



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PREDITIVO PARA CÁLCULOS DE
MASSA ESPECÍFICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM UM AMPLO INTERVALO DE
TEMPERATURA E PRESSÃO**

FORTALEZA

2015

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PREDITIVO PARA CÁLCULOS DE
MASSA ESPECÍFICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM UM AMPLO INTERVALO DE
TEMPERATURA E PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Coorientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia – BPGE

E92d Evangelista, Nathan Sombra.

Desenvolvimento de um método preditivo para cálculos de massa específica de líquidos iônicos em um amplo intervalo de temperatura e pressão/ Nathan Sombra Evangelista. – 2015.

115 f. : il. color. enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant’Ana.

Coorientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar.

1. Engenharia Química. 2. Compostos orgânicos. 3. Controle preditivo. I. Título.

NATHAN SOMBRA EVANGELISTA

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PREDITIVO PARA CÁLCULOS DE MASSA
ESPECÍFICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM UM AMPLO INTERVALO DE
TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
do Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química. Área de concentração:
Processos Químicos e Bioquímicos

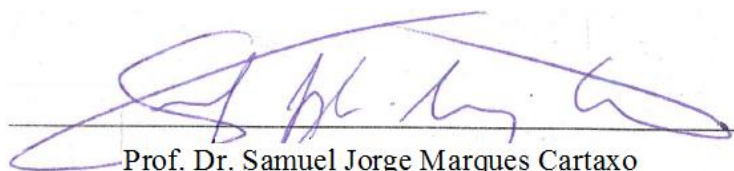
Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de
Sant'Ana
Coorientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de
Santiago-Aguiar

Aprovado em: 27/02/2015.

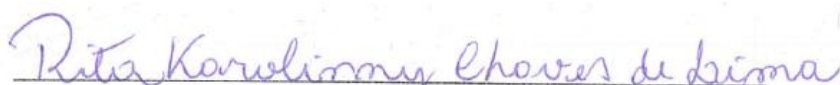
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dra Rita Karolinny Chaves de Lima
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

**“Aos meus pais, como uma
humilde forma de retribuir todo o esforço
dedicado à minha educação”**

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, por todo apoio a mim dado durante a vida acadêmica, em especial aos meus pais Nilson e Silvia e à minha prima em segundo grau Zeile.

À minha namorada Ana Beatriz, por todo o amor, compreensão e apoio incondicional a mim dados para que eu siga em busca dos meus objetivos. Muito obrigado, minha amada!

Aos meus orientadores Hosiberto e Rílvia, agradeço por toda a paciência durante esses anos, pelos ensinamentos e pela oportunidade de trabalhar no Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA).

Aos amigos feitos durante a vida acadêmica: Ronan, Hugo, Aias, Silvio, Álvaro, Artur, Paulo Júnior (PJ). Obrigado pelos bons momentos vividos ao longo destes anos. Não poderia esquecer dos meus grandes amigos da vida extra acadêmica: Osvaldo, Christiano e Valentim. Muito obrigado.

Ao meu amigo e mestre Frederico (Fred) por ter me mostrado o fascinante universo da Programação Computacional e as suas aplicações em desenvolvimento de *softwares* e modelos termodinâmicos, o que despertou em mim o amor pela ciência; pela prestatividade ao longo deste pouco tempo de trabalho conjunto e por sempre ter aceitado, quando necessário, ficar até tarde no laboratório, ir ao *campus* nos finais de semanas e mesmo em alguns “feriados”. Sinceramente, muito obrigado!

“O gênio é 1% inspiração e 99% transpiração”

Thomas A. Edison

RESUMO

Líquidos iônicos são compostos possuidores de uma série de características físico-químicas desejáveis para diferentes aplicações industriais. O conhecimento das suas propriedades, sobretudo da massa específica, é fundamental para que eles sejam aplicados em simuladores de processos. A determinação experimental de tal propriedade é impraticável para todos os líquidos iônicos existentes, de forma que métodos capazes de estimá-las são requeridos. Neste trabalho, é apresentado um novo método de contribuição de grupos capaz de estimar a massa específica dessa classe de compostos em um amplo intervalo de temperatura (251,62 – 473,15 K), o qual foi denominado “GCVOL-IL”. O método proposto é uma extensão do modelo “GCVOL-OL-60”, o qual é capaz de estimar satisfatoriamente a massa específica de compostos orgânicos moleculares a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. A estimativa da massa específica a altas pressões (até 300 MPa) foi realizada por meio de uma equação do tipo Tait. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi criado um banco de dados, composto de 21845 dados experimentais de massa específica para 863 diferentes líquidos iônicos puros além de 994 dados experimentais para misturas binárias contendo compostos dessa classe. Os resultados obtidos indicam que o modelo proposto foi capaz de estimar satisfatoriamente o comportamento volumétrico (T , P , ρ) de uma grande variedade de líquidos iônicos puros (incluindo espécies policatiônicas), bem como o comportamento (x , T , ρ) das misturas binárias estudadas. Na etapa final do trabalho, o método foi comparado com os três melhores modelos de mesma natureza existentes na literatura. A análise de uma série de critérios indicou que o método é competitivo frente aos existentes, o que encoraja sua utilização e implementação em simuladores de processos.

Palavras-chave: Líquidos iônicos. Estimativa de propriedades. Contribuição de grupos. Massa específica. “GCVOL-IL”.

ABSTRACT

Ionic liquids are compounds of considerable interest due to their unique physicochemical properties. A detailed knowledge of these properties is of great importance. In particular, the liquid density is a very important property required in many design problems and, therefore, in process simulation. Experimental measurements of this property is not viable for all the existing ionic liquids. Therefore, development of new methods for its estimation is essential. In this work, a new group contribution model capable of estimating ionic liquids density over a wide range of temperature (251.62 – 473.15 K) is proposed. This method (“GCVOL-IL”) is an extension of a reliable existing method (“GCVOL-OL-60”) able to estimate the same property for organic molecular compounds at several temperatures and atmospheric pressure. Estimation of density at higher pressures (up to 300 MPa) was performed by the use of a Tait-type equation. A large databank containing 21845 experimental density data for 863 pure ionic liquids and 994 experimental data for 15 different binary mixtures of these compounds has been applied in the development of this work. The results presented indicated that the model was able to estimate the volumetric behavior (T , P , ρ) of various ionic liquids (including policationic species) and of binary mixtures containing these compounds (x , T , ρ). The method has been compared to the best existing group contribution models able to estimate the same property. The analysis of different criteria encourages the application and implementation of the proposed method in process simulators.

Keywords: Ionic liquids. Property estimation. Group contribution. Density. “GCVOL-IL”.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Exemplos dos tipos de cátions de líquidos iônicos.....	16
Figura 2-2 – Exemplos de possíveis aplicações dos líquidos iônicos.....	21
Figura 3-1 – O conceito de contribuição de grupos aplicado à misturas.	27
Figura 3-2 - Diferentes níveis do conceito de contribuição de grupos	27
Figura 4-1 – Presente status de desenvolvimento do ILDB-PS	41
Figura 4-2 - A utilização das ferramentas computacionais no desenvolvimento do modelo.....	42
Figura 4-3 - A ferramenta computacional desenvolvida no MS-Excel	43
Figura 4-4 - Planilha eletrônica contendo os resultados.	43
Figura 4-5 - Procedimento de estimativa dos parâmetros do “GCVOL-IL”	47
Figura 4-6 - Procedimento de estimativa dos parâmetros da equação de Tait utilizada	50
Figura 5-1 - Cátion “1-metilimidazolium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas.....	52
Figura 5-2 - Fragmentação do cátion “1-butil-3-metil imidazolium” em grupos.	52
Figura 5-3 - Cátions derivados do Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium: possíveis formas de fragmentá-los.	54
Figura 5-4 - Cátion “Pyrrolidinium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas	54
Figura 5-5 - Cátion “Piperidinium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas	55
Figura 5-6 - Cátion “Azepanium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas	55
Figura 5-7 - Fragmentação do ânion “bis(pentafluoroetilsulfonil)imida” em grupos.....	56
Figura 5-8 - Determinação dos grupos funcionais “pseudomoleculares”.....	56
Figura 5-9 - (a) Perfluorohexano; (b) Perfluoroheptano, (c) Perfluorooctano	57
Figura 5-10 - Estrutura química do ácido benzóico.....	57
Figura 5-11 - Capacidade de representação obtida por classe de líquido iônico (P = 0,1 MPa).....	60
Figura 5-12 - Fragmentação do cátion “3-carboximetil-1-metilimidazolium” em grupos	65
Figura 5-13 - Capacidade de representação obtida por classe de líquido iônico (P > 0,1 MPa).....	69

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1 - Exemplos de preços de líquidos iônicos comerciais	15
Gráfico 2-1 - Dados de pressão de vapor a série homóloga: “1-“n”alquil-3-metilimidazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida” ([C ⁿ 1(3)im][NTf ₂]).....	23
Gráfico 4-1 - Procedimento de validação dos dados para o líquido iônico [emim][CH ₃ COO-].....	48
Gráfico 5-1 - Distribuição de DR (%) para os dados à P = 0,1 MPa	61
Gráfico 5-2 - Distribuição acumulada dos valores de DRA (%) à P = 0,1 MPa.....	62
Gráfico 5-3 - Comportamento predito e experimental para o [C1(1)Py][MeSO ₄]	63
Gráfico 5-4 - Comportamento predito e experimental para o [C2CN(3)C6(1)Im][BS]	64
Gráfico 5-5 – Comportamento volumétrico do [C1(1,2)C4(3)im][PF ₆]: experimental e predito (P = 0.1 MPa)...	67
Gráfico 5-6 - Distribuição de DR (%) para os dados à P > 0,1 MPa	70
Gráfico 5-7 - Dados experimentais (pontos) e superfícies (T, P, ρ) calculadas	71
Gráfico 5-8 - Dados experimentais (pontos) e superfícies (x, T, ρ) calculadas	73
Gráfico 5-9 - Quantidade de grupos necessárias para representar os compostos presentes no <i>ILDB</i>	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Exemplos de métodos para estimar propriedades de compostos moleculares	29
Tabela 3-2 - Resultados reportados por Ihmels e Gmehling (2003)	32
Tabela 5-1 - Sumário dos resultados obtidos (P = 0.1 MPa)	60
Tabela 5-2 - Valores de massa específica reportados para o [C2(4)Mo][HCOO-] a 298,15 K e 0.1 MPa.....	66
Tabela 5-3 - Valores de massa específica reportados para o [C1(1)C3(1)Po][NTf ₂] a 298,15 K e 0.1 MPa.....	66
Tabela 5-4 - Sumário dos resultados obtidos para líquidos iônicos policatiônicos	67
Tabela 5-5 - Sumário dos dados utilizados na estimativa dos parâmetros da equação de Tait.....	68
Tabela 5-6 - Sumário dos resultados obtidos (P > 0,1 MPa)	69
Tabela 5-7 - Sumário dos cálculos para misturas (P = 0,1 MPa).....	72
Tabela 5-8 – Variedades de classes de cátions abordada por cada modelo	76
Tabela 5-9 - Variedades de ânions abordada por cada modelo	77
Tabela 5-10 - Análise da performance dos modelos para substâncias puras	78
Tabela 5-11 - Análise da performance dos modelos para misturas binárias de líquidos iônicos.....	79
Tabela A-1 - Grupos “catiônicos de primeiro nível”	96
Tabela A-2 - Grupos “aniônicos de primeiro nível”	101
Tabela A-3 - Grupos "pseudomoleculares" e moleculares	107
Tabela A-4 - Exemplos de líquidos iônicos em que cada grupo proposto aparece.....	108

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	14
1.1 ESCOPO DO TRABALHO.....	15
CAPÍTULO 2 - LÍQUIDOS IÔNICOS	16
2.1 UM BREVE HISTÓRICO	17
2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	21
2.2.1 MASSA ESPECÍFICA.....	21
2.2.2 VISCOSIDADE	22
2.2.3 PRESSÃO DE VAPOR.....	22
2.2.4 TEMPERATURAS DE FUSÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	23
2.2.5 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA.....	24
2.2.6 TOXICIDADE E FLAMABILIDADE	24
CAPÍTULO 3 - ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	25
3.1 OS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	26
3.1.1 DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS	28
3.1.2 APLICAÇÕES EM COMPOSTOS MOLECULARES	29
3.1.2.1 O modelo "GCVOL" e suas extensões.....	30
3.1.3 APLICAÇÕES EM LÍQUIDOS IÔNICOS	33
3.1.3.1 Modelo de Ye e Shreeve	34
3.1.3.2 Modelo de Gardas e Coutinho.....	35
3.1.3.3 Modelo de Jacquemin <i>et al</i>	36
3.1.3.4 Modelo de Paduszyński e Domańska.....	37
CAPÍTULO 4 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PROPOSTO.....	39
4.1 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS.....	40
4.1.1 MANIPULAÇÃO DE DADOS.....	40
4.1.2 CÁLCULOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	42

4.2 EQUACIONAMENTO.....	44
4.3 DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS	45
4.3.1 DERIVADOS DE MOLÉCULAS DE CARGA NULA	45
4.3.2 DERIVADOS DE MOLÉCULAS DE CARGA NÃO NULA	45
4.4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS FUNCIONAIS DOS GRUPOS	46
4.5 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS UNIVERSAIS RELACIONADOS ÀS ALTAS PRESSÕES	49
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 GRUPOS FUNCIONAIS PROPOSTOS	51
5.1.1 DERIVADOS DOS CÁTIOS	51
5.1.2 DERIVADOS DOS ÂNIOS.....	55
5.1.3 DERIVADOS DE MOLÉCULAS DE CARGA NULA	57
5.2 O TESTE DO MÉTODO PROPOSTO	58
5.2.1 ESTIMATIVA DOS DADOS À PRESSÃO ATMOSFÉRICA	59
5.2.2 ESTIMATIVA DOS DADOS À ALTAS PRESSÕES	68
5.2.3 ESTIMATIVA DOS DADOS DE MISTURAS.....	71
5.2.4 AVALIAÇÃO DE RAZOABILIDADE DOS DADOS ESTIMADOS	74
5.3 ANÁLISE GERAL ENTRE OS MODELOS	74
5.3.1 CRITÉRIOS DE COMPARAÇÃO	74
5.3.1.1 Flexibilidade dos grupos propostos.....	74
5.3.1.2 Variedade de líquidos iônicos	76
5.3.1.3 Simplicidade de utilização	77
5.3.1.4 Performance para substâncias puras.....	78
5.3.1.5 Performance para misturas	79
5.3.1.6 Teste dos parâmetros estimados.....	79
CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A – DETALHES SOBRE OS GRUPOS DO MÉTODO GCVOL-IL	96
A.1 Estruturas bidimensionais	96
A.2 Montagens de líquidos iônicos.....	108
APÊNDICE B – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CADA GRUPO	113

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos são substâncias químicas constituídas de um cátion orgânico e um ânion, que pode ser orgânico ou inorgânico. O interesse por esses compostos tem crescido dada a particularidade de suas propriedades físico-químicas (baixíssimas pressões de vapor, estabilidade térmica e química elevadas, capacidade de solubilizar compostos polares e apolares, orgânicos ou inorgânicos, baixas toxicidade e inflamabilidade, ampla janela eletroquímica, recicláveis), que os torna alternativas atraentes para uma diversa gama de aplicações, tanto em âmbito laboratorial como industrial (VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009).

Para o desenvolvimento de novos processos que utilizem os líquidos iônicos, é de fundamental importância o conhecimento das propriedades físico-químicas desses compostos, dentre as quais pode-se citar a massa específica, a viscosidade, as propriedades críticas, a condutividade térmica, a tensão superficial, o calor específico e as temperaturas de fusão e de decomposição térmica. Dentre tais, a massa específica merece atenção especial. Uma vez que nas indústrias são comumente utilizados medidores de vazão volumétrica (rotâmetro, placa de orifício, bocal medidor, tubos de Venturi e de Pitot, medidores dos tipos Coriolis e Vórtex entre outros), o conhecimento da massa específica é fundamental para a determinação das vazões mássicas a serem utilizadas na resolução de balanços materiais e energéticos, os quais são cruciais para o projeto de equipamentos, a exemplo das bombas, dos trocadores de calor, dos reatores químicos, entre outros (FOX; MCDONALD; PRITCHARD, 2004). Adicionalmente, a relação entre pressão, volume e temperatura (PVT) é fundamental para a abordagem teórica e prática de um sistema qualquer, uma vez que o seu conhecimento permite a descrição do comportamento termodinâmico dos fluidos, cujo conhecimento é fundamental para o projeto de produtos e processos (GARDAS; COUTINHO, 2008b).

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos são diretamente influenciadas pelas escolhas dos cátions e dos ânions que os constituem, o que justifica a classificação desses compostos como altamente ajustáveis. Em outras palavras, é possível manipular as características físico-químicas desses compostos (de forma a adequá-los para aplicações específicas) por meio de diferentes seleções das cadeias dos cátions e dos ânions (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012). Do ponto de vista prático, essa peculiaridade dos líquidos iônicos dificulta a determinação experimental das suas propriedades, uma vez que, dada a grande variedade de cátions e de ânions existentes (e, portanto, de líquidos iônicos), seria

necessário realizar incontáveis ensaios experimentais, o que demanda muito tempo (GARDAS; COUTINHO, 2008b). A impraticabilidade de determinação experimental é agravada pelo fato de os líquidos iônicos comerciais serem, em sua maioria, extremamente caros, conforme ilustrado no Gráfico 1.1.

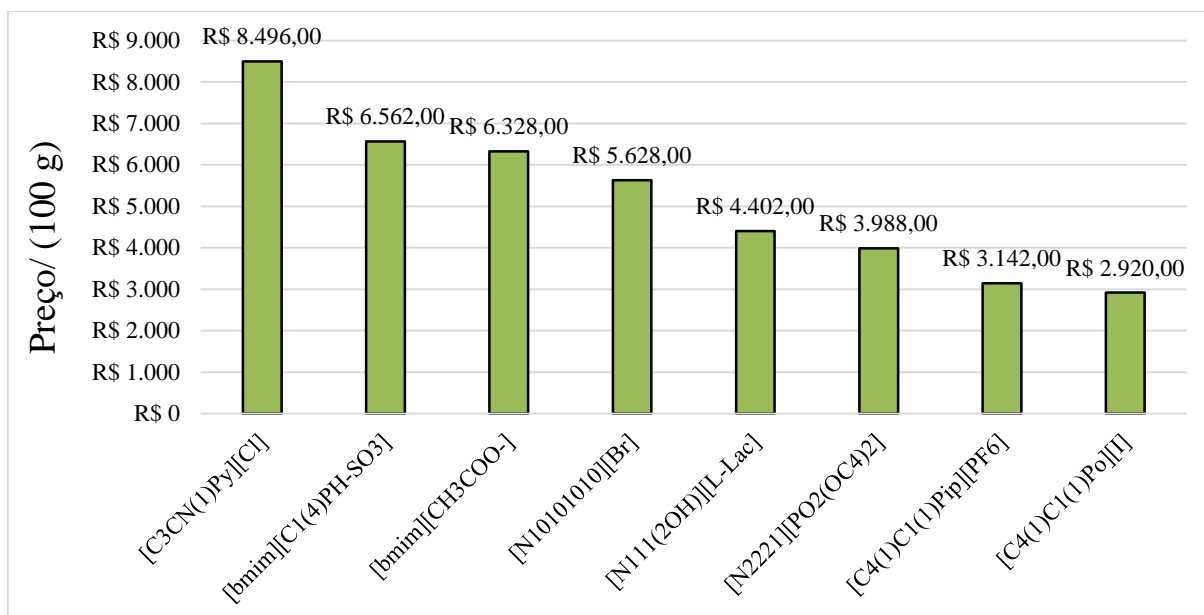


Gráfico 1-1 - Exemplos de preços de líquidos iônicos comerciais

Fonte: Catálogos de preços (Sigma-Aldrich). Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em 21 de jul de 2014. Nomenclaturas (ordem decrescente de preço): 1-(3-cianopropil)pyridinium cloreto; 1-butil-3-metilimidazolium tosilato; 1-butil-3-metilimidazolium acetato; tetrakis(decil)ammonium brometo; 2-hidroxietyl-trimetilammonium L-lactato; trimetilammonium dibutilfosfato; 1-butil-1-metilpiperidinium hexafluorofosfato; 1-butil-1-metilpyrrolidinium iodeto.

Diante do exposto, encoraja-se o desenvolvimento de modelos termodinâmicos a serem implementados em simuladores de processos, como forma de estimar as propriedades de interesse desta classe de compostos, minimizando-se a necessidade de realizar ensaios experimentais.

1.1 Escopo do trabalho

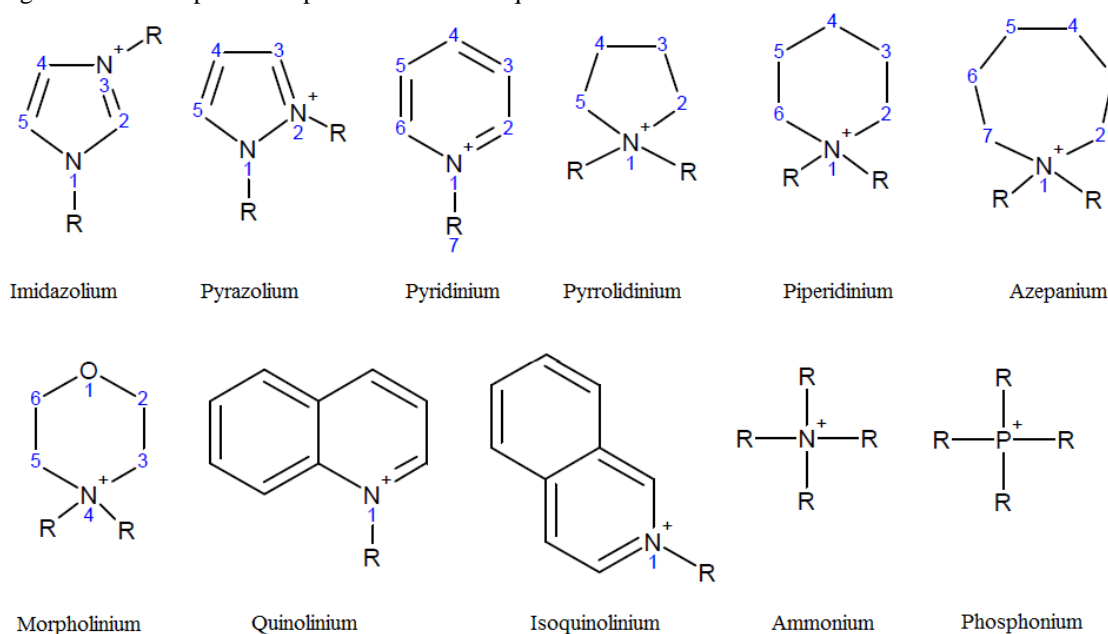
O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método preditivo capaz de calcular a massa específica de uma grande variedade de líquidos iônicos em um amplo intervalo de temperatura e de pressão. Os capítulos posteriores apresentam os detalhes relacionados a este projeto. No Capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica sobre as propriedades e aplicações desses compostos. No Capítulo 3, é apresentada a importância da estimativa de propriedades termodinâmicas, sendo detalhado o conceito de contribuição de grupos e sua aplicação na estimativa de propriedades de compostos moleculares e de líquidos iônicos, com enfoque na

massa específica. No Capítulo 4, a metodologia adotada para a proposição do modelo é apresentada em detalhes, considerando desde o desenvolvimento do aparato computacional à estimativa dos parâmetros relacionados ao equacionamento. Finalmente, no Capítulo 5, os resultados obtidos são discutidos em detalhes, sendo o modelo criticamente analisado frente aos de mesma natureza existentes na literatura.

CAPÍTULO 2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos podem ser definidos como líquidos constituídos de íons. A maioria desses compostos contém baixos pontos de fusão, o que os faz permanecer em fase líquida em um amplo intervalo de temperatura. Os cátions desses compostos são orgânicos e possuem estruturas grandes (em alguns casos, assimétricas); os ânions podem ser orgânicos ou inorgânicos. É prática comum classificar os líquidos iônicos de acordo com os tipos de anéis que existem na estrutura dos cátions que os compõem. Alguns dos mais comuns são apresentados na Figura 2.1:

Figura 2-1 - Exemplos dos tipos de cátions de líquidos iônicos



Os líquidos iônicos possuem uma série de características similares as dos sais, sendo, por isso, comumente denominados “sais fundidos”. No entanto, essa denominação somente deve ser utilizada para descrever os líquidos gerados a partir do aquecimento de um sal comum, uma vez que a análise comparativa na estrutura molecular entre esses dois tipos de

substâncias revela diferenças significativas (ARSHAD, 2009). Diferentemente dos sais comuns, os líquidos iônicos possuem grandes cátions orgânicos, o que diminui a interação coulombiana ocorrente com os ânions. Esse tipo de interação é responsável pelos rígidos arranjos cristalinos que constituem os sais comuns, sendo a principal causa para as suas elevadas temperaturas de fusão. Outra diferença significativa diz respeito aos tipos de interação ocorrente nas estruturas dos dois tipos de substâncias: nos sais fundidos, ocorrem somente interações coulombianas; em alguns líquidos iônicos, além dessas, ocorrem fortes ligações de hidrogênio, fortemente responsáveis por suas direções estruturais (DUPONT, 2011).

