	-625.1	1268.1	-624.4
[BMIM][Br]	870.1	-406.5	903.4	-405.9
[BMIM][Cl]	758.1	-420.3	756.0	-418.8
[EMIM][DCA]	818.6	-380.7	818.9	-377.7
[BMIM][DCA]	885.6	-462.1	873.8	-458.6
[EMIM][NTF2]	1098.8	-624.3	1098.5	-618.9
[BMIM][NTF2]	1214.2	-723.7	1179.7	-716.6
[EMIM][PF6]	741.5	-451.8	726.3	-448.7
[BMIM][PF6]	942.7	-542.0	933.2	-537.8
[OMIM][PF6]	1301.7	-708.6	1287.4	-706.6
[EMIM][SCN]	757.8	-335.7	743.2	-331.9
[BMIM][SCN]	826.4	-416.6	826.2	-414.0
[EMIM][TCM]	872.2	-400.3	853.6	-395.2
[EMIM][TFO]	804.6	-468.4	812.6	-465.1
[BMIM][TFO]	993.3	-558.2	991.5	-553.2



Table S7. Cubic vector lengths ( $\text{\AA}$ ) for equilibrated ionic liquid boxes at 298 K.

Ionic Liquid	OPLS-2009IL	0.8*OPLS-2009IL
[BMIM][ACE]	53.7	54.1
[BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]	59.7	60.5
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	50.6	51.4
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	53.9	54.6
[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	59.6	60.1
[BMIM][BNZ]	58.0	58.2
[BMIM][Br]	51.7	52.2
[BMIM][Cl]	51.2	51.7
[BMIM][ClO <sub>4</sub> ]	53.6	54.2
[EMIM][DCA]	51.0	51.6
[BMIM][DCA]	54.1	54.8
[BMIM][HCOO]	52.0	52.6
[EMIM][MS]	52.6	53.2
[BMIM][MS]	55.6	56.0
[BMIM][NO <sub>3</sub> ]	52.0	52.5
[EMIM][NPF <sub>2</sub> ]	62.3	62.8
[BMIM][NPF <sub>2</sub> ]	64.7	65.1
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	58.5	58.9
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	60.8	61.4
[EMIM][PF <sub>6</sub> ]	53.0	53.8
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	55.8	56.4
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	61.1	61.6
[BMIM][PROP]	55.1	55.6
[EMIM][SCN]	48.9	49.9
[BMIM][SCN]	52.8	53.5
[EMIM][TCM]	53.3	54.2
[BMIM][TCM]	56.3	56.9
[EMIM][TfO]	52.9	53.3
[BMIM][TfO]	55.9	56.5

# **Supporting Information: Molecular Simulation Study of the Performance of Supported Ionic Liquid Phase Materials for the Separation of Carbon Dioxide from Methane and Hydrogen**

Samir Budhathoki,<sup>†</sup> Jindal K. Shah,<sup>‡</sup> and Edward J. Maginn<sup>\*,†</sup>

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Notre Dame, Indiana 46556,  
United States, and School of Chemical Engineering, Stillwater, Oklahoma 74078, United  
States*