A combinação das propriedades físico-químicas que esses compostos possuem os torna únicos, o que tem despertado o interesse industrial e acadêmico por esse tipo de substâncias ao longo dos anos (VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009). Uma análise histórica sobre as pesquisas realizadas com esse tipo de compostos revela a sua vasta gama de aplicação.

2.1 Um breve histórico

Os primeiros estudos reportados sobre esses compostos datam do início do século XX, quando Paul Walden (1914) produziu, por meio da reação de neutralização entre a etilamina e o ácido nítrico concentrado, o “etilammonium nitrato”. Em seu trabalho, esse autor reportou as propriedades físico-químicas de uma série de “sais de amônio”, tendo investigado detalhadamente as suas capacidades de conduzir corrente elétrica. Ele observou que todos os “sais” produzidos possuíam temperatura de fusão inferior a 100 ° C, o que gerou uma das definições comumente aceitas para os compostos dessa classe: “líquidos iônicos são sais orgânicos constituídos por cátions e ânions, cujas temperaturas de fusão são inferiores à 100 ° C. Esse valor de 100 ° C não possui significado físico, o que tem sido motivo de críticas à essa definição. Embora seja perceptível a sua relevância nos dias atuais, a descoberta dessa classe de compostos não foi impactante naquela época (PLECHKOVA; SEDDON, 2008).

Após um longo período, o interesse por esses compostos foi retomado, quando Hurley (1951) patenteou um processo de eletrodeposição química do alumínio utilizando o líquido iônico “1-etilpyridinium brometo”. Para tal, o autor analisou o diagrama de fases de uma mistura binária contendo esse líquido iônico e o cloreto de alumínio (III) e observou que em uma faixa específica de composição da mistura, o sistema existia em fase líquida, o que era desejável. Misturas similares contendo o mesmo sal de alumínio e o líquido iônico “1-butilpyridinium cloreto” foram posteriormente investigadas, de forma a aplicar esse líquido

iônico no processo de eletrodeposição do mesmo metal (ARNETT; WOLF, 1975). Os resultados obtidos, no entanto, não foram satisfatórios, uma vez que a fase líquida da mistura ocorria em um intervalo muito restrito de composição. Contemporaneamente a esses trabalhos, foi investigada a aplicação de compostos dessa classe como solventes em reações de catálise bifásica e de hidroformilação catalítica do eteno (PARSHAL, 1972). Também desta década datam estudos sobre líquidos iônicos como eletrólitos em baterias de aviões (PLECHKOVA; SEDDON, 2008).

Líquidos iônicos contendo anéis do tipo “Imidazolium” começaram a ser investigados em anos posteriores (WILKES *et al.*, 1982). Esses autores analisaram propriedades de quatro diferentes líquidos iônicos: “1,3-dimetilimidazolium cloreto”, “1-etil-3-metilimidazolium”, “1-propil-3-metilimidazolium cloreto” e “1-butil-3-metilimidazolium cloreto”. Dentre os resultados apresentados, eles observaram que os compostos estudados, em comparação aos outros líquidos iônicos estudados até então, permaneciam em fase líquida em um maior intervalo de temperatura, possuíam uma janela eletroquímica mais ampla e maior reatividade com o alumínio, o que os tornavam especificamente atraentes para fins eletroquímicos e como solventes em processos de espectrometria. O interesse pelos líquidos iônicos foi potencializado pelas suas altas capacidades de solubilização de compostos orgânicos e inorgânicos o que os tornou atraentes como meios reacionais em diversas reações orgânicas, dentre as quais podem ser citadas as de substituição eletrofílica (BOON *et al.*, 1986). Boon e seus colaboradores (1986) investigaram a utilização de dois líquidos iônicos (“1-etil-3-metilimidazolium cloreto” e “1-etil-3-metilimidazolium tetracloroaluminato”) como meios reacionais e catalisadores em reações de alquilação e acilação de Friedel-Crafts. Os resultados obtidos mostraram que de todos os arenos testados, somente o nitrobenzeno não reagiu.

Em anos posteriores, pesquisadores da força aérea americana publicaram um trabalho apresentando uma série de líquidos iônicos baseados no cátion “1-etil-3-metilimidazolium”, os quais caracterizavam-se por serem altamente estáveis na presença de ar e de umidade (WILKES; ZAWOROTKO, 1992). Os líquidos iônicos produzidos baseavam-se nos ânions “tetrafluoroborato” e “hexafluorofosfato”. A relevância deste trabalho é justificada pelo fato de, na época, a maioria dos líquidos iônicos serem instáveis na presença de umidade, o que exigia o seu manuseio e utilização em ambientes isentos de água, de forma a garantir que reações indesejáveis não ocorressem. Seis anos depois, foram sintetizados líquidos iônicos similares, porém baseados em ânions ainda menos hidrofóbicos do que os anteriormente comentados: “triflato” (OTf); “nonaflato” (NfO); “bis(trifluorometilsulfonil)imida” (NTf₂); “acetato” (CH₃COO); “trifluoroacetato” (CF₃COO) e “heptafluorobutanoato” (HB). Essa

característica somada à alta condutividade e elevada estabilidade térmica dos compostos investigados, tornou-os atraentes para aplicações de fins eletroquímicos e fotovoltaicos. (BONHÔTE *et al.*, 1998)

Nessa mesma década, diferentes líquidos iônicos baseados no cátion “1-etil-3-metilimidazolium” foram investigados como alternativas à utilização da água como meio para a ocorrência da reação de cicloadição Diels-Alder (FISCHER *et al.*, 1999). Essa reação leva à formação de dois produtos, cujas quantidades formadas são diretamente influenciadas pela seletividade do solvente. Embora os resultados obtidos tenham indicado que a seletividade dos líquidos iônicos pelo produto de interesse sejam inferiores à da água, a sua utilização permitiu o uso de outros reagentes de comportamento instável na presença dessa substância. A utilização de líquidos iônicos como meios reacionais em reações de hidrogenação catalisadas por complexos de Ródio também foi investigada (SUAREZ *et al.*, 1995). A vantagem na utilização desses compostos residiu na facilidade de recuperação do catalisador metálico após a reação, uma vez que ele ficou quase completamente retido no líquido iônico, tendo sido depois facilmente separado por decantação. Também foram obtidas elevadas conversões, destacando essa possível aplicação dos compostos testados. Estudos similares incluíram o uso dos líquidos iônicos como meio reacional em reações de alquilação de sais orgânicos de sódio (BADRI; BRUNET, 1992) e em reações de dimerização de alenos (DULLIUS *et al.*, 1998).

No início dos anos 2000, alguns líquidos iônicos passaram a ser investigados como solventes para estudos de dinâmica de solvatação (KARMAKAR; SAMANTA, 2002). Nesse trabalho, foi investigado o estudo de solvatação do composto “Coumarin-153” no “1-butil-3-metilimidazolium”, uma vez que ele possui elevada polaridade e estabilidade química na presença do ar e de água, diferentemente de alguns álcoois comumente utilizados para o mesmo fim. Nesse mesmo ano, foram estudadas as propriedades lubrificantes de compostos contendo anéis de “Imidazolium” e o ânion “tetrafluoroborato” (YE *et al.*, 2001). Os resultados desse trabalho indicaram que os dois compostos estudados apresentaram excelentes características de lubrificação para os contatos entre os seguintes materiais: aço/aço, aço/alumínio, aço/cobre, aço/SiO₂, Si₃N₄/SiO₂, aço/Si(100), aço/cerâmica Sialon, Si₃N₄/cerâmica Sialon.

Foi recentemente publicado um estudo sobre as diversas publicações existentes sobre a aplicação dos líquidos iônicos como meios reacionais nas reações de transesterificação para produção de biodiesel (MOHAMMAD FAUZI; AMIN, 2012). Os líquidos iônicos, além de serem pouco voláteis, são recicláveis, o que os qualifica para tal aplicação. Os autores desse estudo apontam que elevadas conversões têm sido obtidas para diferentes condições de reação estudadas, o que qualifica tais substâncias para o referido uso. Recentemente, os líquidos

iônicos também têm sido avaliados como meios em reações de síntese e de catálise enzimática. Estudos tem apontado que, além de possuírem baixa volatilidade, esses compostos podem promover uma maior estabilidade das enzimas (BAYÓN *et al.*, 2013; D'ARRIGO *et al.*, 2012; FAN; QIAN, 2010; KAHVECI *et al.*, 2010; KRAGL; ECKSTEIN; KAFTZIK, 2002; LI; FENG; PAN, 2013).

O uso desses compostos em um tipo específico de células utilizadas para o aproveitamento e a conversão de energia solar em energia elétrica tem sido analisado. O aumento da performance fotovoltaica das “células solares sensibilizadas por corantes” (*DSSC* – do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*) está atrelado ao uso de aditivos orgânicos, sendo esses, em sua maioria, possuidores de baixos pontos de ebulição, o que pode comprometer o processo de conversão de energia a elevadas temperaturas. Desta forma, tem-se estudado a aplicação de líquidos iônicos em substituição aos aditivos tradicionais. Os resultados observados foram promissores (CHEN *et al.*, 2013a, 2013b; LI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, tem-se avaliado o uso de líquidos iônicos como meios de captura do “dióxido de carbono” por processos que utilizam a operação unitária absorção em suas etapas. Dentre as vantagens na utilização desses compostos em comparação com os tradicionalmente utilizados (a exemplo da monoetanolamina – MEA), destacam-se suas baixas toxicidades e pressões de vapor quase nula, o que faz com que tais compostos não contaminem a corrente de gás a ser processada (ARSHAD, 2009). Estudos tem apontado a alta afinidade do referido gás por alguns líquidos iônicos, potencializando a sua utilização como absorventes (HASIB-UR-RAHMAN; SIAJ; LARACHI, 2010; JANICZEK *et al.*, 2012; KIM; LIM; KANG, 2011; STEVANOVIC *et al.*, 2013; WAPPEL *et al.*, 2010; XUE *et al.*, 2011). Essa baixa volatilidade dos líquidos iônicos também os torna particularmente atraentes para aplicações como solventes em processos de extração líquida, uma vez que os solventes comumente utilizados possuem baixos pontos de ebulição e, portanto, geram emissões voláteis. Trabalhos recentes sobre o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo esses compostos têm apontado a capacidade de extração desses compostos em operações de extração líquida e em destilação extrativa (CORDERÍ *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2010; GONZÁLEZ *et al.*, 2009, 2010a, 2010b, 2011a, 2011b, 2011c, 2011d; GUTIERREZ; MEINDERSMA; DE HAAN, 2011; HANSMEIER *et al.*, 2010; HEIDARI *et al.*, 2012; HWANG; KIM; PARK, 2010; JONGMANS; SCHUUR; DE HAAN, 2012; MARCINIAK; KRÓLIKOWSKI, 2012; MOKHTARANI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010; SEOANE *et al.*, 2012; WLAZŁO; MARCINIAK, 2013).

A Figura 2.2 resume as recentes vertentes de estudos sobre aplicações dos líquidos iônicos em diversos processos.

Figura 2-2 – Exemplos de possíveis aplicações dos líquidos iônicos.

Fonte: Site da universidade de Nova Jérsei. Disponível em <<http://news.rutgers.edu/>> Acesso em 26 de jul de 2014.



A consolidação dos líquidos iônicos como alternativas às substâncias tradicionalmente utilizadas em todas as potenciais aplicações desses compostos enfrenta um grande problema: os líquidos iônicos são muito caros. Embora já existam alguns mais baratos, os custos desses compostos tem inviabilizado as suas aplicações em diversas áreas (DE SANTIAGO-AGUIAR, 2009).

2.2 Propriedades físicas

As propriedades termofísicas e termodinâmicas dos líquidos iônicos são influenciadas pelas cadeias dos cátions e dos ânions que os constituem. Diferentes seleções das cadeias desses íons pode alterar drasticamente as propriedades desses compostos, as quais têm sido manipuladas de forma a produzir líquidos iônicos contendo características desejáveis para tarefas específicas, os denominados *TSILs* (do inglês *Task-Specific Ionic Liquids*). As propriedades dos líquidos iônicos estão diretamente relacionadas à complexa combinação de interações existentes entre seus átomos e moléculas (BODO; MIGLIORATI, 2011).

2.2.1 Massa específica

Os valores de massa específica para os líquidos iônicos reportados até hoje indicam que a maioria desses compostos é mais denso do que a água. Os menores valores de massa específica foram reportados para o líquido iônico “metil(trioctil)ammonium dicianamida”: ρ

(kg/m³) ∈ [828,2, 895,9] à 0,1 MPa e temperatura variando de 293,15 K à 413,15 K (CARRERA; AFONSO; BRANCO, 2010). Outros baixos valores de massa específica foram reportados para líquidos iônicos baseados nos cátions “Phosphonium” (LIU; AFZAL; PRAUSNITZ, 2014), “Pyrrolidinium” (GONZÁLEZ; GONZÁLEZ; MACEDO, 2013) e “Imizadolium” (KOLLER *et al.*, 2013). Já foram sintetizados também líquidos iônicos de elevadas massa específicas ($\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$) em condições amenas de temperatura e pressão (T = 298,2 K, P = 0,1 MPa). Esses líquidos de elevadas massa específicas foram formados a partir de anéis do tipo “Imizadolium” substituídos por cadeias contendo funções orgânicas halogenadas, o que certamente imprimiu maiores sítios de associação entre as moléculas desses compostos e, portanto, explica suas elevadas massas específicas (YE; SHREEVE, 2004).

2.2.2 Viscosidade

Em geral, os líquidos iônicos são mais viscosos que a água e os solventes orgânicos tradicionais, o que requer custos adicionais relacionados ao bombeamento e à agitação desses compostos, sendo essa uma característica indesejável desses compostos (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2014). Alguns dados reportados na literatura mostram que a viscosidade dos líquidos iônicos pode variar drasticamente para diferentes compostos em condições de pressão atmosférica: de 20 à 30000 centipoise (cP) (CHELLAPAN, 2012). A avaliação do tamanho da cadeia lateral presente nos anéis dos cátions permite concluir acerca da influência desse íon no valor da viscosidade dos líquidos iônicos: quanto maior a cadeia do radical substituinte, maior será o valor da viscosidade dos compostos (DE SANTIAGO-AGUIAR, 2009). Dentre os fatores relacionados ao impacto do ânion na viscosidade dos líquidos iônicos destacam-se a capacidade de eles formarem fortes complexos unidos por ligações de hidrogênio, o que justifica as altas viscosidades do líquidos iônicos contendo os ânions “tetrafluoroborato” e “hexafluorofosfato” (CHELLAPAN, 2012).

2.2.3 Pressão de vapor

Os líquidos iônicos possuem pressão de vapor extremamente baixas, o que permite caracterizá-los como compostos não voláteis. Alguns trabalhos na literatura apresentam valores para a pressão de vapor de líquidos iônicos baseados no cátion “Imizadolium” (ASCHENBRENNER *et al.*, 2009; PAULECHKA *et al.*, 2005; ROCHA *et al.*, 2011; VALDERRAMA; FORERO, 2012). Embora alguns dos valores reportados tenham apresentado

divergências para os mesmo compostos em condições iguais, todos os valores obtidos foram muito baixos, caracterizando a não-volatilidade dessas substâncias. Rocha *et al* (2011) clamam ter determinado os seus dados por um método extremamente preciso e exato. Esses autores avaliaram a influência do tamanho da cadeia do cátion nessa propriedade (à diferentes temperaturas) e obtiveram os resultados ilustrados no Gráfico 2.1:

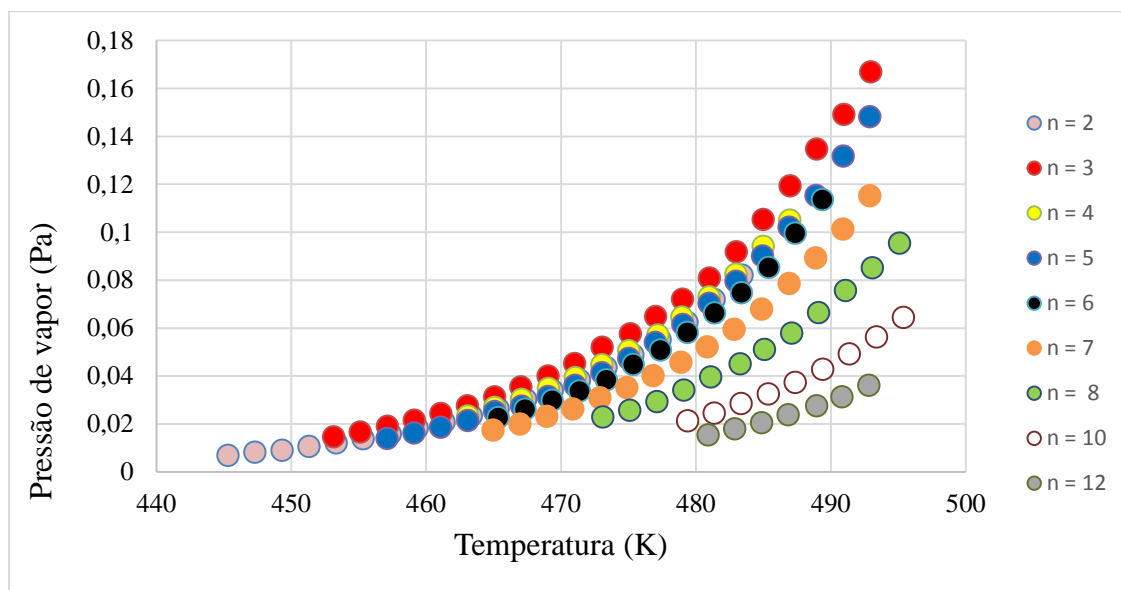


Gráfico 2-1 - Dados de pressão de vapor a série homóloga: “1-“n”alquil-3-metilimidazolium bis(trifluorometilsulfoni)imida” ([CⁿC1(3)im][NTf₂])
 Fonte: Rocha *et al* (2011)

Os resultados obtidos indicam que líquidos iônicos com maiores cadeias do cátion tendem a apresentar menores pressões de vapor. Similarmente às outras propriedades, a influência dos ânions nessa propriedade diz respeito aos seus tamanhos, os quais influenciam as forças coulombianas existentes entre os íons e à formação de ligações de hidrogênio.

2.2.4 Temperaturas de fusão e decomposição térmica

A definição comum de que líquidos iônicos possuem temperatura de fusão (T_f) abaixo de 100 °C é errônea, conforme anteriormente comentado. Tal definição não é aplicável à enorme variedade de compostos dessa classe: temperaturas de fusão variando desde -89 °C (para líquidos iônicos baseados no cátion “Imidazolium”) à 269 °C (para líquidos iônicos baseados no cátion “Ammonium”) já foram observadas (GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012b). A escolha do cátion tem grande influência no valor da temperatura de fusão dos líquidos iônicos: cátions mais volumosos e assimétricos dificultam

o empacotamento dos íons na rede cristalina, o que causa o aumento nas temperaturas de fusão. Ânions maiores, os quais possuem maiores raio e deslocalização de carga (e, portanto, menor interação coulombiana), tendem a aumentar os valores dessa propriedade. Outros fatores que afetam os valores de temperatura de fusão incluem a ocorrência de fortes interações intermoleculares adicionais entre porções da cadeia dos cátions e dos ânions. A depender das funções orgânicas existentes nessas cadeias, tais interações podem ocorrer, o que contribui para o aumento na temperatura do ponto de fusão (CHELLAPAN, 2012). Essa análise também explica os fenômenos observados nas temperaturas de degradação térmica (T_d) dos líquidos iônicos, a qual denota o ponto em que a cadeia do líquido iônico entra em degradação, sendo considerado o limite superior para aplicação dessas substâncias em processos industriais. Os valores reportados para essa propriedade variam bastante: de 374 K à 700 K, a depender dos fatores anteriormente analisados. Entretanto, na maioria dos casos, a faixa que vai de temperatura $T \in [T_f, T_d]$ é muito ampla, o que caracteriza a elevada estabilidade térmica desses compostos (GHARAGHEIZI *et al.*, 2013).

2.2.5 Estabilidade eletroquímica

A janela eletroquímica pode ser definida com o intervalo do potencial eletroquímico no qual o eletrólito não é reduzido ou oxidado em um eletrodo (CHELLAPAN, 2012). Essa grandeza é calculada subtraindo-se o potencial de oxidação do potencial de redução. Em outras palavras, essa grandeza indica a estabilidade eletroquímica da substância (HAYYAN *et al.*, 2013). Esses autores publicaram um trabalho analisando as janelas eletroquímicas de líquidos iônicos formados por uma grande variedade de diferentes cátions e ânions. Foi observado que os líquidos iônicos contendo anéis do tipo “Pyridinium” apresentaram menor estabilidade eletroquímica (média de 3,4 V), enquanto um líquido iônico baseado cátion “Phosphonium” foi o mais estável (5,8 V). Mesmo os líquidos iônicos baseados no cátion “Pyridinium” apresentaram valores de janela eletroquímica superiores aos dos metais tradicionalmente utilizados para fins eletroquímicos (média de 1,2 V).

2.2.6 Toxicidade e Flamabilidade

Embora alguns autores classifiquem os líquidos iônicos como materiais não inflamáveis, uma classificação mais apropriada seria materiais de baixa inflamabilidade (FOX *et al.*, 2008). Esses autores estudaram alguns líquidos iônicos contendo cátions da classe

“Imidazolium” e concluíram que a flamabilidade desses compostos foi similar à observada para alguns materiais plásticos, a exemplo do polipropileno (FOX *et al.*, 2008). No entanto, a flamabilidade dos líquidos iônicos é ainda consideravelmente inferior às dos solventes orgânicos tradicionalmente utilizados na indústria (CHELLAPAN, 2012).

Diferentes estudos já foram publicados para avaliar a toxicidade dos líquidos iônicos. Uma vez que a maioria dos líquidos iônicos possui elevada solubilidade em água, esses estudos visaram avaliar os efeitos tóxicos desses compostos em plantas, peixes, em bactérias e nos seres humanos (BICZAK *et al.*, 2014; GOUVEIA *et al.*, 2014; PERIC *et al.*, 2013; ROY; DAS; POPELIER, 2014; ZHAO *et al.*, 2014). Embora tenha sido analisado que esses compostos possuem baixas toxicidades, não se pode classifica-los como atóxicos, como é comumente observado na literatura. Por exemplo, líquidos iônicos contendo ânions com múltiplos átomos de flúor (a exemplo do “tetrafluoroborato” e “hexafluorofosfato”) podem interagir com água para a formação de ácido fluorídrico, o qual é tóxico (CHELLAPAN, 2012).

CAPÍTULO 3 ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Um piloto de avião não pode iniciar uma decolagem sem o conhecimento das condições climáticas. Um engenheiro civil não pode projetar uma ponte sem o conhecimento das propriedades do aço e do concreto. Similarmente, um engenheiro químico não pode projetar um processo sem o conhecimento das propriedades dos materiais envolvidos nas diversas etapas. A base para o projeto de qualquer planta química é um conjunto de propriedades físico-químicas para componentes puros e para misturas (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNEL, 2001).

A velocidade com que o conhecimento das propriedades é demandado é superior à velocidade com que elas são disponibilizadas na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNEL, 2001). Isto é particularmente agravado para o caso dos líquidos iônicos, dada a infinidade de compostos que podem ser formados por diferentes permutações entre os cátions e os ânions, de forma com que a lacuna entre a taxa com que esses compostos são produzidos e a taxa com que os dados experimentais de suas propriedades são coletados tende a aumentar indefinidamente com o tempo (GARDAS; COUTINHO, 2008b). Diante disso, desenvolvedores de simuladores de processos comerciais têm fomentado o estudo de novos métodos para a estimativa de diversas propriedades termodinâmicas, sobretudo de métodos que utilizem dados experimentais (confiáveis) em seus desenvolvimentos. Eles acreditam que a utilização de dados experimentais além de melhorar a estimativa, aumenta o nível de confiança

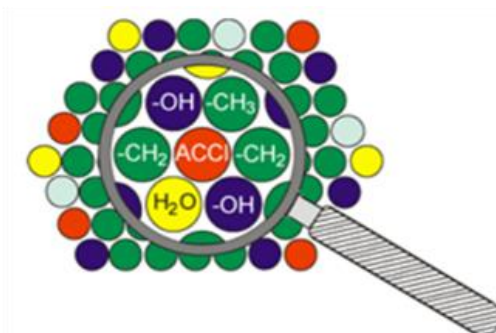
dos usuários (NANNOOLAL, 2006). Há diversos métodos capazes de estimar as propriedades físicas de substâncias puras e de misturas, os quais são baseados em variados conceitos: princípio dos estados correspondentes, teorias da química quântica, entre outros. Em uma dessas categorias, estão os métodos de contribuição de grupos, que se baseiam no conhecimento da estrutura das moléculas. Uma vez que as propriedades físico-químicas estão diretamente relacionadas à natureza das substâncias, particularmente às naturezas das moléculas que as constituem, esses métodos podem ser utilizados para estimar diversas propriedades termodinâmicas de interesse (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

3.1 Os métodos de contribuição de grupos

O número de compostos orgânicos existentes (e das possíveis misturas que os contenham) é incontável, o que torna impraticável a determinação experimental de todas as suas propriedades termodinâmicas de interesse. Diversos métodos teóricos já foram propostos para a estimativa de tais propriedades, dentre os quais destacam-se os métodos de contribuição de grupos (WU; SANDLER, 1991a).

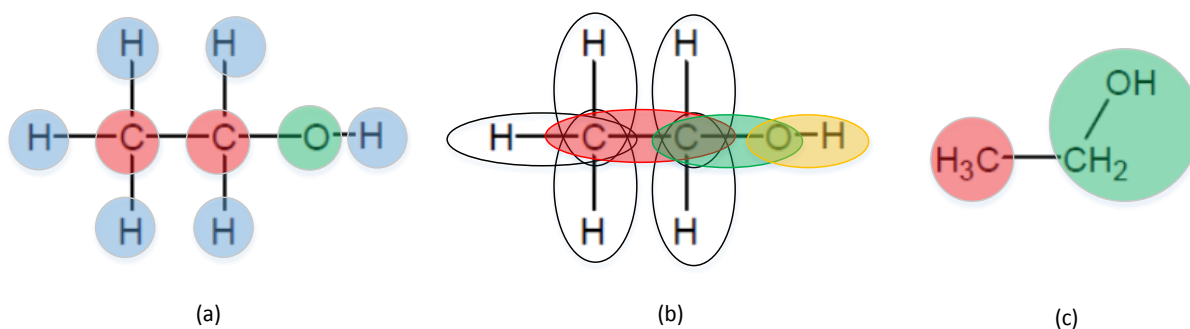
O conceito de contribuição de grupos, proposto por Langmuir (1925), é a base de diversos modelos capazes de estimar as propriedades das substâncias com base somente nas suas estruturas moleculares. De acordo com tal conceito, as moléculas são formadas por grupos estruturais, sendo as interações entre os grupos os fatores determinantes nas forças intermoleculares (DE SANTIAGO-AGUIAR, 2009). Desta forma, a propriedade de uma substância, portanto, é contabilizada de forma aditiva pelas contribuições dos grupos que a constituem. A utilidade desse conceito é potencializada na determinação de propriedades termodinâmicas de misturas. Por meio da divisão dos compostos em grupos, torna-se possível estudar, de forma relativamente simples, misturas que contenham elevado número de componentes. Nesses casos, a população de grupos é consideravelmente inferior à população de componentes, o que diminui a quantidade de parâmetros a serem estimados para determinar as propriedades de interesse (KEHIAIAN, 1983). A Figura 3.1 ilustra esse conceito.

Figura 3-1 – O conceito de contribuição de grupos aplicado à misturas.
 Fonte: Schmid *et al* (2014)



Os trabalhos reportados até hoje ilustram alguns “níveis” do conceito de contribuição de grupos. O primeiro deles refere-se à fragmentação das moléculas nos átomos que as constituem, comumente denominado “nível zero” (ou contribuição de átomos). Este nível é o menos exato dentre os existentes e possui um problema característico: a sua utilização não leva em consideração as informações das estruturas moleculares. Em alguns casos, as propriedades estimadas para isômeros de função (por exemplo, o etanol e o éter dimetílico) são iguais, o que é inconsistente com o comportamento experimental. O “nível um” de contribuição baseia-se na consideração da molécula como um conjunto de átomos ligados aos pares, o que leva em consideração a ligação existente entre os átomos. O último nível (“nível dois”) é o mais consolidado dentre os apresentados. (WU; SANDLER, 1991a) De acordo com este conceito, a molécula é dividida em um conjunto de grupos funcionais, compostos por grupos de um ou mais átomos ligados entre si, tal qual ilustrado na Figura 3.2 (c).

Figura 3-2 - Diferentes níveis do conceito de contribuição de grupos
 (a) nível zero; (b) nível um; (c) nível dois



De agora em diante, quando o conceito “contribuição de grupos” for mencionado, ele fará referência ao conceito ilustrado na Figura 3.2 (c), o qual foi o adotado neste trabalho.

3.1.1 Determinação dos grupos funcionais

Um modelo de contribuição de grupos ideal deve ser capaz de descrever variados compostos com a menor quantidade possível de grupos funcionais, de forma a facilitar a sua utilização e implementação computacional. Essa restrição assegura a vantagem de utilizar o conceito de contribuição de grupos, sobretudo no tratamento de misturas multicomponentes. No entanto, o fracionamento dos grupos em subestruturas muito pequenas pode ser perigoso, pois informações importantes acerca da estrutura de um determinado composto podem ser perdidas (WU; SANDLER, 1991a). Portanto, a definição dos grupos funcionais deve ser fisicamente consistente, de forma que não sejam negligenciadas as interações intermoleculares ocorrentes nas substâncias puras ou misturas nas quais tais grupos estão presentes (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

A determinação dos grupos funcionais é uma etapa de extrema importância no desenvolvimento de um modelo de contribuição de grupos. Dentre os problemas existentes com os métodos desse tipo, destacam-se as escolhas dos grupos funcionais, que na maioria dos casos são realizadas de forma arbitrária (WU; SANDLER, 1991b). Wu e Sandler (1991a, 1991b), por meio de cálculos de mecânica estatística, propuseram uma metodologia para a definição dos grupos. Em uma série de dois trabalhos, eles apontam que a utilização da metodologia proposta garante a melhor determinação dos grupos, tomando como base os resultados de cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) realizados com grupos por eles revisados e aplicados no modelo UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975; GMEHLING, 1981; HANSEN *et al.*, 1991). Em síntese, a base teórica do procedimento proposto pode ser resumida em três pontos:

- ❖ A geometria do grupo deve ser a mesma independente da molécula que o contiver.
- ❖ Cada átomo em um grupo funcional deve apresentar aproximadamente a mesma carga líquida, independente da molécula em que o grupo apareça.
- ❖ A carga do grupo como um todo deve ser nula, independente da molécula em que ele esteja presente.

Wu e Sandler afirmam que a primeira restrição não influencia de forma significativa os resultados produzidos pelo modelo a ser proposto. As duas últimas devem, de fato, ser obedecidas, de forma a garantir que a melhor dentre as possíveis formas de identificação dos

grupos tenha sido adotada. A determinação das cargas dos átomos e dos grupos deve provir de resultados de cálculos de mecânica estatística, segundo uma metodologia padrão proposta por esses autores. Esta metodologia será apresentada no Capítulo 4.

3.1.2 Aplicações em compostos moleculares

Há inúmeros métodos de contribuição de grupos capazes de estimar diferentes propriedades físicas de interesse para os processos químicos. Exemplos dessas propriedades e os respectivos métodos que podem ser utilizados para estimá-las são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3-1 - Exemplos de métodos para estimar propriedades de compostos moleculares

Propriedade	Métodos
Massa específica (líquidos)	Elbro <i>et al</i> (1991)
Viscosidade (líquidos)	Chevalier <i>et al</i> (1988); Conte <i>et al</i> (2008); Gaston-Bonhomme <i>et al</i> (1994); Marrero-Pardillo (2000); Nannoolal <i>et al</i> (2009)
Pressão de vapor	Ceriani <i>et al</i> (2013); Nannolaal <i>et al</i> (2008); Tu (1994)
Propriedades críticas	Constantinou-Gani (1994); Joback-Reid (2007), Klincewicz-Reid (1984); Marrero-Pardillo (1999); Somayajulu (1989).
Capacidade calorífica (líquidos)	Ceriani <i>et al</i> (2009)
Condutividade térmica (líquidos)	Rodenbush <i>et al</i> (1999); Zhong <i>et al</i> (2001)
Temperatura de fusão	Constantinou-Gani (1994); Joback-Reid (2007).
Temperatura de ebulição	Constantinou-Gani (1994), Cordes-Rarey (1994), Joback-Reid (2007), Marrero-Pardillo (1999), Nannoolal <i>et al</i> (2004)

Os modelos anteriores devem ser aplicados para compostos orgânicos moleculares ou misturas que os contenham. Alguns modelos possuem melhor embasamento teórico do que outros, o que os leva a produzir resultados mais satisfatórios. Um modelo de contribuição de grupos simples e muito eficiente para estimativa da massa específica de compostos moleculares

em fase líquida foi proposto por Elbro *et al* (1991). Este modelo apresenta uma boa solução de compromisso entre confiabilidade e simplicidade, o que o tornou amplamente aceito na comunidade científica ao longo dos anos. Por isso, tal método foi adotado como base para o desenvolvimento do método proposto neste trabalho, sendo abordado em detalhes nas seções subsequentes.

3.1.2.1 O modelo “GCVOL” e suas extensões

O método “GCVOL” (do inglês *Groups Contributions Volume*) foi originalmente proposto em 1991 e é capaz de estimar a massa específica de líquidos orgânicos saturados à pressões atmosférica pela aplicação da Equação (1) (ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991):

$$\rho = \frac{MM}{V} = \frac{MM}{\sum_i n_i \Delta v_i} \quad (1)$$

Onde MM [g/mol] e V [cm³/mol] denotam a massa molar e o volume molar do composto. A contribuição do volume do grupo “ i ” (Δv_i) devem multiplicadas pela quantidade de vezes em que aparece na molécula (n_i). A influência da temperatura no volume molar dos grupos é calculada de acordo com a Equação (2):

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (2)$$

Onde T denota a temperatura [K]; as unidades são cm³/mol, cm³/(mol.K) e cm³/(mol.K²) para os parâmetros A , B e C de cada grupo “ i ”. Como pode ser visto, o equacionamento do método é muito simples, o que facilita sua utilização. A aplicação deste método requer somente o conhecimento da massa molar dos compostos (uma vez que os parâmetros relacionados ao volume molar de cada grupo são fixos). Essa é uma vantagem deste modelo frente à outros existentes na literatura, os quais são baseados no princípio dos estados correspondentes e, portanto, requerem o conhecimento das propriedades críticas dos compostos (RACKETT, 1970; VALDERRAMA; ABU-SHARKH, 1989) e, em alguns casos, um parâmetro adicional ajustado aos dados experimentais (SPENCER; DANNER, 1972). No caso de compostos para os quais essas propriedades não são conhecidas, métodos de estimativa devem ser utilizados. Uma vez que esses métodos possuem erros atrelados, eles inserem um erro cumulativo (mesmo

que seja baixo) no cálculo da propriedade. Outra característica a ser ressaltada do modelo “GCVOL” é a sua capacidade de estimar satisfatoriamente a massa específica de compostos de pequena cadeia (solventes líquidos comuns), de média cadeia (oligômeros) e de grande cadeia molecular (polímeros). Os limites de aplicação do referido método devem ser ressaltados: a temperatura deve pertencer ao intervalo que vai da temperatura fusão à temperatura de ebulição do composto (solventes líquidos comuns) ou que vai da temperatura de transição vítrea à temperatura de degradação (polímeros).

Elbro *et al* (1991) propuseram 36 grupos funcionais capazes de desenhar compostos contendo variadas funções orgânicas: alcanos, alquenos, aromáticos, álcoois, cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, cloretos e siloxanos. Para estimar os parâmetros de cada grupo funcional, foram utilizadas correlações disponíveis no banco de dados comercial *DIPPR* (do inglês *Design Institute for Physical Properties*) a fim de determinar dados pseudo-experimentais de massa específica (de 200 K a 500 K, com passo de temperatura de 10 K). Esse intervalo de temperatura foi escolhido sabendo-se que a maioria dos solventes comuns permanece em fase líquida no intervalo considerado. Como forma de comparar o método proposto, os autores compararam alguns resultados estimados com os que seriam obtidos pela equação de Rackett original. Para a maioria das classes de compostos estudadas, os resultados obtidos por essa equação foram de menor exatidão. Os autores também reportaram um valor de 2,7 % para o desvio médio relativo absoluto (*DMRA* (%)) – grandeza definida no Capítulo 5) obtido da estimativa da massa específica de polímeros, o que indica a acurácia do método.

Em anos posteriores, o método “GCVOL” foi estendido, de forma a incluir novas classes de compostos orgânicos na sua gama de aplicações (IHMELS; GMEHLING, 2003; PRATAS *et al.*, 2011; TSIBANOIANNIS; KALOSPIROS; TASSIOS, 1994). A primeira extensão foi proposta por Tsibanogiannis *et al* (1994). Os autores propuseram 3 grupos funcionais adicionais, de forma que as massas específicas de ácidos monocarboxílicos, álcoois terciários e alquinos puderam ser estimadas pelo referido modelo. Os autores também propuseram uma correção para o grupo “C=C” (presente nos alenos) e duas correções caso o grupo funcional “CH₂” fosse utilizado para desenhar o ciclopentano ou o ciclohexano. De forma similar, esses autores utilizaram dados pseudo-experimentais de massa específica na estimativa dos parâmetros, tendo sido as correlações obtidas do banco de dados *DIPPR*. Foram reportados baixos valores de *DMRA* (%) para os compostos estudados, demonstrando a importância das correções e dos grupos propostos.

Ihmels e Gmehling (2003) revisaram os 36 grupos originalmente propostos por Elbro *et al* (1991), tendo esses autores ignorado a extensão de Tsibanogiannis. Adicionalmente,

24 novos funcionais foram adicionados, de forma que o método passou a englobar novas e importantes funções orgânicas: álcoois terciários, alquinos, ácidos carboxílicos, alquenos, cicloalcanos, fluoretos, brometos, iodetos, tióis, sulfetos, sulfatos, aminas, nitrilas e nitro compostos. Esses autores atribuíram a sigla “GCVOL-OL-60” à essa revisão/extensão. Na estimativa dos parâmetros dos compostos, os autores utilizaram correlações geradas a partir dos dados experimentais de outro banco de dados comercial: o *DDB* (do inglês *Dortmund Data Bank*). As temperaturas consideradas dos dados experimentais variaram de 200 a 500 K, espaçadas por um passo de 10 K. Os valores de desvio por classe orgânica reportados pelos autores são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3-2 - Resultados reportados por Ihmels e Gmehling (2003)

Classe orgânica	Quantidade		DMRA (%)	
	Compostos	Dados experimentais	“GCVOL-60”*	“GCVOL-OL-60”**
Alcano	71	716	1,04	0,85
Cicloalcano	29	246	2,04	2,22
Alqueno	47	245	1,47	1,16
Alquino	9	73	0,56	0,70
Aleno	3	6	0,9	1,13
Aromático	38	331	1,27	1,11
Álcool	122	1306	2,09	1,60
Álcool terciário)	13	91	1,75	2,13
Cetona	38	306	1,21	0,8
Aldeído	21	153	1,6	1,45
Éster	255	2422	1,67	1,36
Ácido carboxílico	33	271	2,04	1,63
Éter	106	753	2,10	1,20
Cloreto	103	869	1,30	0,97
Fluoreto	34	220	1,77	1,62
Brometo	39	309	1,77	1,69
Iodeto	21	177	1,15	1,08
Tiol	18	95	1,40	1,44
Sulfeto	17	138	1,02	1,04
Sulfato	3	33	0,45	0,52
Amina	74	667	1,41	1,27
Nitro composto	26	304	1,74	1,02
Nitrila	49	428	1,62	1,57
Siloxano	21	151	2,11	1,67
Total	1040	8966	1,54	1,26

*Considerando os 36 grupos propostos por Elbro *et al* (1991) + 24 propostos por Ihmels e Gmehling (2003)

**Considerando os 36 grupos revisados e os 24 propostos por Ihmels e Gmehling (2003)

Os desvios obtidos no trabalho de Ihmels e Gmehling (2003) foram inferiores àqueles originalmente reportados por Elbro *et al* (1991), o que indica a melhoria realizada e, portanto, corrobora com a utilização dos novos parâmetros revisados e propostos para o método “GCVOL-OL-60”. Recentemente, foi apresentada uma revisão dos parâmetros para um grupo específico (“CH=”) do modelo “GCVOL-OL-60” (PRATAS *et al.*, 2011). Os autores estimaram os novos parâmetros utilizando dados de biodiesel, o que limita as suas utilizações somente a uma classe de compostos, a qual não é de interesse neste trabalho.

3.1.3 Aplicações em líquidos iônicos

O conceito de contribuição de grupos também tem sido a fundamentação básica de inúmeros modelos capazes de estimar propriedades de interesse para os líquidos iônicos. Em uma série de quatro trabalhos, foi publicado o único modelo existente capaz de estimar as propriedades críticas de compostos dessa classe (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012; VALDERRAMA; ROBLES; SERENA, 2007; VALDERRAMA; ROJAS, 2009; VALDERRAMA; SANGA; LAZZÚS, 2008). A importância desse trabalho é potencializada pelo fato de ser impossível a determinação experimental dessas propriedades, uma vez que os líquidos iônicos degradam-se em condições severas de temperatura e de pressão. Esses mesmos autores publicaram um modelo de contribuição de grupos capaz de estimar a capacidade calorífica dessas substâncias (VALDERRAMA; TORO; ROJAS, 2011). Para essa mesma propriedade, podem ser encontrados na literatura outros métodos de mesma natureza e com boa exatidão (GARDAS; COUTINHO, 2008a; MÜLLER; ALBERT, 2014; SORIANO *et al.*, 2010).

Para a estimativa da viscosidade de líquidos iônicos, destacam-se dois modelos de contribuição de grupos (GARDAS; COUTINHO, 2008c; GHARAGHEIZI *et al.*, 2012). O primeiro modelo é baseado na equação original de Orrick e Erbar (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNEL, 2001), com a diferença que os parâmetros dessa equação são contabilizados por contribuição dos íons que constituem os líquidos iônicos. A aplicação da equação proposta requer o valor da massa específica dos compostos na presente condição de temperatura, o qual é calculado a partir de outro modelo proposto por esses autores (comentado em detalhes na subseção 3.1.3.2). O modelo mais recente apresenta um equacionamento simples e preditivo, o que é uma vantagem em comparação com o primeiro modelo. Adicionalmente, o modelo de Gharagheizi *et al* (2012) é capaz de estimar a viscosidade de líquidos iônicos baseados em uma maior variedade de cátions e de ânions, o que encoraja a sua utilização.

Dentre os métodos comumente utilizados para estimar a temperatura de fusão de líquidos iônicos, há dois que se baseiam no conceito de contribuição de grupos (GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012b; LAZZÚS, 2012a). Gharagheizi *et al* (2012) aproveitaram os mesmos grupos funcionais do modelo de viscosidade para estimar a temperatura de fusão dessa classe de compostos. Os autores comparam o modelo com aquele proposto por Lazzús (2012a) e justifica, com base na análise de uma série de critérios comparativos, por que o modelo por eles proposto deveria ser utilizado em detrimento do modelo de Lazzús (2012a). Outro modelo de mesma natureza capaz de estimar tal propriedade havia sido proposto em 2009 (HUO; XIA; ZHANG, 2009). No entanto, este modelo não é competitivo frente aos outros dois, dado o fato de sua aplicação ser restrita somente aos compostos contendo cátions do tipo “Imidazolium”.

Gharagheizi *et al* (2013) e Lazzús (2012b) propuseram dois modelos para a estimativa de outra propriedade dos líquidos iônicos: a temperatura de decomposição térmica (GHARAGHEIZI *et al.*, 2013; LAZZÚS, 2012c). Os autores aproveitaram os grupos funcionais que haviam sido propostos nos seus respectivos modelos para outras propriedades. Também neste trabalho, os autores do modelo mais recente apresentaram uma série de análises comparativas, apontando que o modelo de Lazzús (2012c) é inferior em todos os quesitos necessários para qualificar um modelo para estimativa de propriedades físicas. Ainda com enfoque em líquidos iônicos, os respectivos autores propuseram outros modelos de contribuição de grupos capazes de estimar outras propriedades de interesse: temperatura de transição vítrea (GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012c; LAZZÚS, 2012b) e tensão superficial (GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012a). Outros modelos de mesma natureza foram recentemente publicados para a estimativa de duas outras propriedades de interesse para esse tipo de compostos: condutividade térmica (WU; ZHAO; HE, 2013) e constante dielétrica (ZHOU *et al.*, 2014).

Nas subseções subsequentes, os modelos de contribuição de grupos capazes de estimar a massa específica de líquidos iônicos serão analisados de forma mais detalhada, de forma que, no final deste trabalho, eles possam ser comparados com o método aqui proposto.

3.1.3.1 Modelo de Ye e Shreeve

Ye e Shreeve (2007) propuseram um método capaz de estimar a massa específica de líquidos iônicos e sais à 298,15 K e pressão de 0,1 MPa (YE; SHREEVE, 2007). Os autores justificam que o interesse no valor da massa específica à essa temperatura específica está

relacionado à sua utilização em modelos para estimativa da energia de rede dos compostos salinos (JENKINS; GLASSER, 2002; JENKINS; TUDELA; GLASSER, 2002), a qual é contabilizada no cálculo das suas entalpias de formação que, por definição, é avaliada na referida temperatura. Utilizando a Equação (3), os autores estimaram a massa específica de alguns líquidos iônicos e sais:

$$\rho = \frac{MM}{NV} \quad (3)$$

Onde ρ , MM e V denotam a massa específica [kg/m³], a massa molar [kg/mol] e o volume [m³/mol] do composto; N é o número de Avogadro. O volume V é diretamente contabilizado a partir do somatório dos volumes dos íons, os quais foram calculados seguindo um procedimento sugerido na literatura (JENKINS *et al.*, 1999). Portanto, a aditividade considerada na determinação do volume fez com que os grupos funcionais determinados para desenhar os líquidos iônicos fossem os cátions e os ânions que os constituem.

Para a validação do método, os autores realizaram a estimativa de 59 dados de massa específica para diferentes líquidos iônicos, baseados em cátions do tipo “Imidazolium”, “Pyridinium”, “Pyrrolidinium”, “Ammonium” e “Phosphonium”. Embora os autores tenham reportados baixos valores de desvio relativo entre os dados experimentais e calculados (DR (%) – grandeza definida no Capítulo 5), o modelo é limitado, uma vez que só pode ser aplicado para compostos à temperatura ambiente ($RTILs$ – do inglês *Room Temperature Ionic Liquids*) e à pressão atmosférica.

3.1.3.2 Modelo de Gardas e Coutinho

No ano posterior, uma extensão do método de Ye e Shreeve (2007) foi proposta para a estimativa da massa específica dos líquidos iônicos em um amplo intervalo de temperatura (273,15 K – 393,15 K) e de pressão (0,1 – 100 MPa) (GARDAS; COUTINHO, 2008b). A estimativa da massa específica foi realizada utilizando a Equação (4) proposta pelos autores:

$$\rho = \frac{MW}{NV_0(a+bT+cP)} \quad (4)$$

Onde ρ , MW e V_0 denotam a massa específica [kg/m^3], a massa molar [kg/mol] e o volume [m^3/mol] do composto; N é o número de Avogadro. Similarmente ao método anteriormente comentado, o volume V_0 é contabilizado a partir do somatório dos volumes do cátion e do ânion, tendo sido esses valores obtidos da literatura (JENKINS *et al.*, 1999) ou calculados utilizando o procedimento sugerido nesse mesmo trabalho. Os três parâmetros a , b [K^{-1}], c [MPa^{-1}] não foram contabilizados por contribuição dos íons, tendo sido considerados universais para todos os líquidos iônicos.

Para o desenvolvimento e validação desse modelo, os autores coletaram uma base de 2321 dados, sendo 1886 dados para substâncias puras e 435 dados para misturas binárias contendo líquidos iônicos. Os compostos estudados por eles baseavam-se em 4 tipos de cátions (“Imidazolium”, “Pyridinium”, “Pyrrolidinium” e “Phosphonium”) e 7 diferentes ânions (os quais serão posteriormente apresentados na Tabela 5.9). Os valores obtidos de $DMRA$ (%) variaram de 0,45% à 1,49%, para compostos contendo os cátions do tipo “Imidazolium” e “Phosphonium”, respectivamente. Para as misturas estudadas, os valores de $DMRA$ (%) obtidos para os sistemas variaram entre 0,13% e 2,63%, indicando a acurácia do método para os compostos e as misturas estudadas.

3.1.3.3 Modelo de Jacquemin *et al*

Neste mesmo ano, outro modelo de mesma natureza foi proposto em uma série de dois trabalhos (JACQUEMIN *et al.*, 2008a, 2008b). No primeiro trabalho, eles publicaram um método capaz de estimar a massa específica a diferentes temperaturas a uma pressão de referência (P_{ref}). Foi utilizada uma influência quadrática da temperatura na massa específica, tal qual apresentado a seguir:

$$\rho(T, P_{ref}) = \sum_0^2 a_i T^i \quad (5)$$

Onde $\rho(T, P_{ref})$ denota a massa específica à temperatura T [K] e à pressão $P_{ref} = 0,1$ MPa. Os parâmetros “ a_i ” foram contabilizados pela contribuição dos cátions e dos ânions presentes no líquidos iônicos. No segundo trabalho, os autores incluíram a estimativa de massa específica a altas pressões por meio de uma equação modificada a partir daquela originalmente proposta por Tait (DYMOND; MALHOTRA, 1988b), tal qual apresentado a seguir:

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_{ref})}{1 - C \ln \left(\frac{B(T) + P}{B(T) + P_{ref}} \right)} \quad (6)$$

Uma influência quadrática da temperatura na compressibilidade foi considerada, conforme ilustrado na Equação (7):

$$B(T) = \sum_0^2 B_i T^i \quad (7)$$

Onde P denota a pressão em MPa; C é uma constante ajustada para cada líquido iônico e os parâmetros “ B_i ” devem ser contabilizados pela contribuição dos íons que constituem o composto.