E-mail: ed@nd.edu

---

<sup>\*</sup>To whom correspondence should be addressed

<sup>†</sup>University of Notre Dame

<sup>‡</sup>Oklahoma State University

## S1. IL Structure

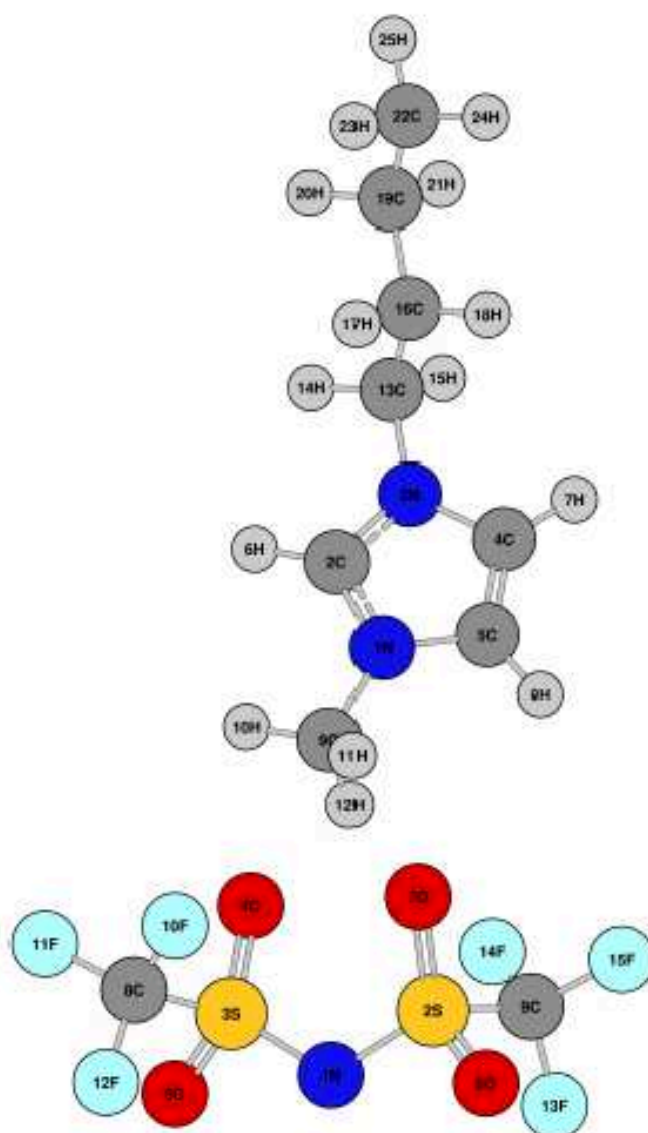


Figure S1: Atomic structure and atom labels for the ionic liquid  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ .

**Table S1:** Atom names, types and charges in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  cation**S2. Force Field Parameters**

atom	atom type	charge
N1	na	0.17
C1	cc	-0.131
N2	na	0.249
C2	cc	-0.219
C3	cd	-0.12
H1	h5	0.186
H2	h4	0.214
H3	h4	0.18
C4	c3	-0.281
H4	h1	0.139
H5	h1	0.139
H6	h1	0.139

atom	atom type	charge
C5	c3	-0.274
H7	h1	0.117
H8	h1	0.117
C6	c3	0.035
H9	hc	0.019
H10	hc	0.019
C7	c3	0.114
H11	hc	0.010
H12	hc	0.010
C8	c3	-0.254
H13	hc	0.074
H14	hc	0.074
H15	hc	0.074

Table S2: Atom names, types and charges in  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  anion

atom	atom type	charge
N1	n2	-0.502
S1	s6	0.796
S2	s6	0.796
O1	o	-0.426
O2	o	-0.426
O3	o	-0.426
O4	o	-0.426
C1	c3	0.285
C2	c3	0.285
F1	f	-0.126
F2	f	-0.126
F3	f	-0.126
F4	f	-0.126
F5	f	-0.126
F6	f	-0.126

Table S3: Lennard-Jones potential parameters of atoms in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 

atom type	mass	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma$ (Å)
na	14.010	85.547	3.250
cc	12.010	43.277	3.400
cd	12.010	43.277	3.400
h5	1.008	7.548	2.421
h4	1.008	7.548	2.511
c3	12.010	55.052	3.400
h1	12.010	7.901	2.471
hc	12.010	7.901	2.650
n2	14.010	85.547	3.250
s6	32.060	125.805	3.564
o	16.000	105.676	2.960
f	19.000	30.696	3.118

Table S4: Bond parameters in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 

Bond	$K_b/k_B$ (K/Å <sup>2</sup> )	$r_0$ (Å)
cc-na	220812.0	1.371
cd-na	220812.0	1.371
c3-na	168427.0	1.456
cc-h5	179146.0	1.079
cc-cd	253622.0	1.371
cc-h4	176177.0	1.083
cd-h4	176177.0	1.083
c3-h1	169031.0	1.093
c3-c3	152526.0	1.535
c3-hc	169736.0	1.092
n2-s6	223731.0	1.551
o-s6	272292.0	1.436
c3-s6	127818.0	1.774
c3-f	183071.0	1.344

Table S5: Angle parameters in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 