Para o desenvolvimento do método, esses autores consideraram uma base de 5080 dados experimentais, à temperatura máxima de 423 K e pressão máxima de 207 MPa. Além das classes de cátions abordadas no modelo de Gardas e Coutinho (2008b), os autores consideraram os tipos “Ammonium” e “Piperidinium”. Os autores reportam um valor de 0,36% para o $DMRA$ (%), indicando que o modelo foi capaz de prever a massa específica dos líquidos iônicos estudados com confiança.

3.1.3.4 Modelo de Paduszyński e Domańska

Em 2012, um novo modelo capaz de estimar a massa específica de uma grande variedade de líquidos iônicos foi proposto (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012). Até então, os autores haviam utilizado a maior base de dados existentes na literatura, mais de 16800 dados (de 1028 diferentes compostos, englobando 15 diferentes classes de cátions e 118 diferentes ânions) nos respectivos intervalos de 253 - 473 K e 0,1 – 300 MPa para a temperatura e a pressão. Os autores desse modelo criticaram a escolha dos grupos funcionais dos autores cujos modelos foram previamente comentados, apontando que eles não obedecem à essência do conceito de contribuição de grupos, o que os levaram a denominá-los modelos de “contribuição de íons”. Diante disso, Paduszyński e Domańska (2012) propuseram um total de 177 grupos funcionais com base em uma diferente metodologia, a qual será abordada em detalhes na seção

5.1. O cálculo da massa específica por esse modelo provém das Equações (8) à (11). Inicialmente, é necessário calcular tal propriedade em uma condição de referência:

$$\rho(T_0, P_0) = \frac{MM}{V_m^0} = \frac{MM}{\sum_i n_i v_i^0} \quad (8)$$

Onde MM denota a massa molar do líquido iônico; T_0 e P_0 denotam a temperatura e a pressão de referência: 298,15 K e 0,1 MPa; o volume molar do composto (V_m^0) foi calculado somando-se os produtos entre o volume molar de cada grupo “ i ” à T_0 e P_0 (v_i^0) e a quantidade de ocorrências do grupo “ i ” na estrutura do composto estudado (n_i). A estimativa da massa específica na mesma pressão e a diferentes temperaturas foi realizada por meio da Equação (9):

$$\rho(T, P_0) = \frac{\rho(T_0, P_0)}{[1 + a_0(T - T_0)]} \quad (9)$$

Uma equação do tipo Tait foi utilizada para o cálculo da massas específicas à pressões superiores:

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_0)}{1 - C \ln[1 + (P - P_0)B(T)]} \quad (10)$$

O parâmetro $B(T)$ considera a influência da temperatura na compressibilidade, devendo ser calculado conforme a Equação (11):

$$B(T) = \frac{1}{b_0} [1 + b_1(T - T_0)] \quad (11)$$

Onde os parâmetros a_0 [K^{-1}], b_0 [MPa], b_1 [K^{-1}] e C foram considerados universais para todos os líquidos iônicos. Os resultados apresentados pelos autores ($DMRA$ (%) = 0,45) indicam que o modelo é de elevada confiabilidade.

CAPÍTULO 4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PROPOSTO

Para que um modelo a ser utilizado para estimar uma propriedade física qualquer seja considerado satisfatório, ele deve prover resultados exatos e consistentes, isto é, que não contrariem os comportamentos fisicamente esperados; deve requerer o mínimo de parâmetros de entrada e também deve ser simples, de forma que sua aplicação ou implementação em simuladores de processo seja facilitada. Na resolução de problemas práticos de Engenharia, nem sempre o modelo que produz os melhores resultados deve ser empregado, devendo ser utilizado aquele que apresente a melhor solução de compromisso entre confiabilidade e simplicidade. (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001)

Diante disso, foi proposta neste trabalho uma extensão do modelo “GCVOL-OL-60” (IHMELS; GMEHLING, 2003), de forma que as massas específicas de uma grande variedade de líquidos iônicos pudessem ser estimadas utilizando o conjunto de equações originalmente propostas por Elbro *et al* (1991). A escolha dessa equação deve-se à sua simplicidade e capacidade de produzir bons resultados dentro do seu intervalo de aplicação, como atestado por alguns autores (ELBRO; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991; FREITAS *et al.*, 2013; IHMELS; GMEHLING, 2003; MENG; JIA; WANG, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2012; PRATAS *et al.*, 2011; TSIBANOIANNIS; KALOSPIROS; TASSIOS, 1994). Essa extensão foi denominada “GCVOL-IL” (do inglês *Group Contribution Volume for Ionic Liquids*). Tal denominação refere-se à equação utilizada para estimar massas específicas de líquidos iônicos saturados à pressão atmosférica (0.1 MPa), assim como o modelo de origem. No total, 102 grupos funcionais foram adicionados aos 60 grupos revisados e propostos por Ihmels e Gmehling (2003). Deste total, 100 foram derivados de estruturas de líquidos iônicos, especificamente dos cátions e dos ânions presentes nos compostos do banco de dados desenvolvido. Os outros 2 grupos foram derivados das estruturas de compostos moleculares (não pertencentes à classe dos líquidos iônicos).

Foi empregada uma equação do tipo Tait para a estimativa de massa específica dos compostos a pressões superiores à atmosférica (até pressões de 300 MPa). A escolha dessa equação deveu-se à sua ampla aceitação na comunidade científica: a equação original, bem como equações modificadas a partir dela, foram anteriormente utilizadas na descrição do comportamento volumétrico de diferentes compostos moleculares à pressões elevadas: heptano/1-octeno/tolueno a pressões de até 400 MPa (DYMOND; MALHOTRA, 1988a); ciclohexano a pressões de até 100 MPa (TORÍN-OLLARVES *et al.*, 2014); amônia líquida a pressões de 1000 MPa (KUMAGAI; DATE; IWASAKI, 1976), óleos vegetais a pressões de

até 45 MPa (FREITAS *et al.*, 2013), ésteres/biodiesel a pressões de até 130 MPa (SCHEDEMANN *et al.*, 2013). Conforme anteriormente apresentado, essa equação foi aplicada nos modelos propostos por Jacquemin *et al* (2008a, 2008b) e Padaszyński e Domańska (2012).

4.1 Ferramentas Computacionais

As ferramentas computacionais desempenham papel importante tanto para estudantes como para profissionais dos diversos ramos da Engenharia. Utilizando-as, o estudante ou profissional de Engenharia Química pode realizar desde simples cálculos de propriedades termodinâmicas até simular e otimizar processos industriais complexos (NANNOOLAL, 2006). Especificamente para o desenvolvimento de modelos de contribuição de grupos, é extremamente importante desenvolver algumas ferramentas computacionais, as quais devem prestar-se às seguintes funções: armazenar os dados experimentais utilizados no projeto; manipular e verificar a confiabilidade desses dados; fragmentar os compostos nos grupos funcionais propostos; realizar os cálculos de forma otimizada e armazenar os resultados obtidos nas diversas estimativas realizadas durante o trabalho (NANNOOLAL, 2004, 2006).

Neste trabalho, foram desenvolvidas ferramentas computacionais capazes de realizar a maior parte das funções mencionadas. De todos esses procedimentos, somente um não pode ser realizado pelo aparato desenvolvido: fragmentar os compostos nos grupos funcionais propostos, tendo sido essa tarefa realizada mecanicamente. Outros autores (DO CARMO, 2014; MOLLER, 2007; NANNOOLAL, 2004, 2006) utilizaram estruturas computacionais similares à apresentada neste trabalho.

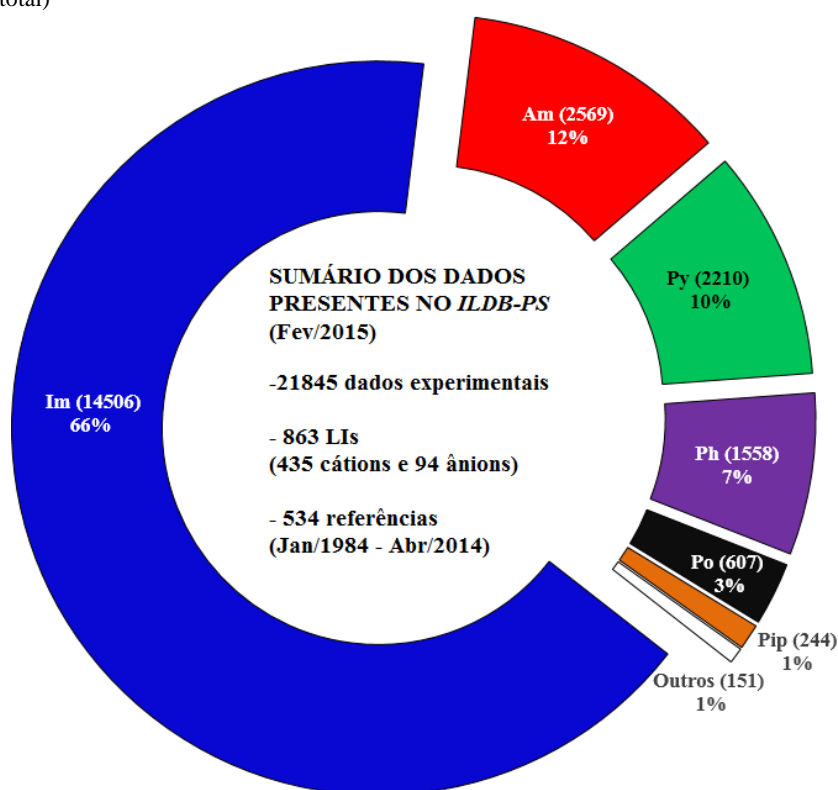
4.1.1 Manipulação de dados

Foi desenvolvido um banco de dados, denominado *ILDB* (do inglês *Ionic Liquids Databank*), para a manipulação do elevado número de líquidos iônicos e de dados de massa específica utilizados. Desenvolvido em MS-Access®, dada a facilidade de utilização e capacidade de integração deste software com o MS-Excel®, este banco de dados contém, além dos dados experimentais coletados, a fragmentação dos componentes estudados utilizando os grupos dos modelos “GCVOL-IL” e “GCVOL-OL-60”, os parâmetros estimados para cada grupo proposto e as referências bibliográficas das quais os dados foram obtidos. O banco de dados foi desenvolvido após exaustivas coletas de dados na literatura e contém dados experimentais de substâncias puras (*ILDB-PS*) e de misturas (*ILDB-Mix*). Atualmente, o *ILDB-*

PS contém dados de massa específica para 863 líquidos iônicos diferentes (incluindo espécies dicatiônicas e tricatiônicas) e um total de 21845 dados, retirados de 534 diferentes referências da literatura, englobando um amplo intervalo de temperatura (251,62 K – 473,15 K) e de pressão (0,1 MPa – 300 MPa). A Figura 4.1 apresenta um sumário do presente status de desenvolvimento do *ILDB-PS*.

Figura 4-1 – Presente status de desenvolvimento do *ILDB-PS*

(As siglas Im, Am, Py, Ph, Po e Pip denotam os compostos que contém os cátions dos tipos “Imidazolium”, “Ammonium”, “Pyridinium”, “Phosphonium”, “Pyrrolidinium” e “Piperidinium, respectivamente. Outros incluem os líquidos iônicos contendo os cátions do tipo “Pyrazolium”, “Azepanium”, “Morpholinium” “Quinolinium” e “Isoquinolinium” Os números entre parênteses indicam a quantidade de dados por cada classe de cátion, seguido do percentual a que esses dados correspondem do total)



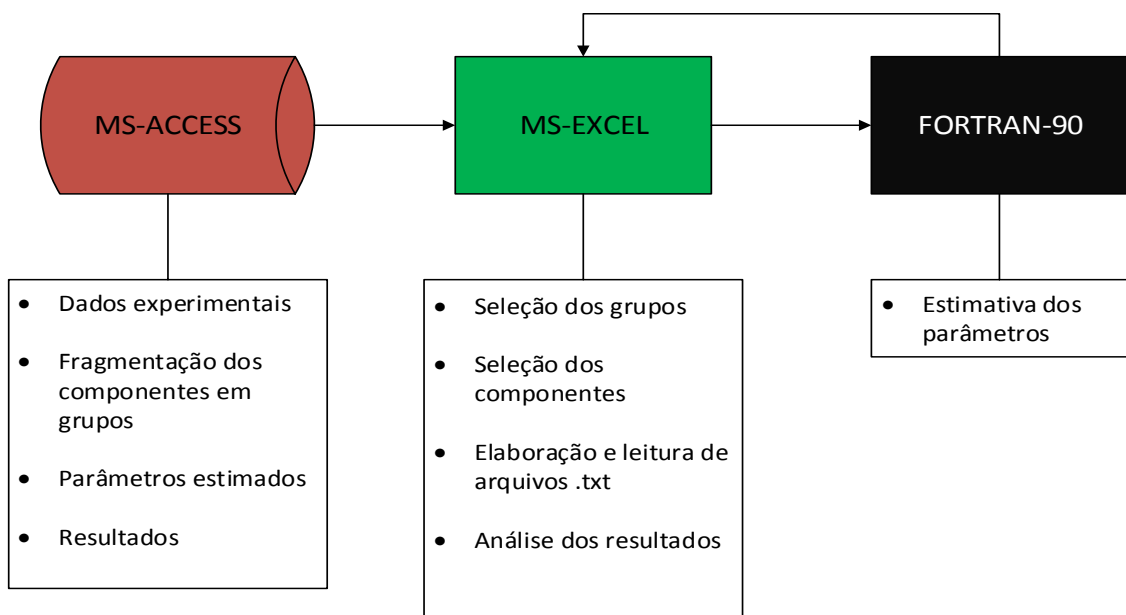
O *ILDB-Mix* está em fase inicial de desenvolvimento. Esta subdivisão do *ILDB* contém dados de massa específica para 15 diferentes misturas binárias contendo líquidos iônicos (à pressão atmosférica), o que totaliza 994 dados experimentais e temperaturas que variam entre 293,15 K e 358,15 K. À medida que novos dados forem reportados na literatura, estes serão adicionados ao *ILDB* para desenvolvimentos e melhorias futuras deste modelo.

4.1.2 Cálculos e análise dos resultados

Foi utilizado o MS-Excel como software *front end*. Dentre os motivos para a escolha deste software, destacam-se a sua fácil integração com o MS-Access (no qual está armazenado o *ILDB*) através da linguagem SQL (do inglês *Structured Query Language*) e a linguagem de programação VBA (do inglês *Visual Basic for Applications*) disponível nos softwares do pacote Office®. Através de sub-rotinas implementadas nesta linguagem, os dados experimentais a serem utilizados em cada procedimento de estimativa foram manipulados e analisados. Também foram desenvolvidas sub-rotinas em VBA para realizar cálculos não relacionados à estimativa de parâmetros, bem como para gerar arquivos de texto (.txt) a serem lidos por um código desenvolvido em FORTRAN-90.

O código desenvolvido em FORTRAN-90 foi utilizado para os procedimentos de estimativa dos parâmetros. A escolha dessa linguagem deve-se à variedade de bibliotecas numéricas nela disponíveis, à sua boa performance para cálculos, à sua fácil integração com o MS-Excel (através de arquivos de texto) e à sua consolidada aceitação entre engenheiros e cientistas. Os resultados gerados pelo código desenvolvido em Fortran foram armazenados em planilhas eletrônicas do MS-Excel através de sub-rotinas implementadas em VBA. A análise dos resultados também foi realizada no MS-Excel, dada a facilidade de implementação de gráficos e tabelas que este *software* disponibiliza. A Figura 4.2 ilustra a utilização das ferramentas computacionais desenvolvidas neste trabalho.

Figura 4-2 - A utilização das ferramentas computacionais no desenvolvimento do modelo



A Figura 4.3 ilustra uma das planilhas eletrônicas referentes à ferramenta computacional desenvolvida no MS-Excel.

Figura 4-3 - A ferramenta computacional desenvolvida no MS-Excel

O formulário “Group Choice” permite escolher os grupos cujos parâmetros devem ser estimados. Os elementos da caixa de combinação indicam qual o procedimento a ser efetuado. Na ilustração, está presente o resultado da estimativa de massa específica utilizando todos os dados experimentais. Aos 6 botões da ilustração (“escolher grupos”, “filtrar dados”, “gerar arquivo texto”, “calcular”, “ler resultados” e “analisar resultados”) foram atribuídas sub-rotinas para a realização de procedimentos específicos.

The screenshot shows the MS-Excel interface with the 'Group Choice' dialog box open. The dialog box has three tabs: 'Cations Groups', 'Anions Groups', and 'Molecular Groups'. The 'Molecular Groups' tab is active, showing a list of chemical groups with checkboxes next to them. The 'Selected Groups' list on the right is empty. Below the dialog box, there is a summary table of data and results.

SUMÁRIO DOS DADOS [EXP. OU PSEUDOEXP.]			
Nº DADOS	Nº COMP	TMIN [K]	TMAX [K]
21845	868	251.62	473.15

SUMÁRIO DOS RESULTADOS	
PROGRESSO (%)	AARD
100.000%	0.830%

Os resultados dos cálculos foram visualizados e analisados em outra planilha, ilustrada na Figura 4.4.

Figura 4-4 - Planilha eletrônica contendo os resultados.

Na ilustração, são apresentados os resultados da estimativa do grupo –CF2–, presente no três componentes (Perfluorohexano, Perfluoroheptano e Perfluorooctano) cujos dados experimentais foram estimados utilizando o novo parâmetro. A distribuição dos desvios relativos entre os dados experimentais e os calculados foi analisada graficamente, como ilustrado.

The screenshot shows the MS-Excel interface with the results of the calculation for the CF2 group. The results are displayed in a table with columns for ID, COMPONENTE, T(K), P (MPa), EXP (Kg/m³), CALC (Kg/m³), AD, and (%RD). A scatter plot titled 'Desvio Relativo' shows the distribution of relative deviations for the selected groups.

netros Estimados (GCVOL/GCVI)	
ID	GRUPO
161	CF2

RESULTADOS							
ID	COMPONENTE	T(K)	P (MPa)	EXP (Kg/m³)	CALC (Kg/m³)	AD	(%RD)
7	Perfluorohexane	278.15	0.1	1739.80000	1746.6516	-6.8516	0.3938%
7	Perfluorohexane	288.15	0.1	1712.70000	1719.7193	-7.0193	0.4098%
7	Perfluorohexane	298.15	0.1	1682.80000	1694.5661	-11.7661	0.6992%
7	Perfluorohexane	308.15	0.1	1651.90000	1671.0726	-19.1726	1.1606%
8	Perfluoroheptane	278.15	0.1	1769.30000	1779.0339	-9.7339	0.5502%
8	Perfluoroheptane	288.15	0.1	1751.00000	1750.9661	0.0339	0.0019%
8	Perfluoroheptane	298.15	0.1	1728.40000	1724.6373	3.7627	0.2177%
8	Perfluoroheptane	308.15	0.1	1700.80000	1699.9313	0.8687	0.0511%
8	Perfluoroheptane	318.15	0.1	1672.70000	1676.7428	-4.0428	0.2417%
11	Perfluoroheptane	328.15	0.1	1641.90000	1654.9770	-13.0770	0.7965%
8	Perfluoroheptane	333.15	0.1	1629.40000	1644.6005	-15.2005	0.9329%
9	Perfluorooctane	278.15	0.1	1810.00000	1804.8556	5.1444	0.2842%
9	Perfluorooctane	288.15	0.1	1786.70000	1775.8660	10.8340	0.6064%
9	Perfluorooctane	298.15	0.1	1760.60000	1748.5826	12.0174	0.6826%
9	Perfluorooctane	308.15	0.1	1735.00000	1722.8916	12.1084	0.6979%
9	Perfluorooctane	318.15	0.1	1708.60000	1698.6900	9.9100	0.5800%
9	Perfluorooctane	328.15	0.1	1681.60000	1675.8843	5.7157	0.3399%
9	Perfluorooctane	338.15	0.1	1654.40000	1654.3898	0.0102	0.0006%

AAD (Kg/m³)	ARD
1.4699	0.480%

Desvio Relativo

4.2 Equacionamento

A estimativa da massa específica dos líquidos iônicos à pressão atmosférica ($P_0 = 0,1$ MPa) foi realizada utilizando-se a Equação (12). É importante observar que essa equação considera uma influência linear da temperatura nos parâmetros de cada grupo, isto é, todos os parâmetros “ C_i ” da Equação (12) foram tomados como iguais a zero, diferentemente dos grupos propostos por Ihmels e Gmehling (2003).

$$\rho(T, P_0) = \frac{MW}{V} = \frac{MW}{\sum n_i (A_i + B_i T + C_i T^2)} \quad (12)$$

A estimativa da massa específica a pressões superiores foi realizada utilizando a seguinte equação do tipo Tait:

$$\rho(T, P) = \frac{\rho(T, P_0)}{1 - E \ln \left[\frac{(D + P)}{(D + P_0)} \right]} \quad (13)$$

O parâmetro D foi calculado conforme apresentado:

$$D = d_0 + d_1 T \quad (14)$$

Onde as unidades são MPa para os coeficientes d_0 e MPa/K para o coeficiente d_1 . O coeficiente E é adimensional. Esses coeficientes foram tomados como universais para todos os líquidos iônicos, não tendo sido, portanto, contabilizados por contribuições dos grupos. Conforme já comentado, ideias similares foram anteriormente aplicadas para computar a influência da pressão no comportamento volumétrico de compostos dessa classe (GARDAS; COUTINHO, 2008b; JACQUEMIN *et al.*, 2008a; PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012; VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009). A justificativa para essa ideia consiste no fato de a pressão influenciar praticamente da mesma forma o volume de diferentes líquidos iônicos, dado o fato da compressibilidade desses compostos ser muito baixa (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012). A influência da temperatura na compressibilidade dos compostos estudados foi computada

através do coeficiente D , tendo sido adotada uma função matemática linear, diferentemente das consideradas por outros autores (FREITAS *et al.*, 2013; SCHEDEMANN *et al.*, 2013). Finalmente, é importante notar que o termo $(D + P_0)$ assegura que, à pressão de referência, a massa específica calculada seja igual à predita modelo “GCVOL-IL”.

4.3 Determinação dos grupos funcionais

4.3.1 Derivados de moléculas de carga nula

Neste trabalho, utilizou-se a metodologia proposta por Wu e Sandler (2011a) para a determinação dos grupos funcionais. Esse procedimento consistiu em três etapas: otimizar as moléculas, isto é, tornar suas energias a menor possível, utilizando o pacote (conjunto modelo-base) Hartree-Fock 3-21G*; otimizar as moléculas utilizando o pacote Hartree-Fock 6-31G**; determinar a distribuição de carga eletrônica usando a análise de população de Mulliken (MULLIKEN; PARR, 1951). Wu e Sandler (2011a) ressaltaram que podem ser usados outros pacotes existentes da mecânica quântica para a cálculos de orbital molecular. No entanto, resultados obtidos em outros trabalhos apontam que a escolha de outros pacotes não altera significativamente o resultado final obtido (COX; WILLIAMS, 1981).

4.3.2 Derivados de moléculas de carga não nula

A proposição dos grupos derivados dos líquidos iônicos está de acordo, na medida do possível, com as restrições sugeridas por Wu e Sandler (2011a). A restrição de nulidade da carga é dificilmente obedecidas ao fracionar a estrutura de tais compostos em grupos funcionais, uma vez que em suas estruturas estão presentes dois (ou mais) polos carregados (positivos e negativos). Para o conhecimento do autor deste trabalho, os modelos de contribuição de grupos existentes para líquidos iônicos, seja para estimativa de propriedades termodinâmicas de substâncias puras ou de misturas, não obedecem tal restrição (GARDAS; COUTINHO, 2008a, 2008b, 2008c; GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012a, 2012b, 2012c; GHARAGHEIZI *et al.*, 2012, 2013; HECTOR; GMEHLING, 2014; HECTOR; UHLIG; GMEHLING, 2013; HUO; XIA; ZHANG, 2009; JACQUEMIN *et al.*, 2008a, 2008b; KATO; GMEHLING, 2005; LAZZÚS, 2012a, 2012b, 2012c; MÜLLER; ALBERT, 2014; NEBIG; GMEHLING, 2010; PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012, 2013, 2014; ROBLES; GRABER; AZNAR, 2009, 2010; SANTIAGO; AZNAR, 2011; SANTIAGO; SANTOS;

AZNAR, 2010; SATTARI *et al.*, 2014; VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2012; VALDERRAMA; ROBLES; SERENA, 2007; VALDERRAMA; ROJAS, 2009; VALDERRAMA; SANGA; LAZZÚS, 2008; VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009; WU; ZHAO; HE, 2013; YE; SHREEVE, 2007; ZHOU *et al.*, 2014).

A determinação desta classe de grupos funcionais foi realizada em duas etapas: inicialmente foram definidos os grupos derivados dos cátions; posteriormente, os derivados dos ânions. O procedimento utilizado para a determinação dos grupos foi análogo ao apresentado na seção anterior. Ressalta-se que aquela metodologia utiliza modelos e bases consolidadas para a otimização e cálculos de mecânica estatística para moléculas de carga nula. A metodologia adotada nesta etapa consiste em duas etapas: otimizar as moléculas utilizando o pacote Restricted Hartree-Fock 3-21G*; otimizar as moléculas utilizando o pacote B3LYP 6-31G++*; determinar a distribuição de carga eletrônica usando a análise de população de Mulliken. A proposição e análise da metodologia é discutida em detalhes em trabalhos existentes na literatura (DE SANTIAGO-AGUIAR, 2009; SANTIAGO; SANTOS; AZNAR, 2009).

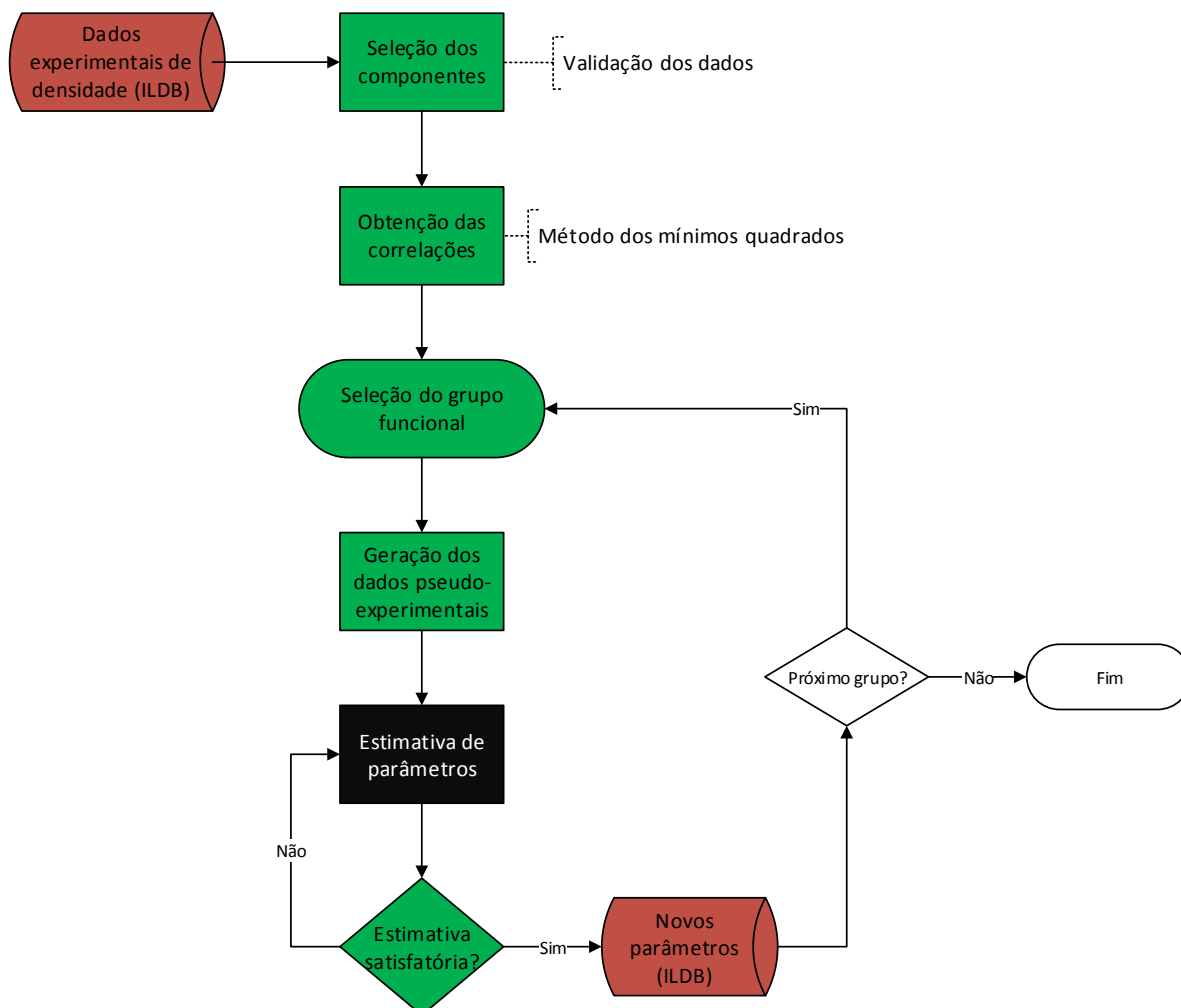
A aplicação de ambas as metodologias anteriormente descritas foi realizada utilizando-se dois *softwares* computacionais: GaussView[®] (para desenho das moléculas e interpretação gráfica dos resultados) e Gaussian03W[®] (para otimização das moléculas). É importante ressaltar que não foi intenção deste autor analisar, de forma profunda, as metodologias propostas, e sim utilizá-las, analisar os resultados proporcionados e, a partir deles, definir os grupos do método proposto.

4.4 Estimativa dos parâmetros funcionais dos grupos

O procedimento adotado para a estimativa dos parâmetros para cada grupo funcional do “GCVOL-IL” é apresentado na Figura 4.5.

Figura 4-5 - Procedimento de estimativa dos parâmetros do “GCVOL-IL”

(Os elementos pintados nas cores verde, vermelha e preta ilustram procedimentos realizados por sub-rotinas implementadas no MS-Excel, do MS-Access e do FORTRAN-90, respectivamente).



Em síntese, o procedimento adotado pode ser resumido em três etapas. A primeira etapa consistiu na geração de correlações de massa específica para todos os líquidos iônicos presentes no *ILDB*. Tais correlações foram geradas a partir dos dados experimentais dos compostos. Portanto, nessa etapa foram utilizados somente os compostos para os quais dados à várias temperaturas foram coletados. Antes de serem utilizados para gerar as correlações, os dados de um mesmo composto foram analisados graficamente. Foi observado, em alguns casos, que dados provenientes de diferentes autores apresentavam valores divergentes da massa específica para o mesmo líquido iônico nas mesmas condições de temperatura e de pressão. O Gráfico 4.1 ilustra um desses casos, em que diferentes autores (FREIRE *et al.*, 2011; VARMA;

RAMALINGAM; BANERJEE, 2011) reportaram dados com valores divergentes para o líquido iônico “1-etil-3-metilimidazolium acetato” ([emim][CH₃COO-]).

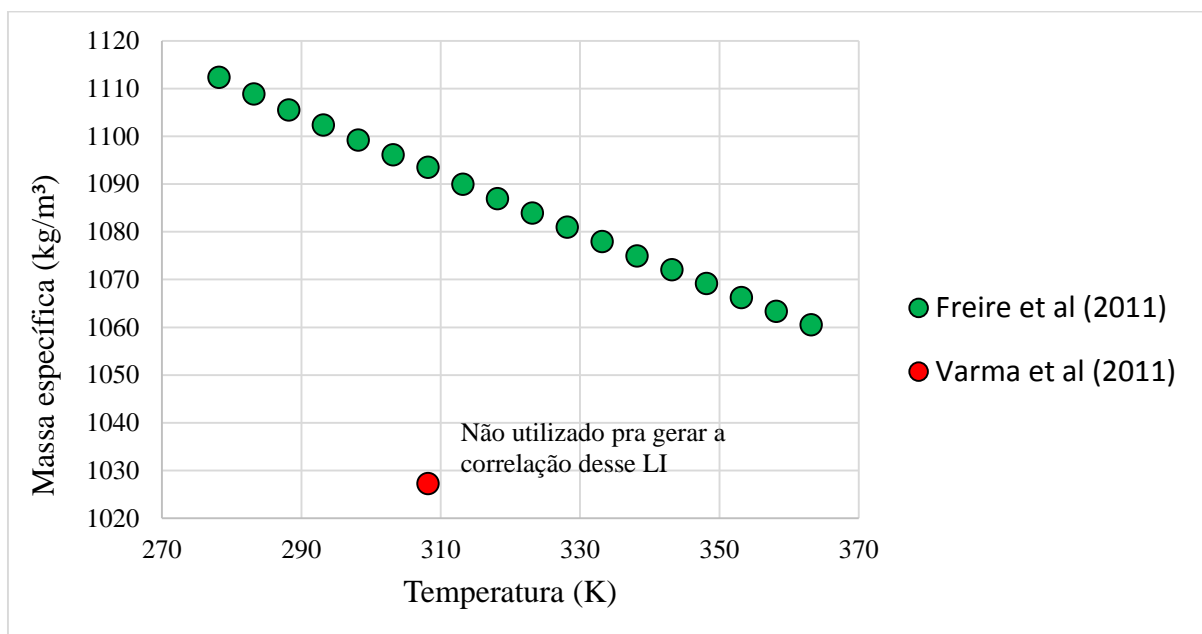


Gráfico 4-1 - Procedimento de validação dos dados para o líquido iônico [emim][CH₃COO-]

Esses dados “duvidosos” não foram utilizados na geração das correlações, tendo, sido, no entanto, posteriormente utilizados na estimativa de todos os dados no *ILDB*. Este procedimento de validação de dados foi anteriormente praticado por Ihmels e Gmehling (2003) no desenvolvimento do modelo “GCVOL-OL-60”. Um total de 384 correlações para diferentes líquidos iônicos foram obtidas utilizando 8699 dados de massa específica validados pelo procedimento descrito. Essas correlações foram obtidas por meio regressão linear utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ). A justificativa do método de regressão utilizado foi obtida por análises gráficas dos comportamentos volumétricos dos líquidos iônicos com variações de temperatura, a exemplo do ilustrado no Gráfico 4.1. As correlações geradas, bem como os dados experimentais validados são apresentados em detalhes no material suplementar a este trabalho.

A segunda etapa consistiu na geração de dados pseudo-experimentais a partir dos quais os parâmetros do grupo funcional escolhido foram estimados. Esses dados pseudo-experimentais foram gerados a partir das correlações de todos os líquidos iônicos que continham o referido grupo em sua estrutura, considerando-se um passo de temperatura igual a 5 K. A última etapa consistiu na utilização do método Simplex (NELDER; MEAD, 1965) para minimização da seguinte função objetivo “F”:

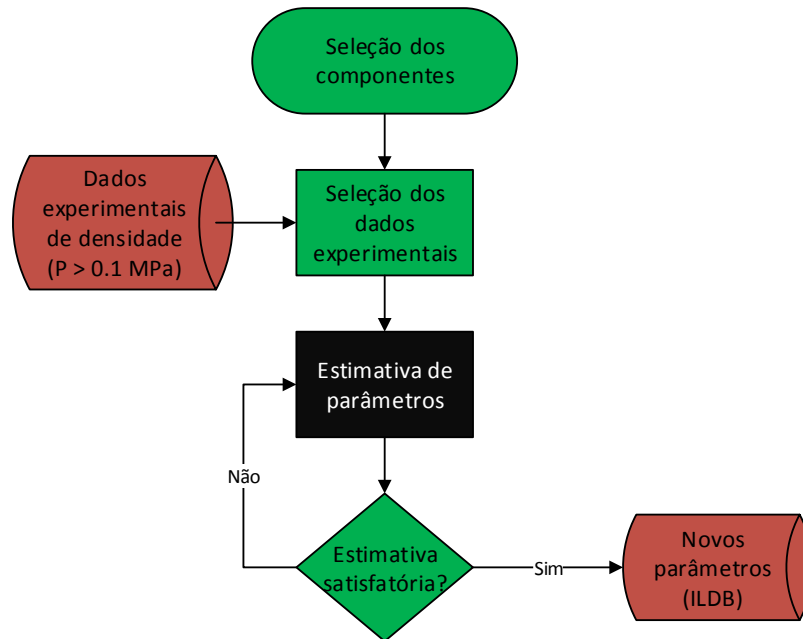
$$F = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\rho(T, P_0)^{p^{exp}} - \rho(T, P_0)^{calc}}{\rho(T, P_0)^{p^{exp}}} \right| \quad (15)$$

Onde o termo $\rho(T, P_0)^{calc}$ denota a massa específica calculada utilizando a Equação (12); o termo $\rho(T, P_0)^{p^{exp}}$ denota a massa específica pseudo-experimental. O somatório foi realizado utilizando o número total de dados pseudo-experimentais (N_p) considerados. A estimativa dos parâmetros de cada grupo foi feita, para a maioria dos grupos, de forma individual. Em alguns casos de moléculas contendo dois ou mais grupos propostos, foram realizadas estimativas simultâneas dos parâmetros. Após cada estimativa, foi estimada a massa específica dos líquidos iônicos contendo o referido grupo. Quando o valor estimado se aproximou do valor experimental, a estimativa foi considerada satisfatória e o um novo grupo funcional foi selecionado. Caso contrário, os referidos parâmetros foram novamente estimados. Inicialmente, foram estimados os parâmetros para os grupos funcionais derivados dos cátions. Posteriormente, os parâmetros para os grupos derivados dos ânions foram estimados. Finalmente, estimaram-se os parâmetros dos grupos derivados das moléculas neutras.

4.5 Estimativa dos parâmetros universais relacionados às altas pressões

O fluxograma da Figura 4.6 ilustra o procedimento aqui adotado para a estimativa dos parâmetros d_0 , d_1 e E , relacionados à Equação (13).

Figura 4-6 - Procedimento de estimativa dos parâmetros da equação de Tait utilizada (Os elementos pintados nas cores verde, vermelha e preta ilustram procedimentos realizados por sub-rotinas implementadas no MS-Excel, do MS-Access e do FORTRAN-90, respectivamente.)



Este procedimento foi realizado somente após concluída a estimativa dos parâmetros de todos os grupos funcionais do método “GCVOL-IL”. Inicialmente, foram deliberadamente selecionados 11 diferentes líquidos iônicos, todos baseados no cátion “Imidazolium”. Desses componentes, um conjunto aleatório de 2411 dados experimentais, obtidos até pressões de 200 MPa, foi utilizado na estimativa dos parâmetros em questão. Estas seleções aleatórias (dos componentes e dos dados) foram realizadas como forma de atestar a universalidade dos parâmetros obtidos, isto é, a possibilidade de sua utilização na estimativa de massa específica de líquidos iônicos pertencentes à outras classes não consideradas no procedimento de estimativa. É importante ressaltar que nesta etapa foram utilizados dados experimentais, e não pseudo-experimentais gerados por correlações.

Posteriormente, foi utilizado o método Simplex (NELDER; MEAD, 1965) para a minimização da seguinte função objetivo “F”:

$$F = \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{|\rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}}|}{\rho(T, P)^{\text{exp}}} \quad (16)$$

Onde o termo $\rho(T, P_0)^{calc}$ denota a massa específica calculada utilizando a Equação (13); o termo $\rho(T, P_0)^{exp}$ denota a massa específica experimental. O somatório foi realizado utilizando o número total de dados experimentais (N_e) considerados. Foram realizadas sucessivas estimativas dos parâmetros em questão até que a estimativa realizada fosse satisfatória.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Grupos funcionais propostos

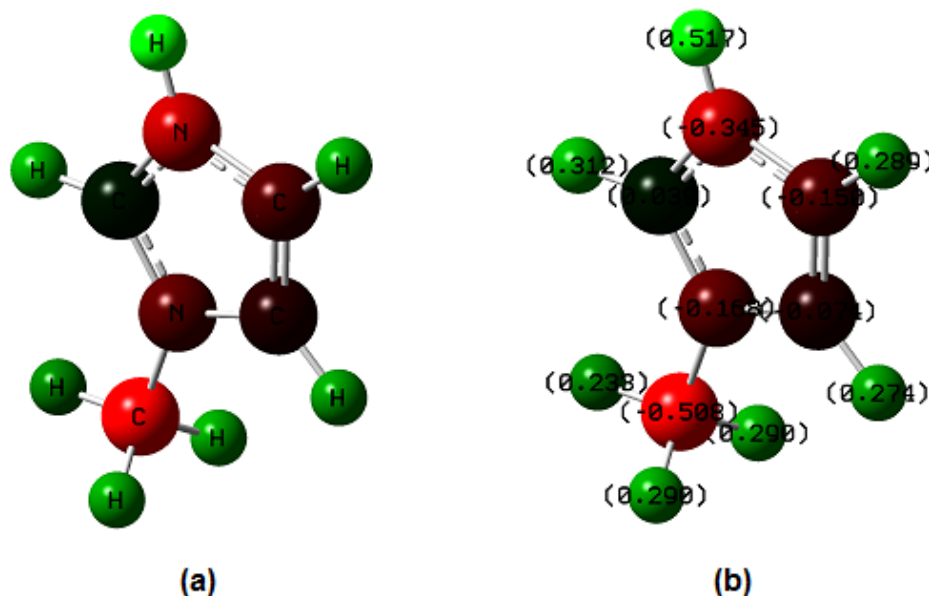
Neste trabalho, foram propostos 102 grupos funcionais para a descrição de variadas classes de líquidos iônicos presentes no *ILDB*. Deste total, 43 foram derivados a partir da cadeia dos cátions, 57 a partir da cadeia dos ânions e 2 a partir da estrutura de compostos moleculares. A definição desses grupos foi embasada em resultados obtidos da otimização de moléculas pelos procedimentos anteriormente descritos. Os grupos definidos, bem como as estruturas de cada, são apresentados em detalhe no Apêndice A.1. No Apêndice A.2, são apresentados exemplos de líquidos iônicos nos quais cada grupo aparece.

5.1.1 Derivados dos cátions

A ideia adotada para a determinação desses grupos consiste no fracionamento dos anéis presentes em todos os tipos de cátions em grupos menores. Os grupos derivados diretamente a partir dos anéis foram denominados grupos “catiônicos de primeiro nível”. Conforme apresentado no Apêndice A.1, somente os anéis característicos das classes de cátion “Quinolinium” e “Isoquinolinium” não foram fracionados por essa metodologia, dada a complexidade dos efeitos de ressonância ocorrentes nesses cátions.

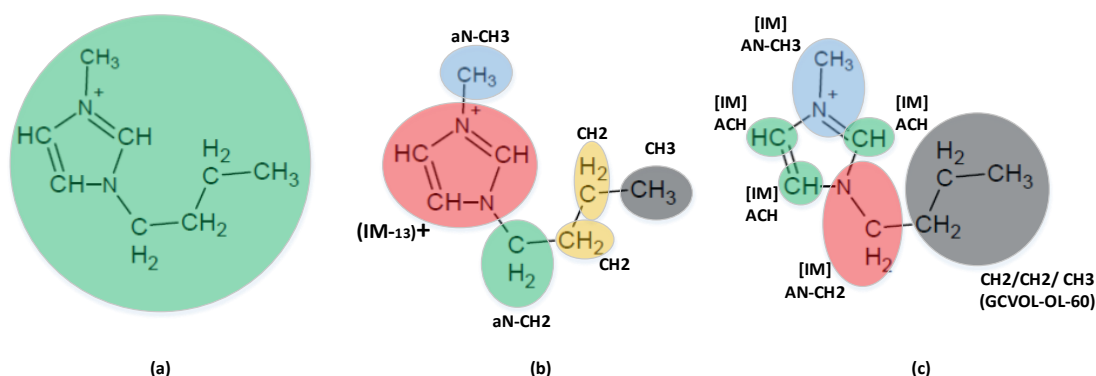
Nessa categoria de grupos, foram incluídos os grupos diretamente ligados aos anéis fortemente carregados. É importante notar que alguns desses grupos (a exemplo do CH_3^- , do $-\text{CH}_2^-$ e de vários outros) já tinham sido propostos no trabalho que originou o modelo aqui estendido. No entanto, Ihmels e Gmehling (2003) definiram esses grupos a partir de estruturas de compostos moleculares, nos quais as cargas dos grupos é próxima de zero. No caso de líquidos iônicos, esses grupos “repetidos” aparecem com carga líquida consideravelmente diferente de zero, conforme ilustrado na Figura 5.1.

Figura 5-1 - Cátion “1-metilimidazolium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas. Em destaque, as cargas do grupo CH₃⁻: C (-0,508); 2x H (+0,290); 1x H (+0,233). Total: +0,305



Grupos adicionais provenientes da cadeia dos cátions e diretamente ligados aos grupos “catiônicos de primeiro nível” foram denominados grupos “catiônicos de segundo nível”. Esses grupos possuem cargas menores, o que permitiu as suas descrições utilizando os grupos propostos por Ihmels e Gmehling. Desta forma, tornou-se possível aproveitar os 60 grupos do modelo “GCVOL-OL-60” para desenhar todos os grupos “catiônicos de segundo nível”. Esta ideia reduziu significativamente o número de grupos propostos neste trabalho, além de ter possibilitado a representação de uma grande diversidade de funções orgânicas presentes no cátions por meio da combinação dos grupos dos modelos “GCVOL-IL” e “GCVOL-OL-60”. A Figura 5.2 ilustra a ideia adotada neste e em outros trabalhos.

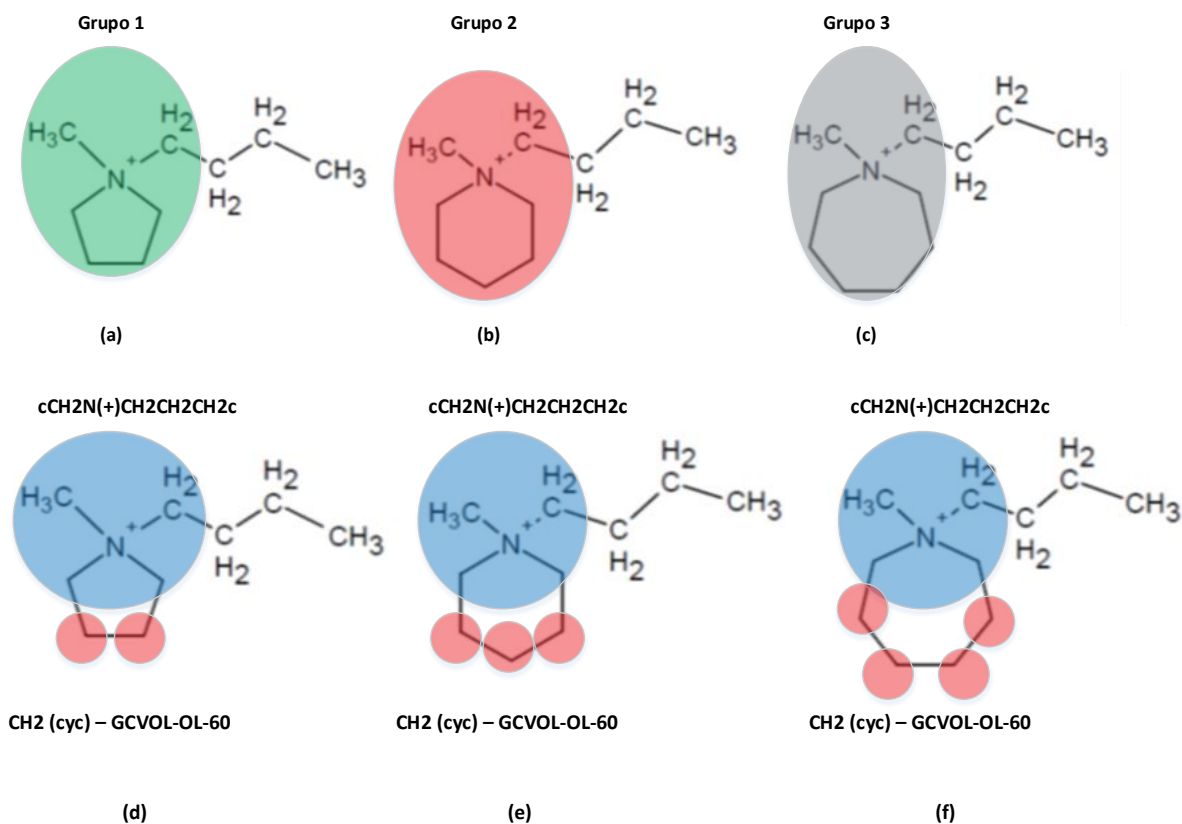
Figura 5-2 - Fragmentação do cátion “1-butil-3-metil imidazolium” em grupos. Metodologias de quatro diferentes trabalhos: (a) Gardas e Coutinho (2008b)/Jacquemin *et al* (2008a, 2008b); (b) Padaszyński e Domańska (2012); (c) deste trabalho



A determinação dos grupos funcionais derivados do cátion conforme a metodologia ilustrada na Figura 5.2 (a) torna os modelos limitados. Esses modelos não podem ser utilizados para a estimativa da massa específica de líquidos iônicos contendo cátions ou ânions não considerados no seu desenvolvimento. Em outras palavras, tais grupos estão restritos a desenhar líquidos iônicos que sejam formados por combinações de cátions e ânions considerados no procedimento de estimativa de parâmetros. A metodologia da Figura 5.2 (b) permite determinar grupos funcionais extrapoláveis, os quais podem ser utilizados para desenhar cátions ou ânions não considerados no desenvolvimento do modelo. No entanto, a estrutura dos anéis fica restrita somente aos “*cores*” estimados (no caso da figura, o (IM-13)⁺ é o “*core*” de Imidazolium proposto). A Figura 5.2 (c) ilustra a metodologia utilizada neste trabalho, que é a mais “flexível” (os grupos são mais facilmente extrapoláveis) dentre as ilustradas. É importante notar o bom embasamento teórico empregado na definição dos grupos pelas metodologias ilustradas nas Figuras 5.2 (b) e (c), uma vez que os grupos diretamente ligados aos anéis são diferenciados daqueles não diretamente ligados, conforme ilustrado na figura anterior. Como forma de exemplificar a limitação da primeira metodologia em comparação com as outras, supõe-se que fosse necessário prever a massa específica de um líquido iônico contendo o cátion “1-pentil-3-butil imidazolium” e que nenhum líquido iônico contendo este cátion fosse utilizado no desenvolvimento dos 4 modelos. A diferença entre esse cátion e aquele ilustrado na Figura 5.2 é de apenas um grupo alquila (“CH₂–”). De fato, somente os modelos referentes às Figuras 5.2 (b) e (c) seriam capazes de fornecer o valor desejado, uma vez que o grupo “CH₂–” foi proposto pelos autores.