Angle	$K_\theta/k_B$ (K/radian <sup>2</sup> )	$\theta_0$ (degrees)
na-cc-na	37062.0	109.33
h5-cc-na	25040.0	122.10
cc-cd-na	36690.0	109.42
h4-cd-na	25272.0	119.66
h1-c3-na	25111.0	109.45
cc-na-cd	32146.0	128.01
c3-na-cc	31481.0	125.09
cc-na-cc	34692.0	109.90
cd-cc-na	36690.0	109.42
h4-cc-na	25272.0	119.66
c3-c3-na	33077.0	112.81
cc-cd-h4	23747.0	129.11
c3-na-cd	31481.0	125.09
Angle	$K_\theta/k_B$ (K/radian <sup>2</sup> )	$\theta_0$ (degrees)
cd-cc-h4	23747.0	129.11
h1-c3-h1	19716.0	109.55
c3-c3-hc	23334.0	110.05
c3-c3-c3	31808.0	110.63
c3-c3-h1	23329.0	110.07
hc-c3-hc	19842.0	108.35
n2-s6-o	22695.0	116.41
c3-s6-n2	19968.0	112.95
s6-n2-s6	55213.0	119.18
f-c3-s6	40871.0	109.67
o-s6-o	23480.0	119.73
c3-s6-o	20964.0	108.32
f-c3-f	35859.0	107.16

**Table S6: Dihedral angle parameters in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$** 

Dihedral angle	$K_\gamma/k_B$ (K)	$n_0$	$\delta_\gamma$ (degrees)
na-cc-na-cc	855.470	2	180.0
na-cc-na-c3	855.470	2	180.0
na-cc-cd-na	2012.880	2	180.0
h4-cc-cd-na	2012.880	2	180.0
cc-cd-na-cc	855.470	2	180.0
h4-cd-na-cc	855.470	2	180.0
h1-c3-na-cc	0.000	2	0.0
cd-cc-na-cc	855.470	2	180.0
h4-cc-na-cc	855.470	2	180.0
na-cc-na-cd	855.470	2	180.0
na-cc-cd-h4	2012.880	2	180.0
hc-c3-c3-na	78.500	3	0.0
h5-cc-na-cc	855.470	2	180.0
cc-cd-na-c3	855.470	2	180.0
h5-cc-na-cd	855.470	2	180.0
h1-c3-na-cd	0.000	2	0.0
cd-cc-na-c3	855.470	2	180.0
h5-cc-na-c3	855.470	2	180.0
h4-cc-na-c3	855.470	2	180.0
Dihedral angle	$K_\gamma/k_B$ (K)	$n_0$	$\delta_\gamma$ (degrees)
h4-cc-cd-h4	2012.880	2	180.0
h4-cd-na-c3	855.470	2	180.0
c3-c3-c3-hc	80.520	3	0.0
c3-c3-c3-c3	90.580	3	0.0
c3-c3-c3-c3	125.800	2	180.0
c3-c3-c3-c3	100.640	1	180.0
h1-c3-c3-hc	78.500	3	0.0
c3-c3-c3-h1	78.500	3	0.0
hc-c3-c3-hc	75.480	3	0.0
c3-c3-c3-na	135.59	3	0.0
c3-c3-c3-na	-406.16	1	0.0
c3-c3-na-cc	-695.49	1	0.0
c3-c3-na-cc	33.75	2	180.0
s6-n2-s6-o	3354.96	2	180.0
f-c3-s6-o	72.460	3	0.0
f-c3-s6-n2	-21.77	3	0.0
s6-n2-s6-c3	315.16	3	0.0
s6-n2-s6-c3	963.36	1	0.0
s6-n2-s6-c3	3140.64	2	180.0



**Table S7: Improper angle parameters in  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ .**

Improper angle	$K_\psi/k_B$ (K)	$n_0$	$\delta_\psi$ (degrees)
c3 -cc-na-cd	553.540	2	180.0
h5-na-cc-na	553.540	2	180.0
c3-cc-na-cc	553.540	2	180.0
cd-h4-cc-na	553.540	2	180.0
cc-h4-cd-na	553.540	2	180.0

---

Orientado – Paulo Henrique Ramos Silva

---

Orientador – Lucienne Lobato Romanielo