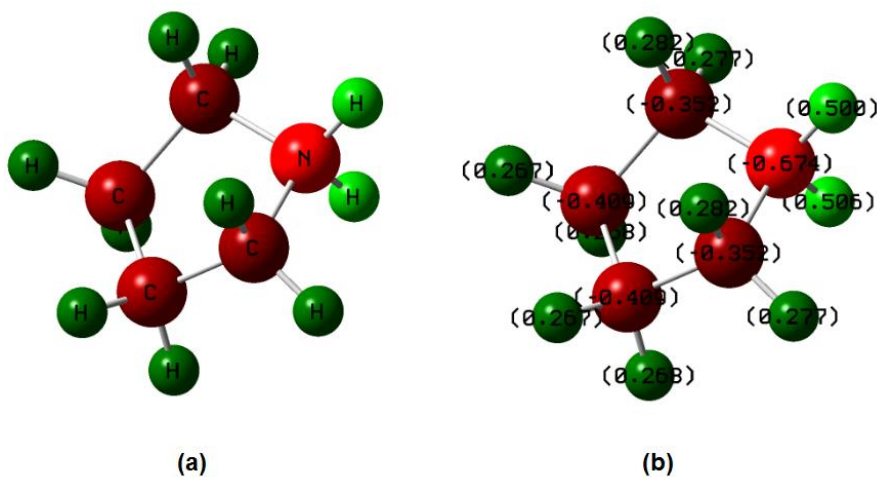
Embora a utilização das metodologias 5.2 (b) e 5.2 (c) requeira a mesma quantidade de grupos para descrever o cátion ilustrado, isto nem sempre ocorreu. Conforme ilustrado na Figura 5.3, o modelo “GCVOL-IL” desenha líquidos iônicos contendo cátions do tipo “Pyrrolidinium”, “Piperidinium” e “Azepanium” utilizando o mesmo grupo funcional. Segundo a metodologia das Figuras 5.3 (a), (b) e (c), três diferentes grupos funcionais são necessários, enquanto apenas dois grupos são necessários utilizando a metodologia aqui proposta.

Figura 5-3 - Cátions derivados do Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium: possíveis formas de fragmentá-los. Metodologia de dois diferentes trabalhos: (a), (b) e (c): Padaszyński e Domańska ; (d), (e) e (f): deste trabalho.



Essa ideia de “aproveitamento de grupos” foi justificada após os resultados das otimizações das estruturas desses três compostos. A proximidade nos valores da carga do grupo (“cCH₂NH₂(+)CH₂c”) nas três estruturas mostradas está de acordo com a condição de manutenção de carga do grupo, sugerida por Wu e Sandler para a definição de grupos funcionais. As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 ilustram as estruturas desses três tipos de cátions.

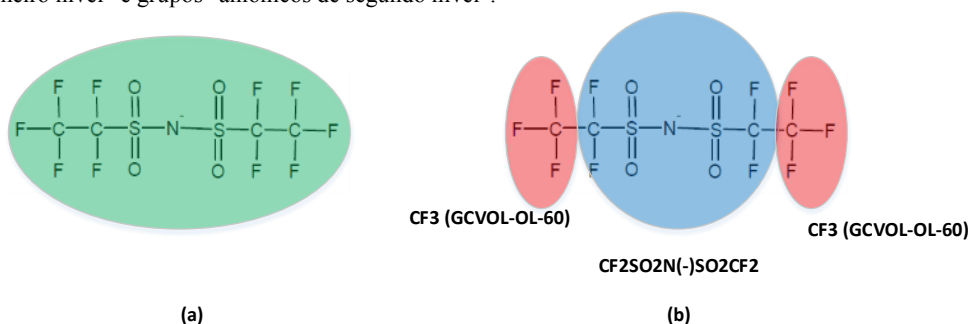
Figura 5-4 - Cátion “Pyrrolidinium” (a) Estrutura do composto; (b) Distribuição de cargas
Carga do grupo “cCH₂NH₂(+) CH₂c”: NH₂ (+0,332); 2x cCH₂ (2x +0,207) Total: +0,746



segundo nível também foram aproveitados do modelo “GCVOL-OL-60”, diminuindo a necessidade de definição de vários grupos funcionais para o desenho dos ânions. Ânions menores (a exemplo do $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Cl}]^-$) foram tomados como grupos “aniônicos de primeiro nível”, conforme ilustrado nas estruturas apresentadas no Apêndice A.1. A Figura 5.7 ilustra a ideia adotada neste e em outros trabalhos.

Figura 5-7 - Fragmentação do ânion “bis(pentafluoroetil sulfonil)imida” em grupos.

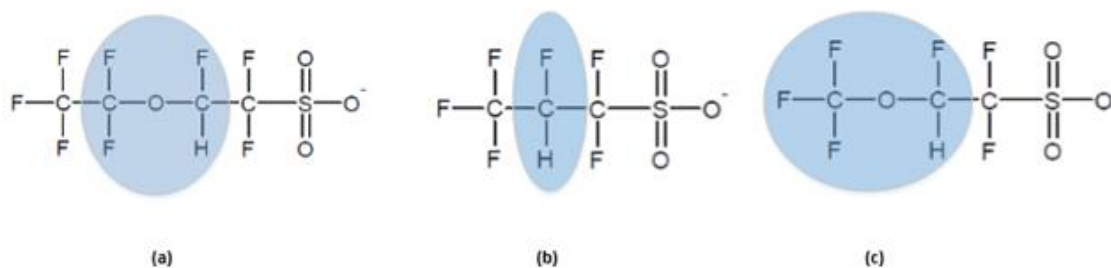
Metodologias de quatro diferentes trabalhos: (a) Gardas e Coutinho (2008b) / Jacquemin *et al* (2008a, 2008b); (b) Padiuszyński e Domańska (2012) / deste trabalho. Note que grupos destacados em azul e vermelho exemplificam os respectivos grupos “aniônicos de primeiro nível” e grupos “aniônicos de segundo nível”.



Novamente, percebe-se que a metodologia de definição dos grupos conforme sugere a Figura 5.7 (a) limita o modelo. Neste e na maioria dos outros casos, Padiuszyński e Domańska (2012) e o autor deste trabalho determinaram os mesmo grupos funcionais para descrição dos ânions.

Três grupos funcionais específicos ($-\text{CF}_2\text{OCHF}-$, $-\text{CHF}-$, $\text{CF}_3\text{OCHF}-$) foram derivados a partir da cadeia dos ânions ilustrados nas Figuras 5.8 (a), (b) e (c), respectivamente.

Figura 5-8 - Determinação dos grupos funcionais “pseudomoleculares”



Teoricamente, por serem grupos “aniônicos de segundo nível”, eles deveriam ter sido aproveitados do modelo “GCVOL-OL-60”. No entanto, Ihmels e Gmehling (2003) não propuseram tais grupos, os quais foram necessários para desenhar os ânions de alguns líquidos iônicos estudados. Idealmente, os parâmetros funcionais referentes a cada um desses grupos deveriam ter sido estimados utilizando dados de compostos moleculares, e não de líquidos iônicos. Foram realizadas buscas em diferentes fontes da literatura a fim de encontrar dados

experimentais de massa específica para compostos que contivessem tais grupos. Porém, estes dados não foram encontrados. Por essa razão, esses grupos foram denominados grupos “pseudomoleculares”. Diante disso, o autor deste trabalho recomenda a utilização desses grupos para descrever somente porções de cadeias relativas à estruturas de líquidos iônicos, não devendo os parâmetros estimados para esses grupos serem utilizados para prever a massa específica de compostos moleculares.

5.1.3 Derivados de moléculas de carga nula

Diferentemente dos grupos “pseudomoleculares” anteriormente comentados, dois grupos funcionais específicos ($-CF_2-$ e $AC-COOH$) foram determinados a partir de dados experimentais de compostos de carga nula e não pertencentes à classe dos líquidos iônicos. Por essa razão, esses grupos foram denominados grupos “moleculares” e podem ser utilizados para desenhar qualquer composto, líquido iônico (se ocorrerem como grupos “aniônicos ou catiônicos de segundo nível”) ou não, em que eles apareçam. Os dados utilizados para a estimativa desses parâmetros foram retirados da literatura. (HALLEWELL; VACEK; VINŠ, 2010; SUN; TEJA, 2004)

As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram os compostos a partir dos quais os grupos foram definidos:

Figura 5-9 - (a) Perfluorohexano; (b) Perfluoroheptano, (c) Perfluorooctano

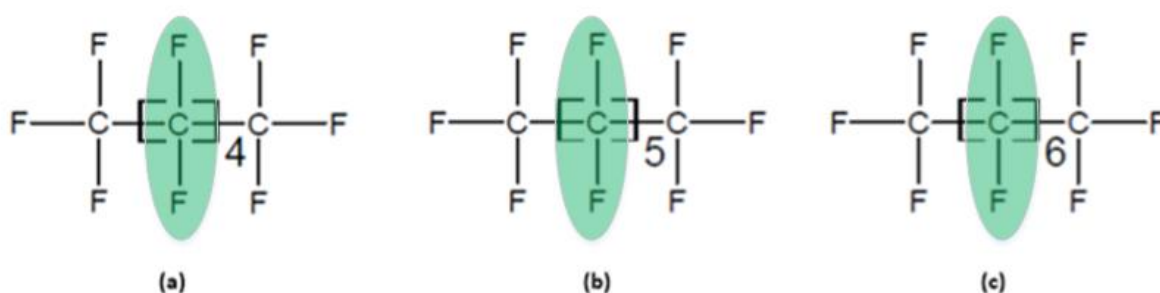
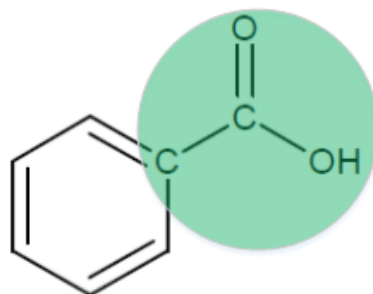


Figura 5-10 - Estrutura química do ácido benzóico



5.2 O teste do método proposto

Para construir um modelo confiável, os dados experimentais a serem utilizados em seu desenvolvimento devem ser divididos em dois conjuntos: o “conjunto de treinamento” e o “conjunto de teste”. O primeiro compreende os dados a serem utilizados no procedimento de estimativa dos parâmetros; o segundo compreende aqueles que não utilizados na estimativa dos parâmetros. Esta metodologia permite validar o modelo e foi anteriormente considerada em diversos trabalhos de contribuição de grupos (GARDAS; COUTINHO, 2008b; GHARAGHEIZI; ILANI-KASHKOULI; MOHAMMADI, 2012a, 2012b, 2012c; GHARAGHEIZI *et al.*, 2012, 2013; IHMELS; GMEHLING, 2003; PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2012; SATTARI *et al.*, 2014).

Jacquemin *et al* (2008a, 2008b) não consideraram esta divisão dos dados, tendo utilizado todos na estimativa dos parâmetros do seu modelo. Em outras palavras, os valores de desvios que os autores reportam foram obtidos das minimizações da função objetivo. Portanto, embora os autores apresentem bons resultados, pode-se afirmar que o método proposto não foi testado de fato. Gardas e Coutinho (2008b) utilizaram 800 dados (substâncias puras) no “conjunto de treinamento” e outros 1086 dados (substâncias puras) no “conjunto de teste”. Adicionalmente, esses autores validaram o modelo por meio da estimativa de 435 dados de massa específica de misturas binárias contendo alguns dos líquidos iônicos por eles estudados, o que confirma que o modelo foi testado. Padaszyński e Domańska (2012) também adotaram a metodologia de divisão dos dados. O “conjunto de treinamento” por eles utilizado conteve 13135 dados de massa específica, enquanto o “conjunto de teste” compreendeu 3695 dados. Esses autores também realizaram a estimativa de massa específica de misturas binárias contendo alguns dos compostos por eles estudados. Desta forma, pode-se afirmar que, embora o “conjunto de teste” contenha aproximadamente apenas 20% dos dados presentes em seu banco de dados, o modelo por proposto por Padaszyński e Domańska (2012) foi, de fato, validado.

O “conjunto de “treinamento” definido neste trabalho possui 11110 dados experimentais, os quais englobam aqueles utilizados para gerar as correlações a partir das quais os parâmetros do “GCVOL-IL” foram estimados (8699) e aqueles utilizados para estimar os parâmetros da equação de Tait (2411). Adotou-se como conjunto de “teste” todos os dados experimentais (21845) presentes no *ILDB*. Entretanto, nota-se que o “conjunto de teste propriamente dito” adotado conteve somente 10735 dados experimentais, uma vez que o restante já havia sido empregado na estimativa dos parâmetros. É importante salientar que a

utilização de um conjunto de “conjunto de teste” com maior quantidade de dados avalia o método proposto de forma mais representativa. Os dados experimentais pertencentes a cada grupo são apresentados em detalhes no material suplementar.

Algumas variáveis estatísticas foram empregadas para analisar os resultados da obtidos neste trabalho: desvio absoluto (DA), desvio relativo (DR), desvio relativo absoluto (DRA), desvio médio absoluto (DMA), desvio médio relativo absoluto ($DMRA$). Os três primeiros parâmetros foram utilizados para análises pontuais dos resultados; os dois últimos foram utilizados para análises globais das previsões. Esses parâmetros estatísticos foram expressados conforme apresentado nas Equações (17) à (21):

$$DA = \rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}} \quad (17)$$

$$DR(\%) = 100 \times \left(\frac{\rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}}}{\rho(T, P)^{\text{exp}}} \right) \quad (18)$$

$$DRA(\%) = 100 \times \left| \frac{\rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}}}{\rho(T, P)^{\text{exp}}} \right| \quad (19)$$

$$DMA = \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \left| \rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}} \right| \quad (20)$$

$$DMRA(\%) = 100 \times \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{\left| \rho(T, P)^{\text{exp}} - \rho(T, P)^{\text{calc}} \right|}{\rho(T, P)^{\text{exp}}} \quad (21)$$

Onde o termo $\rho(T, P)^{\text{calc}}$ denota a massa específica calculada o termo $\rho(T, P)^{\text{exp}}$ denota a massa específica experimental. O somatório é realizado utilizando o número total de dados experimentais (N_p).

5.2.1 Estimativa dos dados à pressão atmosférica

Os parâmetros do modelo “GCVOL-IL” estimados neste trabalho, bem como os parâmetros utilizados do modelo “GCVOL-OL-60”, são apresentados no Apêndice B. A Tabela 5.1 apresenta os valores de $DMRA$ (%) obtidos para cada diferente classe de líquidos

iônicos, isto é, para cada diferente tipo de cátion presente na estrutura dos compostos. O número de dados apresentado nessa tabela inclui todos os dados experimentais à pressão atmosférica coletados (incluindo os não utilizados para gerar a correlação de cada líquido iônico)

Tabela 5-1 - Sumário dos resultados obtidos (P = 0.1 MPa)

Tipo de cátion		Quantidades		<i>DMRA</i> (%)	<i>DRA</i> (%) máximo
Nome	Sigla	Líquidos iônicos	Dados experimentais		
Imidazolium	Im	414	6802	1,39	27,01
Ammonium	Am	159	2257	1,58	22,31
Pyridinium	Py	124	1297	1,61	22,05
Phosphonium	Ph	52	533	1,26	13,75
Pyrrolidinium	Po	54	403	1,22	14,97
Piperidinium	Pip	31	160	2,52	17,55
Morpholinium	Mo	17	65	1,31	10,77
Pyrazolium	Pz	3	45	0,45	1,20
Isoquinolinium	iQuin	3	27	0,42	1,27
Quinolinium	Quin	2	10	0,24	0,40
Azepanium	Az	4	4	1,93	2,33
Total		863	11603	1,45	

De posse dos baixos valores de *DMRA* (%) apresentados, conclui-se que o modelo “GCVOL-IL” é confiável e pode ser utilizado na estimativa de massa específica das classes de líquidos iônicos apresentadas na tabela anterior. Os menores valores de *DMRA* (%) foram obtidos para líquidos iônicos contendo os cátions do tipo “Quinolinium” (0,24%) e “Isoquinolinium” (0,42%). Para os cátions pertencentes às classes “Piperidinium” e “Azepanium”, foram obtidos os maiores valores de *DMRA* (%): 2,52% e 1,93%, respectivamente. Desta forma, conclui-se que a capacidade de estimativa obtida, por classe de líquido iônico, decresce conforme segue:

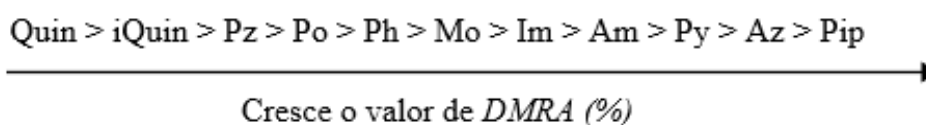


Figura 5-11 - Capacidade de representação obtida por classe de líquido iônico (P = 0,1 MPa)

É importante ressaltar tal ordem de confiabilidade não deve ser interpretada como um resultado imutável, uma vez que ela foi obtida somente para os dados presentes no banco de dados aqui utilizado. Por exemplo, em caso de uma hipotética expansão banco de dados, é possível que a confiabilidade do método para líquidos iônicos contendo cátions do tipo “Azepanium” (para os quais somente 4 dados foram estimados) seja superada por outras das classes representadas pelo modelo (para as quais mais dados foram estimados).

O Gráfico 5.1 ilustra a distribuição de desvios relativos obtidos nesta etapa de análise da performance do método proposto.

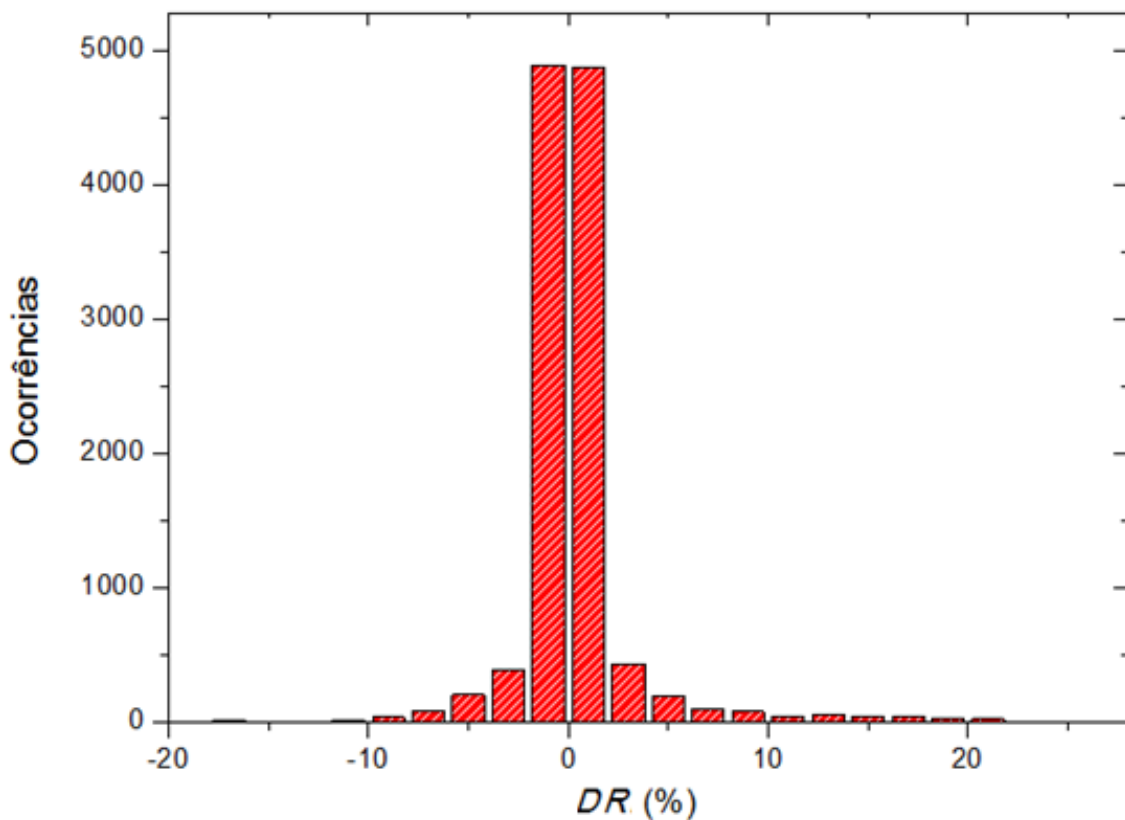


Gráfico 5-1 - Distribuição de DR (%) para os dados à $P = 0,1$ MPa

Do histograma anterior, percebe-se que a maioria dos valores de DR (%) obtidos estão compreendidas nas proximidades do valor central (0%), indicando uma boa performance do modelo à pressões atmosféricas. A distribuição obtida tende, de forma muito sutil, para o lado positivo do eixo x do gráfico apresentado, o que indica, conforme definido na Equação (18), que uma possível aplicação do modelo provavelmente subestimaria o valor da massa específica de um líquido iônico qualquer. Este fato merece atenção, uma vez que a aplicação do valor da massa específica em correlações para projeto de equipamentos poderia subestimar

valores de números adimensionais (a exemplo do Reynolds) e, uma vez que alguns parâmetros físicos importantes no projeto de equipamentos (a exemplo do fator de atrito e do coeficiente de transferência de calor convecção) são geralmente obtidos por correlações relacionadas a este número adimensional, isto poderia impactar de forma negativa na estimativa de seus valores. Portanto, se possível, recomenda-se uma análise do comportamento volumétrico gerado pelo modelo (a qual pode ser vista no banco de dados do material suplementar) para o líquido iônico específico a ser utilizado industrialmente. Embora esteja pouco perceptível no gráfico anterior, ocorreram, para alguns compostos, desvios relativos elevados (superiores a 10% e, em alguns casos, superiores a 20%), conforme melhor apresentado no Gráfico 5.2, o qual ilustra a distribuição acumulada dos valores de *DRA* (%), isto é, o percentual de dados estimados que estão compreendidos em faixas acumuladas de *DRA* (%).

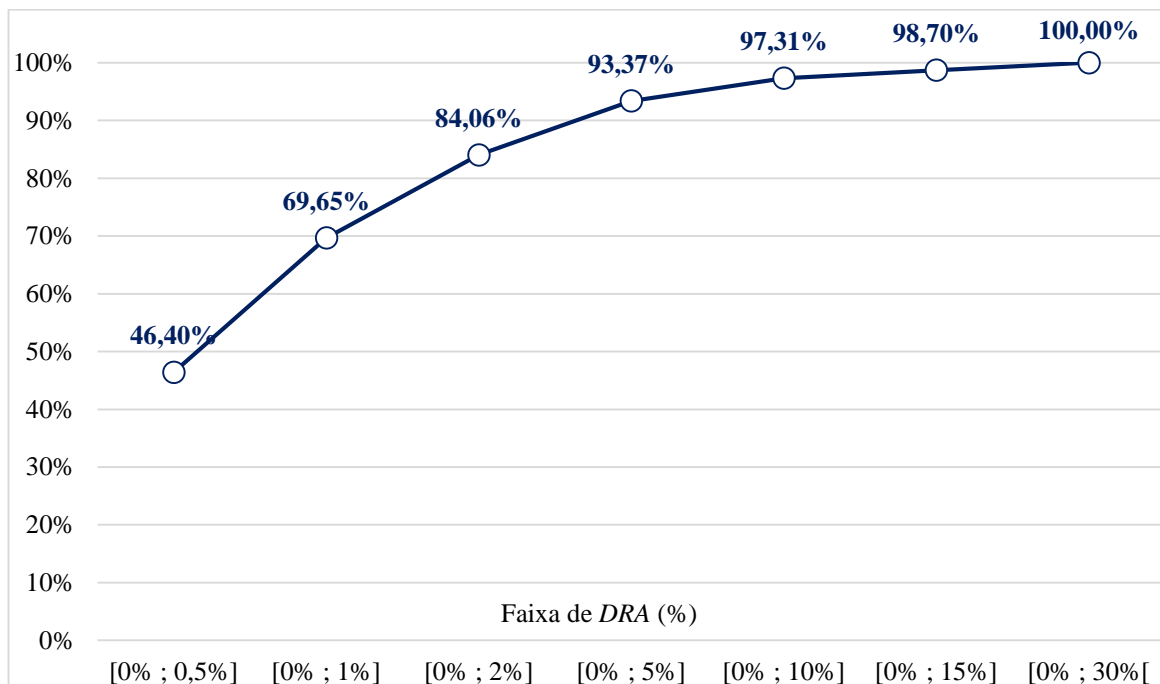


Gráfico 5-2 - Distribuição acumulada dos valores de *DRA* (%) à $P = 0,1$ MPa

De posse desse gráfico, nota-se que estes desvios ocorreram para uma minoria dentre todos os dados analisados. Somente 2,69% (312 de um total 11603), apresentaram valores de *DRA* (%) acima de 10% e 1,30% (151 de um total de 11603) apresentaram tais desvios superiores a 15%, o que ratifica a satisfatória estimativa obtida com o método proposto. Embora estes resultados tenham para uma minoria dos compostos estudados, suas causas foram analisadas cuidadosamente.

A maioria (256) dentre os dados para os quais foram obtidos valores de *DRA* (%) superiores a 10% incluem 11 diferentes líquidos iônicos contendo o ânion “metilsulfato”, sendo eles pertencentes às classes “Imidazolium”, “Pyridinium”, “Pyrrolidinium” e “Ammonium”. Foi realizada uma investigação para atestar a causa deste problema. Inicialmente, descartou-se a hipótese de falha experimental, dada à concordância de valores publicados por diferentes autores para esses compostos. Uma hipótese provável para explicar este problema seria a inconsistência dos parâmetros estimados para o ânion em questão. No entanto, verificou-se que 204 dados de outros compostos contendo este ânion foram estimados com exatidão abaixo de 10% e, em alguns casos (47 dados), abaixo de 5%, o que invalidou essa hipótese. Descartou-se também a hipótese de erros relacionados aos parâmetros referentes aos grupos derivados dos cátions, dados os baixos valores de *DMRA* (%) obtidos para uma grande variedade de compostos contendo os mesmos grupos, conforme sintetizado na Tabela 5.2. Foi observado que, para esses líquidos iônicos específicos, a estimativa realizada gradualmente piorou com o aumento da temperatura, como ilustrado no Gráficos 5.3 para o líquido iônico “1-metilpyridinium metilsulfato” ([C1(1)Py][MeSO₄]).

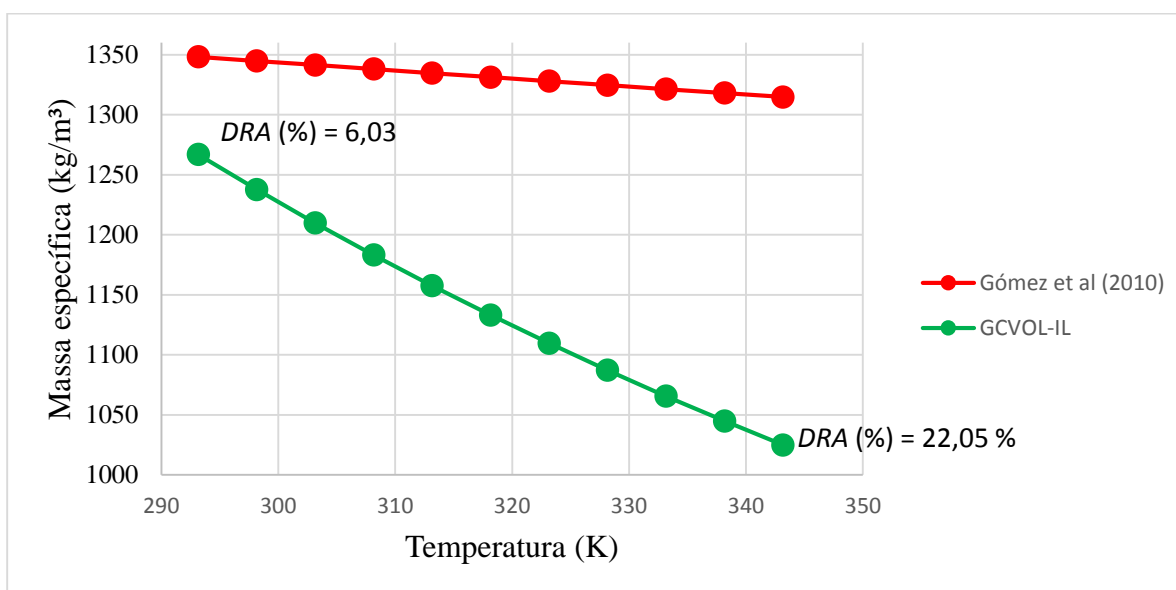


Gráfico 5-3 - Comportamento predito e experimental para o [C1(1)Py][MeSO₄]

Neste caso, conforme ilustrado no gráfico anterior, o valor de *DRA* (%) obtido à temperatura de 293,15 K (6,03%) foi consideravelmente inferior ao obtido à 343,15 K (22,05%). O comportamento predito pelo modelo “GCVOL-IL”, apesar de fisicamente consistente, foi consideravelmente divergente do observado experimentalmente (GÓMEZ *et al.*, 2010) neste e nos outros casos, sugerindo que a causa destes problemas é a limitação do

modelo para esses 11 líquidos iônicos específicos (apresentados no material suplementar deste trabalho).

Resultados similares foram obtidos para os líquidos iônicos contendo o ânion “sulfobenzoato” (ou “benzenosulfonato”). Também nestes casos foi descartada a hipótese de falhas experimentais, bem como problemas relacionados aos grupos presentes nos cátions ou nos ânions desses compostos, uma vez que, para outros líquidos iônicos, os parâmetros para os mesmos grupos produziram resultados satisfatórios. Para os líquidos iônicos problemáticos (isto é, que apresentaram altos desvios) contendo este ânion, verificou-se, diferentemente dos casos anteriormente apresentados, que o modelo produziu resultados mais satisfatórios à temperaturas maiores, conforme ilustrado no Gráfico 5.4 para o “3-(2-cianoetil)-1-hexilimidazolium sulfobenzoato” ([C2CN(3)C6(1)Im][BS]).

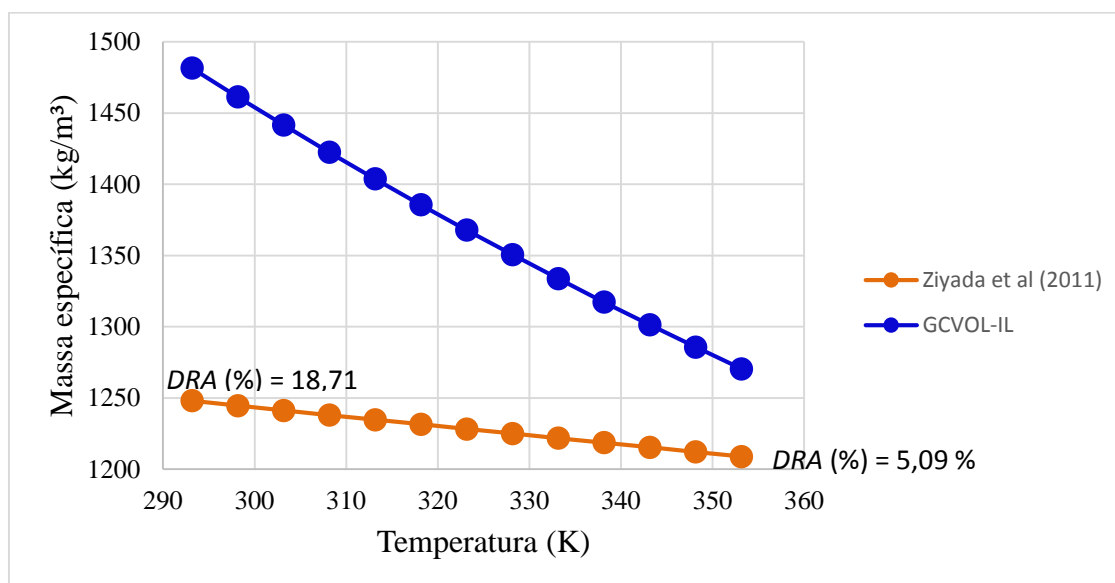
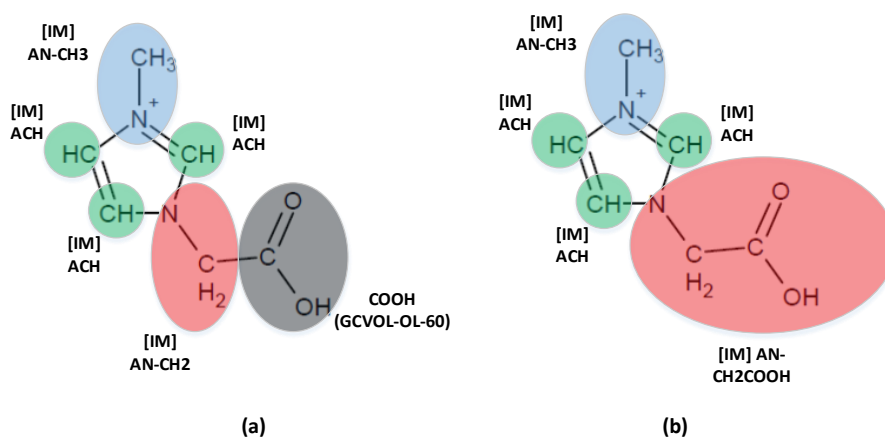


Gráfico 5-4 - Comportamento predito e experimental para o [C2CN(3)C6(1)Im][BS]
Em destaque, os valores de *DRA* (%) obtidos à 293,15 K e 353,15 K.

Verificou-se, também neste caso, que o comportamento estimado pelo modelo considerou uma maior influência da temperatura na massa específica, do observado experimentalmente (ZIYADA *et al.*, 2011). De forma análoga, somente pode-se concluir que os altos valores de desvio foram obtidos devido à limitação do modelo proposto para prever a massa específica dos específicos líquidos iônicos nas condições de temperatura estudadas.

Outros dos maiores valores de desvio foram obtidos para as predições realizadas para líquidos iônicos contendo o cátion “3-carboximetil-1-metilimidazolium”. Este cátion é ilustrado na Figura 5.11.

Figura 5-12 - Fragmentação do cátion “3-carboximetil-1-metilimidazolium” em grupos
(a) Metodologia atual (b) Possível nova metodologia



O grupo “carboximetil” ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) foi aproveitado do modelo “GCVOL-OL-60”. Os excelentes valores obtidos na estimativa de massa específica de ácidos carboxílicos descartam qualquer problema com os parâmetros reportados pelos autores desse modelo. A provável causa para estes altos desvios é a ocorrência de efeitos de proximidade entre os grupos definidos. Esses efeitos ocorrem quando dois ou mais grupos polares aparecem próximos na molécula. A solução para eliminar esses efeitos é a redefinição dos grupos funcionais em um grupo maior (KEHIAIAN, 1983). Neste caso, seria a inclusão o grupo “carboximetil” no conjunto dos grupos “catiônicos de primeiro nível” (Figura 5.11 (b)). No entanto, a escassez de dados de massa específica para líquidos iônicos contendo este grupo (há somente 2 dados no *ILDB*) não assegura que esta é, de fato, a solução a ser adotada.

Em alguns casos, os altos erros obtidos na estimativa foram atribuídos às falhas experimentais. Estas anomalias podem estar relacionadas a erros de medição, bem como à impureza dos líquidos iônicos adquiridos ou produzidos pelos autores. Para o líquido iônico “4-etilmorpholinium formato” ($[\text{C}2(4)\text{Mo}][\text{HCOO}-]$), por exemplo, dados experimentais, nas mesmas condições de temperatura e de pressão, foram reportados por 4 diferentes autores. Dentre os valores reportados, somente um diverge significativamente do restante, como apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5-2 - Valores de massa específica reportados para o [C2(4)Mo][HCOO-] a 298,15 K e 0.1 MPa

Referência	Massa específica (kg/m ³)		DRA (%)
	Experimental	Predita	
Kulkarni <i>et al</i> (Chem. Eur. J, 2007, v. 13, p. 8478)	1240,18	1106,66	10,77%
Jacquemin <i>et al</i> (J. Chem. Eng. Data, 2008, v.53, p. 716)	1101,98	1106,66	0,42%
Brigouleix <i>et al</i> (J. Phys. Chem. B, 2010, v. 114, p. 1757)	1062,00	1106,66	4,21%
Heintz <i>et al</i> (J. Solution Chem., 2005, v.34, p. 1135)	1097,78	1106,66	0,81%

Uma análise análoga é válida para o líquido iônico “1-metil-1-propilpyrrolidinium bis(trifluorometilsulfonil)imida” ([C1(1)C3(1)Po][NTf₂]). Neste caso, 5 autores reportaram dados para esse mesmo líquido nas mesmas condições de temperatura e de pressão. Somente um dos valores diverge do restante, conforme apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5-3 - Valores de massa específica reportados para o [C1(1)C3(1)Po][NTf₂] a 298,15 K e 0.1 MPa

Referência	Massa específica (kg/m ³)		DRA (%)
	Experimental	Predita	
Yim <i>et al</i> (Bull. Korean Chem. Soc., 2007, v. 28, p. 1567)	1270,00	1425,45	12,24
Jin <i>et al</i> (J. Phys. Chem. B., 2008, v. 112, p. 81)	1400,00	1425,45	1,82
Liu <i>et al</i> (Eletrochim. Acta, 2010, v. 55, p. 7145)	1450,00	1425,45	1,69
González <i>et al</i> (J. Chem. Thermodyn., 2014, v. 68, p. 109)	1427,86	1425,45	0,17
Rybcynska <i>et al</i> (J. Chem. Thermodyn., 2014, v. 71, p. 171)	1427,83	1425,45	0,17

Embora somente dois autores (FREDLAKE *et al.*, 2004; GARDAS *et al.*, 2007) tenham reportado dados para o líquido iônico “3-butil-1,2-dimetilimidazolium hexafluorofosfato” ([C4(3)C1(1,2) Im][PF₆]) e, portanto, não tendo sido confirmado, de fato, qual desses autores falhou na determinação do dado experimental, concluiu-se que os altos erros observados para este composto não estiveram relacionados à limitações do modelo “GCVOL-IL”. Isto por que os grupos utilizados para desenhar esse composto foram empregados em outros líquidos iônicos, para os quais obtiveram-se valores satisfatórios de DRA (%). Adicionalmente, o comportamento físico dos dados de Gardas *et al* (2007) foi satisfatoriamente predito pelo modelo aqui proposto, conforme ilustrado no Gráfico 5.5.

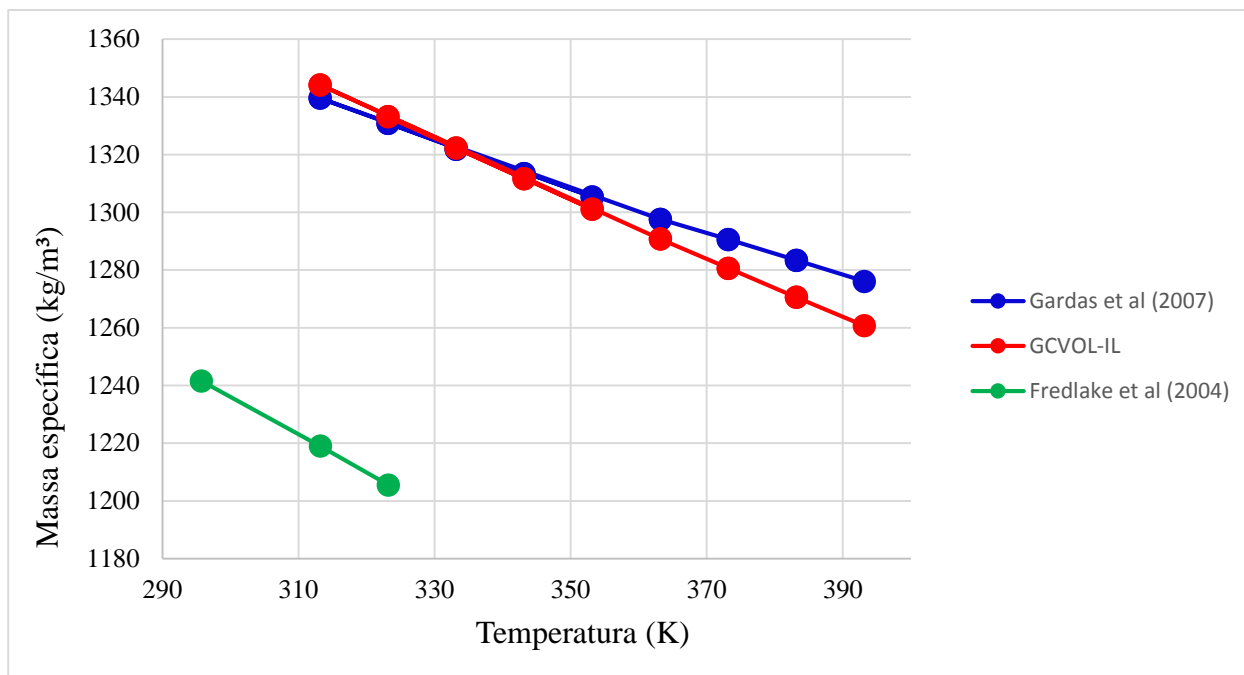


Gráfico 5-5 – Comportamento volumétrico do [C1(1,2)C4(3)im][PF₆]: experimental e predito (P = 0.1 MPa)

Finalmente, é importante ressaltar que a faixa de *DR* (%) obtida para o modelo “GCVOL-IL” foi superior àquela obtida por Ihmels e Gmehling (2003) com o modelo “GCVOL-OL-60”: [-19,66, 27,01] e [-15,15] para os dois respectivos modelos. No entanto, como somente uma minoria dentre os dados foi predita de forma não satisfatória, concluiu-se que o modelo “GCVOL-IL” é confiável para descrever a massa específica dos líquidos iônicos estudados (e de quaisquer outros que contenham os grupos propostos) à pressão atmosférica. Foram também estimados dados para líquidos iônicos policatiônicos (com mais de dois polos de carga). O sumário dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 5.4

Tabela 5-4 - Sumário dos resultados obtidos para líquidos iônicos policatiônicos

Parâmetro	Valor	
	Dicatiônicos	Tricatiônicos
Número de espécies com <i>DMRA</i> (%) < 5%	48	3
Número de espécies com <i>DMRA</i> (%) < 10%	3	10
Número de espécies com <i>DMRA</i> (%) > 10%	3	1
<i>DMRA</i> (%) total	2,65%	6,15%

Diante dos resultados apresentados, vê-se que o modelo representou melhor os líquidos iônicos dicatiônicos. No entanto, o valor de *DMRA* (%) para as espécies tricatiônicas também foi satisfatória, sugerindo também uma possível utilização do modelo para este tipo de líquidos iônicos e, mesmo, para líquidos iônicos com quatro ou mais centros de carga.

5.2.2 Estimativa dos dados à altas pressões

A Tabela 5.5 apresenta o sumário dos dados experimentais utilizados para estimar os parâmetros d_0 , d_1 e E relacionados à Equação (13).

Tabela 5-5 - Sumário dos dados utilizados na estimativa dos parâmetros da equação de Tait

Líquido iônico	Intervalo de pressão (MPa)	Quantidade de dados experimentais	DMRA (%)
[C4mim][BF ₄]	0,1 - 200	608	2,31
[C2mim][BF ₄]	0,1 - 30	96	2,01
[C4mim][C(CN) ₃]	0,1 - 30	96	0,65
[C2mim][NTf ₂]	0,1 - 40	188	0,94
[C1-C1[2]C4im] [NTf ₂]	0,1 - 10	126	0,75
[C8mim][BF ₄]	0,1 - 10	154	1,12
[C7mim][NTf ₂]	0,1 - 30	96	0,18
[C8mim][NTf ₂]	0,1 - 30	96	0,49
[C4mim][OTf]	0,1 - 10	154	0,14
[C6mim][PF ₆]	0,1 - 10	154	0,24
[C8mim][PF ₆]	0,1 - 10	154	0,45
[C8mim][OcSO ₄]	0,1 - 200	170	1,07
[C4mim][PF ₆]	0,1 - 200	227	0,71
[C4mim][NTf ₂]	0,1 - 40	46	0,55
[C2mim][EtSO ₄]	0,1 - 40	46	1,94
Total		2411	1,14

Os dados experimentais, bem como a nomenclatura dos compostos são apresentados em detalhes no material suplementar deste trabalho.

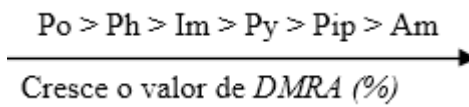
Os valores obtidos dos parâmetros foram $d_0 = 287,624$ MPa, $d_1 = -0,444$ MPa/K e $E = 0,0711$. A validação da metodologia empregada para altas pressões foi realizada por meio da estimativa de massa específica de todos os dados à $P > 0,1$ MPa. A Tabela 5.6 apresenta os valores de DMRA (%) obtidos para cada diferente tipo de cátion presente nos líquidos iônicos. O número de dados apresentado na tabela inclui aqueles utilizados e aqueles não utilizados para estimar os parâmetros d_0 , d_1 e E .

Tabela 5-6 - Sumário dos resultados obtidos ($P > 0,1$ MPa)

Tipo de cátion		Quantidades		Intervalo de pressão (Mpa)	<i>DMRA</i> (%)	<i>DRA</i> (%) máximo
Nome	Sigla	Líquidos iônicos	Dados experimentais			
Imidazolium	Im	32	7704	(0,11 - 300)	0,99	26,97
Ammonium	Am	3	312	(0,25 - 200)	1,83	7,33
Pyridinium	Py	8	913	(1 - 100)	1,27	7,83
Phosphonium	Ph	7	1025	(1 - 40)	0,47	1,20
Pyrrolidinium	Po	2	204	(1 - 40)	0,46	0,88
Piperidinium	Pip	1	84	(1 - 35)	1,42	1,77
Total	-	53	10242	-	0,98	

Conforme apresentado na tabela anterior, o método proposto para estimativa de massa específica a elevadas pressões também apresentou bons resultados. É interessante notar que os parâmetros relativos à equação de Tait foram estimados utilizando somente líquidos iônicos baseados no tipo de cátion “Imidazolium”. Os baixos valores de *DMRA* (%) apresentados na Tabela 5.6 ilustram que, de fato, esses parâmetros puderam ser considerados universais para os líquidos iônicos. Também deve ser mencionado que esses parâmetros foram estimados utilizando dados de massa específica à pressão máxima de 200 MPa. Conforme apresentado na tabela anterior, dados experimentais obtidos à pressões superiores (até 300 MPa) foram estimados nesta etapa. Isto leva à conclusão de que esses parâmetros podem ser extrapolados para pressões superiores às consideradas na Tabela 5.6. A análise dos valores de *DMRA* (%) permite concluir que a capacidade de representação do método proposto, por classe de líquido iônico, decresce conforme segue:

$$\text{Po} > \text{Ph} > \text{Im} > \text{Py} > \text{Pip} > \text{Am}$$



Cresce o valor de *DMRA* (%)

Figura 5-13 - Capacidade de representação obtida por classe de líquido iônico ($P > 0,1$ MPa)

Também neste caso, a confiabilidade obtida não deve ser interpretada como imutável, uma vez que os valores reportados foram obtidos para os dados presentes no *ILDB*. É possível que a ordem ilustrada anteriormente seja alterada em caso de uma possível expansão do banco de dados utilizado. O histograma apresentado a seguir ilustra a distribuição de desvios relativos obtidos na estimativa dos dados de massa específica à pressões superiores à atmosférica.

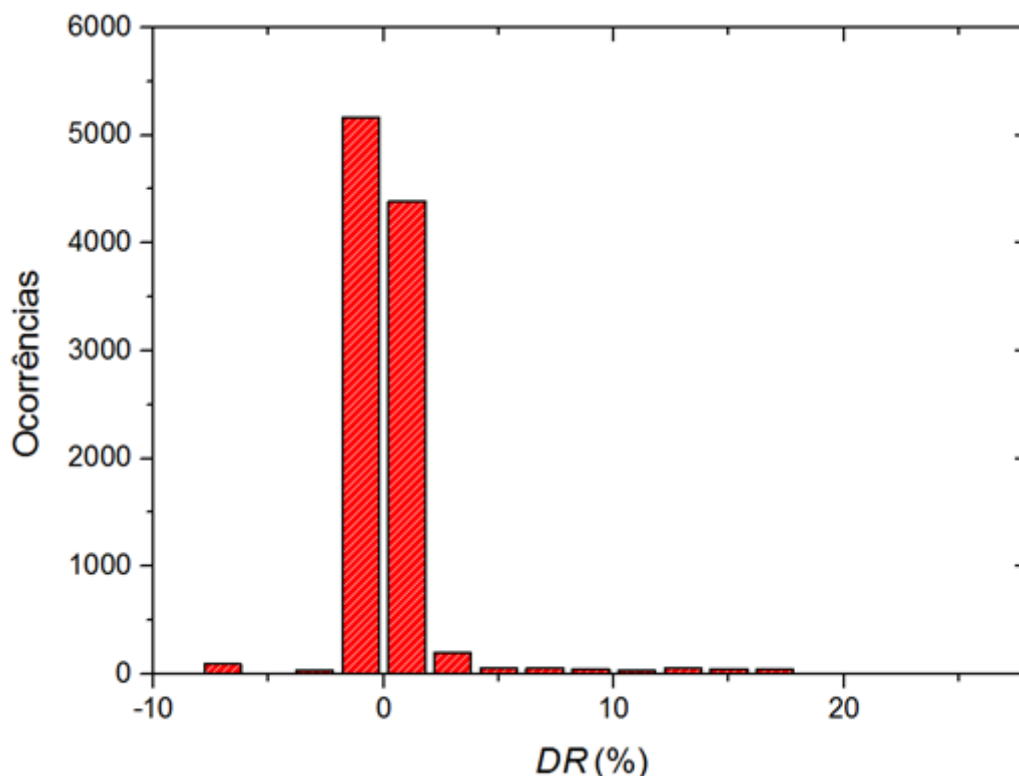


Gráfico 5-6 - Distribuição de DR (%) para os dados à $P > 0,1$ MPa

Do gráfico anterior, vê-se que a maioria dos valores de DR (%) obtidos estão compreendidas nas proximidades do valor central (0%), indicando a boa performance da equação utilizada. Neste caso, a distribuição obtida tende para o lado negativo do eixo x do gráfico apresentado, indicando que uma possível estimativa de massa específica a altas pressões superestimaria o valor da massa específica do composto. Diferentemente do que foi obtido em pressões atmosféricas, os números adimensionais não seriam subestimados e nenhum fator de risco relacionado a subestimativa de parâmetros físicos importantes seriam obtidos a altas pressões. Neste caso, os valores de DR (%) obtidos estão compreendidos numa faixa entre $[-7,83; 26,97]$, menor do que aquela obtida à pressão atmosférica: $[-19,66; 27,01]$. Para 203 dados experimentais (de um total de 10242) foram estimados com valor de DRA (%) superior a 10%. Esses elevados valores foram obtidos para três líquidos iônicos específicos: “1-etil-3-metilimidazolium metilsulfato” ([emim][MeSO₄]), “1,3-dimetilimidazolium metilsulfato” ([C1(1)mim][MeSO₄]) e “1-butil-3-metilimidazolium metilsulfato” ([C4(1)mim][MeSO₄]). Uma vez que as massas específicas à pressão atmosférica desses três líquidos iônicos também apresentaram problemas de estimativa, concluiu-se que tais resultados não satisfatórios não estiveram relacionados aos parâmetros da Equação de Tait, e sim à limitação do modelo “GCVOL-IL” de representar esses líquidos iônicos específicos. É importante ressaltar que este

resultado está de acordo com o fato da compressibilidade dos líquidos iônicos serem muito limitadas, isto é, as massas específicas não variam significativamente, mesmo com grandes variações de pressão.

Os Gráficos 5.7 (a) e (b) ilustram a estimativa de massa específica para dois líquidos iônicos extensivamente estudados, isto é, para os quais uma vasta quantidade de dados experimentais foi coletada: o “1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborato” ([bmim][BF₄]) e o “1-butil-3-metilpyridinium dicianamida” ([C1(3)C4(1)Py][DCA]). Conforme ilustrado, a metodologia empregada permite estimar com eficiência o comportamento volumétrico desses compostos. De fato, os valores de *DMRA* (%) obtidos para os dois respectivos líquidos iônicos foram de 0,24% e 0,49%.

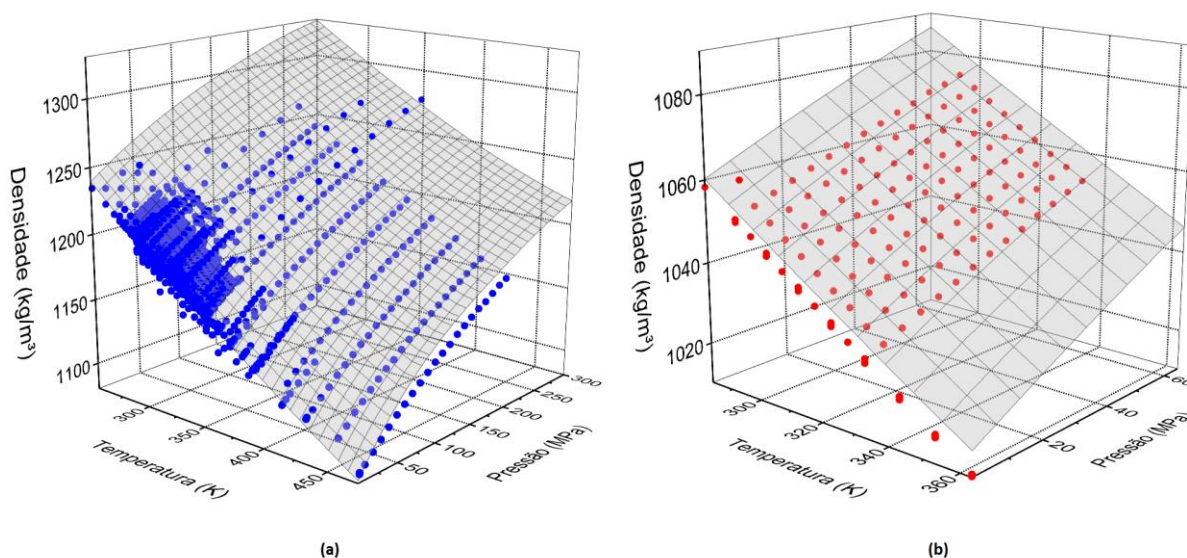


Gráfico 5-7 - Dados experimentais (pontos) e superfícies (T, P, ρ) calculadas.
(a) [bmim][BF₄]; b) [C1(3)C4(1)Py][DCA]

5.2.3 Estimativa dos dados de misturas

Foram também estimados dados de massa específica (à pressão atmosférica) para misturas binárias envolvendo líquidos iônicos. As misturas estudadas contêm somente líquidos iônicos quimicamente similares, os quais possuem cátions ou ânions em comum. Desta forma, assumiu-se que as misturas estudadas apresentaram comportamento próximo da idealidade (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999). Portanto, o volume em excesso (V^E) desses sistemas foi considerado nulo, tendo sido o cálculo da massa específica efetuado por meio da Equação (22).

$$\rho_{mist} = \frac{x_1 MM_1 + x_2 MM_2}{\left(\frac{x_1 MM_1}{\rho_1}\right) + \left(\frac{x_2 MM_2}{\rho_2}\right)} \quad (22)$$

Onde o termo ρ_{mist} denota a massa específica da mistura; x_1 , x_2 , MM_1 e MM_2 denotam as frações molares e massas molares dos componentes da mistura; ρ_1 e ρ_2 denotam a massas específicas calculadas para cada componente pelo método “GCVOL-IL”. A Tabela 5.7 sumariza os resultados obtidos para as misturas estudadas. Os dados experimentais foram extraídos de quatro diferentes referências da literatura (CANONGIA LOPES *et al.*, 2005; KATO; GMEHLING, 2005; NAVIA; TRONCOSO; ROMANÍ, 2007; SONG; CHEN, 2014) e são apresentados em detalhe no material suplementar deste trabalho.

Tabela 5-7 - Sumário dos cálculos para misturas (P = 0,1 MPa)

Misturas		Intervalo de Temperatura (K)	Quantidade de dados experimentais	DMRA (%)	DRA (%) máximo
Componente 1	Componente 2				
Contendo cátion em comum					
[C4mim][BF4]	[C4mim][MeSO4]	298,15 - 308,15	144	3,51	8,77
[C4mim][PF6]	[C4mim][BF4]	298,15 - 333,15	144	0,23	4,26
[C4mim][PF6]	[C4mim][NTF2]	298,15 - 333,15	10	0,24	0,47
[C4mim][BF4]	[C4mim][NTF2]	303,15-333,15	16	0,24	0,38
Contendo ânion em comum					
[C6mim][BF4]	[C2mim][BF4]	293,15 - 343,15	256	0,29	0,76
[C6mim][BF4]	[C4mim][BF4]	298,15 - 308,15	108	0,35	0,61
[C2mim][NTf2]	[C10mim][NTf2]	298,15 - 333,15	14	1,85	3,35
[C4mim][NTF2]	[C10mim][NTf2]	298,15 - 333,15	8	2,12	3,38
[C6mim][NTF2]	[C10mim][NTf2]	298,15 - 333,15	14	1,84	3,57
[C8mim][NTF2]	[C10mim][NTf2]	298,15 - 333,15	6	2,65	4,26
[C4mim][NTF2]	[C8mim][NTF2]	298,15 - 333,15	8	0,66	1,28
[C2mim][NTf2]	[C8mim][NTF2]	298,15 - 333,15	10	0,72	1,39
[C2mim][NTf2]	[C4mim][NTF2]	293,15 - 358,15	14	0,97	1,03
[C2mim][BF4]	[C3mim][BF4]	293,15 - 343,15	121	0,28	0,49
[C3mim][BF4]	[C6mim][BF4]	293,15 - 343,15	121	0,28	0,76
Total			994	0,84	

Os dados experimentais, bem como a nomenclatura dos compostos são apresentados em detalhes no material suplementar deste trabalho.

Dos resultados apresentados na Tabela anterior, conclui-se que o modelo “GCVOL-IL” pode ser aplicado com elevada confiança para a estimativa de massa específica de misturas binárias cujo comportamento seja próximo daquele de uma solução ideal. O maior valor de *DMRA* (%) foi obtido para a mistura binária “[C4mim][BF₄] + [C4mim][MeSO₄]”. Este valor (3,51%) certamente foi ocasionado pelo fato de o modelo “GCVOL-IL” não ter representado de forma satisfatória compostos contendo cátions do tipo “Imidazolium” em combinação com o ânion “metilsulfato”, conforme discutido em seções anteriores. Os Gráficos 5.8 (a) e (b) ilustram as estimativas realizadas para as duas misturas com maior quantidade de dados experimentais, uma contendo líquidos iônicos com o ânion em comum, e a outra com compostos que contêm o mesmo cátion.

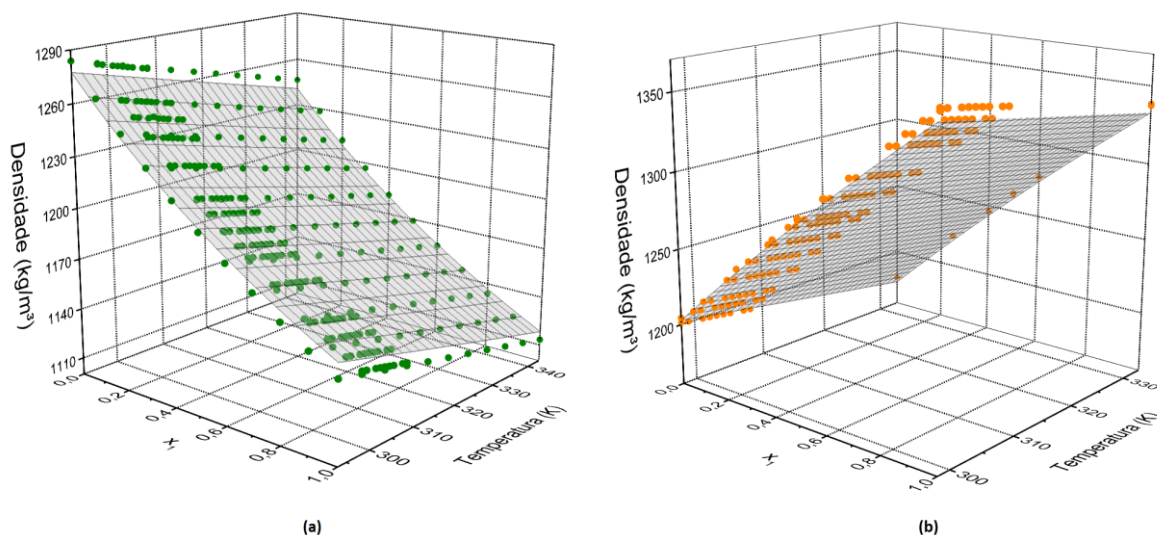


Gráfico 5-8 - Dados experimentais (pontos) e superfícies (x, T, ρ) calculadas
(a) [C6mim][BF₄] + [C2mim][BF₄]; (b) [C4mim][PF₆] + [C4mim][BF₄]

Os resultados obtidos nesta etapa encorajam a utilização do método proposto para misturas contendo dois ou mais líquidos iônicos (desde que possam ser desenhados pelos grupos propostos) que, quando misturados, apresentam comportamento próximo do ideal. É interessante ressaltar que o comportamento de misturas envolvendo líquidos iônicos e compostos orgânicos moleculares também pode ser predito utilizando o modelo “GCVOL-IL” em combinação com o modelo “GCVOL-OL-60”, uma vez que os grupos do último modelo podem ser utilizados para desenhar uma grande quantidade de compostos contendo variadas funções orgânicas. No entanto, deve-se analisar se, para esses casos, a consideração da solução ideal pode ser aplicável. Caso não seja, deve-se conhecer o volume em excesso das misturas para obter o resultado desejado. A não consideração dessa propriedade em excesso certamente levará a resultados errôneos.

5.2.4 Avaliação de razoabilidade dos dados estimados

Foi realizada uma análise de razoabilidade dos dados estimados, de forma a garantir que os resultados estimados não apresentassem inconsistências físicas. Sabe-se que, com exceção da água no intervalo que vai de 0°C a 4°C, a massa específica de líquidos decresce conforme a temperatura aumenta. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999). Desta forma foram obtidas correlações dos dados estimados de massa específica para o mesmo intervalo de temperatura em que os dados experimentais foram obtidos. As correlações foram novamente obtidas por regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados (MMQ). Todos os valores dos coeficientes angulares obtidos para as retas de cada líquido iônico (para os quais dois ou mais dados experimentais foram coletados) foram negativos, conforme ilustrado no material suplementar a este trabalho, o que assegurou que os dados estimados, foram, de fato, fisicamente consistentes.

5.3 Análise geral entre os modelos

A etapa final da proposição de um modelo termodinâmico consiste na comparação do método frente à outros de mesma natureza existentes na literatura. Desta forma, o método deste trabalho (“GCVOL-IL”) foi comparado com os três dos modelos anteriormente apresentados: o de Gardas e Coutinho (2008b), o de Jacquemin *et al* (2008a, 2008b) e o de Padiuszyński e Domańska (2012). As siglas adotadas para descrever esses três respectivos modelos foram: “GC”, “JA” e “PD”. Ressalta-se que o modelo de Ye e Shreeve (2007) não foi comparado por ser aplicável somente à temperatura ambiente (298,15 K) e pressão atmosférica (0,1 MPa).

5.3.1 Critérios de comparação

5.3.1.1 Flexibilidade dos grupos propostos

Após a definição de todos os grupos funcionais, constatou-se que a metodologia de definição dos grupos adotada neste trabalho, permitiu diminuir a quantidade grupos funcionais necessários para desenhar os líquidos iônicos estudados, em comparação com aquelas adotadas pelos outros autores. O gráfico a seguir apresenta um sumário comparativo hipotético do

número de grupos necessários para descrever todas as estruturas dos compostos presentes no *ILDB* segundo a metodologia dos diferentes autores.

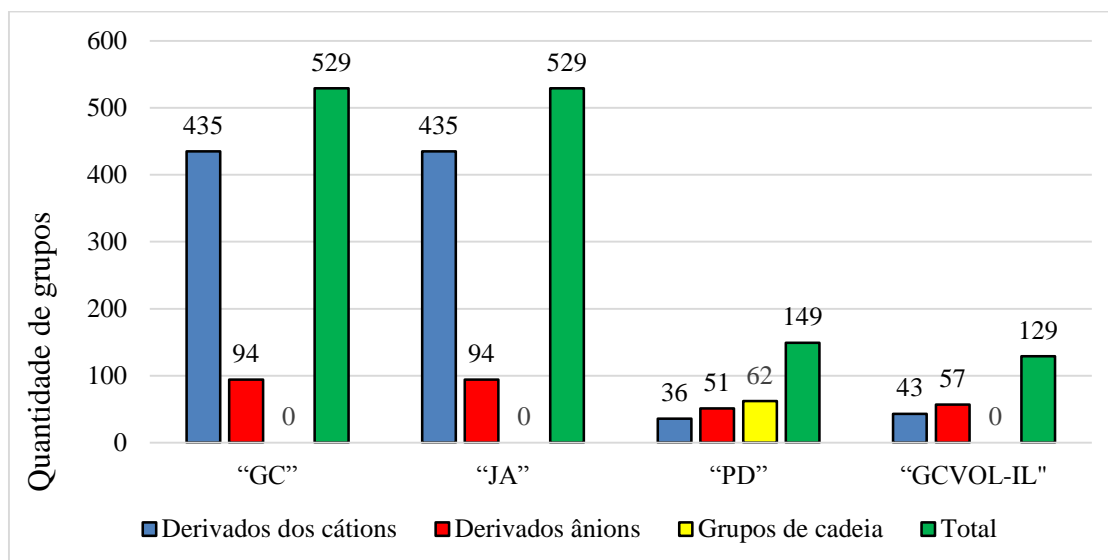


Gráfico 5-9 - Quantidade de grupos necessárias para representar os compostos presentes no *ILDB*

Os “grupos de cadeia” foram definidos no modelo “PD” para diferenciar os átomos diretamente ligados aos anéis. No caso deste trabalho, esses foram incluídos nos grupos “catiônicos de primeiro nível”. É importante ressaltar que o total de 129 grupos para o método “GCVOL-IL” incluiu, além dos grupos derivados dos cátions e dos ânions, os 2 grupos “moleculares” e 27 grupos aproveitados do modelo “GCVOL-OL-60”.

Como pode ser visto na tabela anterior, os modelos “GC” e “JA” necessitariam de uma grande quantidade de grupos funcionais para desenhar as estruturas dos compostos presentes no *ILDB*. O modelo “PD” requereria uma quantidade consideravelmente menor, enquanto o “GCVOL-IL” necessitou de apenas 129 grupos, indicando a maior flexibilidade dos grupos propostos. Adicionalmente, é importante ressaltar que os grupos funcionais propostos para os modelos “GC” e “JA” limitam suas aplicações à líquidos iônicos compostos por combinações dos cátions e ânions considerados no desenvolvimento dos métodos. Por exemplo, utilizando os 529 grupos hipotéticos que teriam de ser definidos pelos autores desses modelos, seria possível gerar uma quantidade máxima de 40890 líquidos iônicos, obtida da permutação entre os cátions e os ânions. Os grupos propostos no modelo “PD” e “GCVOL-IL” são extrapoláveis e podem ser utilizados para desenhar uma infinidade de líquidos iônicos. Desta forma, neste quesito, foi obtida a seguinte ordem decrescente: “GCVOL-IL” > “PD” > “GC” = “JA”

5.3.1.2 Variedade de líquidos iônicos

É importante analisar a variedade de classes de líquidos iônicos abordada por cada modelo, isto é, a variedade de tipos de cátions e de ânions estudadas. A Tabela 5.9 apresenta os diferentes tipos de cátions abordados pelos métodos:

Tabela 5-8 – Variedades de classes de cátions abordada por cada modelo

Tipo de cátion	Modelos			
	“GC”	“JA”	“PD”	“GCVOL-IL”
Imidazolium	X	X	X	X
Ammonium		X	X	X
Pyridinium	X	X	X	X
Phosphonium	X	X	X	X
Pyrrolidinium	X	X	X	X
Piperidinium		X	X	X
Morpholinium			X	X
Pyrazolium			X	X
Isoquinolinium			X	X
Quinolinium			X	X
Azepanium			X	X
Tiolanium			X	
Thianium			X	
Guanidinium			X	
Cicloguanidinium			X	
Total	4	6	15	11

Da tabela anterior, vê-se que o modelo “GC” abordou 4 tipos de cátions, enquanto o modelo “JA” abordou 6. O modelo “GCVOL-IL” abordou 11 diferentes tipos, tendo sido superado pelo modelo “PD”, cujos autores abordaram 15 diferentes classes. No critério “variedade de cátions”, portanto, foi obtida a seguinte ordem: “PD” > “GCVOL-IL” > “JA” > “GC”. É muito importante ressaltar que, uma vez que foi considerada uma influência linear da temperatura nos parâmetros dos grupos, necessita-se de pelo menos dois dados experimentais de massa específica (a diferentes temperaturas), para que o parâmetro de um grupo de interesse seja estimado. Quanto mais dados de massas específicas forem coletados, e quanto maior o intervalo de temperatura em que eles estejam inseridos, mais representativa será a correlação obtida do composto e, portanto, melhor será a estimativa dos parâmetros do grupo. Foram realizadas buscas na literatura a fim de encontrar dados experimentais de massa específica para compostos contendo os tipos de cátion “Tiolanium”, “Thianium”, “Guanidinium” e

“Cicloguanidinium”. No entanto, somente foram encontrados dados a uma temperatura para compostos contendo tais tipos de cátion, o que impossibilitou a estimativa dos parâmetros para os grupos característicos dessas classes.

A Tabela 5.10 ilustra a variedade de ânions abordada por cada autor no desenvolvimento dos modelos.

Tabela 5-9 - Variedades de ânions abordada por cada modelo

Tipo de ânion	Modelos			
	“GC”	“JA”	“PD”	“GCVOL-IL”
[NTf ₂]-	X	X	X	X
[PF ₆]-	X	X	X	X
[BF ₄]-	X	X	X	X
[MeSO ₄]-	X		X	X
[EtSO ₄]-		X	X	X
[OcSO ₄]-		X	X	X
[OTf]-		X	X	X
[C(CN) ₃]-	X	X	X	X
[CH ₃ COO]-	X	X	X	X
Cl ⁻	X	X	X	X
Outros			X	X
Total	7	9	118	94

O modelo “GC” abordou 7 diferentes ânions, seguido pelo modelo “JA”, que abordou 9. O modelo “GCVOL-IL” abordou 94 diferentes ânions, tendo sido novamente superado pelo modelo “PD”, que abordou 118. No quesito “variedade de ânions”, portanto, foi obtida a seguinte ordem: “PD” > “GCVOL-IL” > “JA” > “GC”. Também neste caso, os 24 ânions adicionais considerados por Padászyński e Domańska não foram propostos neste trabalho pela falta de dados experimentais de massa específica (à mais de uma temperatura) para compostos contendo esses ânions, o que impossibilitou a estimativa dos parâmetros.

5.3.1.3 Simplicidade de utilização

Por meio da análise das equações de cada modelo, pode-se concluir acerca da simplicidade de utilização de cada um. O modelo “JA” é o mais complexo, uma vez que sua aplicação requer 6 parâmetros para cada íon a ser utilizado (os quais computam a influência da temperatura e da pressão na massa específica), além de 1 parâmetro ajustável para cada líquido iônico. Portanto, sua utilização requer o conhecimento de 13 parâmetros. Em seguida, aparece

o modelo “GCVOL-IL”, cuja utilização requer dois parâmetros para cada grupo (referentes aos volumes dos grupos), além de três universais (referentes à compressibilidade). O modelo “PD” requer 4 parâmetros universais (que consideram a influência da temperatura e da pressão na massa específica) e um parâmetro para cada grupo funcional (relacionado aos volumes dos grupos). Finalmente, aparece o modelo “GC”, cuja utilização requer uma quantidade fixa de 5 parâmetros: um para cada grupo (relacionados ao volume dos íons), além de três universais, os quais computam a influência da temperatura e da pressão na massa específica. Portanto, no quesito simplicidade de utilização, observou-se a seguinte ordem: “GC” > “PD” > “GCVOL-IL” > “JA”.

É muito importante ressaltar que esta ordem refere-se à facilidade de utilização, e não de implementação. A facilidade de implementação deve levar em consideração a quantidade total de grupos a ser implementada, além do equacionamento de cada modelo. Não foi encontrada, porém, uma maneira de classificar os modelos com base nesse critério. Somente concluiu-se que os modelos que baseados “contribuição de íons” são os mais dificilmente implementáveis, uma vez que os grupos propostos são inflexíveis, devendo ser cadastrada uma infinidade de grupos para representar uma grande variedade de líquidos iônicos.

5.3.1.4 Performance para substâncias puras

A Tabela 5.11 apresenta os valores de *DMRA* (%) obtidos na estimativa da massa específica de líquidos iônicos puros por cada um dos modelos comparados.

Tabela 5-10 - Análise da performance dos modelos para substâncias puras

Modelo	Quantidade de dados	<i>DMRA</i> (%)
“GC”	1521*	0,73**
“JA”	5080	0,36
“PD”	16830	0,51
“GCVOL-IL”***	21845	1,23

*Dados não considerados na estimativa dos parâmetros

**Os autores não reportam um valor de *DMRA* (%) global. Este valor foi calculado pela média ponderada dos valores reportados para cada classe de líquido iônico

*** Embora esteja escrito “GCVOL-IL”, ressalta-se essa denominação não faz alusão à estimativa de massa específica à altas pressões.

Dos valores apresentados na tabela, anterior, nota-se que a seguinte ordem decrescente de performance para compostos puros foi obtida: “JA” > “PD” > “GC” > “GCVOL-IL”. É muito importante ressaltar, no entanto, que, para os quatro modelos avaliados, os valores de *DMRA* (%) obtidos foram muito baixos, estando todos dentro dos limites de exatidão

aceitáveis para que os valores da massa específica sejam aplicados em cálculos de Engenharia. Adicionalmente, essa ordem também pode ser mutável. Em outras palavras, não pode ser descartada a hipótese de aumento nos valores de *DMRA* (%) dos outros modelos, caso os bancos de dados dos outros autores fossem aumentados para inserir uma maior variedade de líquidos iônicos.

5.3.1.5 Performance para misturas

Neste quesito, estimativa de massa específica de misturas binárias contendo líquidos iônicos, foram observados os resultados apresentados na Tabela 5.12

Tabela 5-11 - Análise da performance dos modelos para misturas binárias de líquidos iônicos

Modelo	Número de dados	<i>DMRA</i> (%)
“GC”	617	0,52
“PD”	631	0,25
“GCVOL-IL”	994	0,84

O modelo “JA” não foi utilizado na estimativa de massa específica de misturas contendo líquidos iônicos, não tendo, portanto, sido incluído neste quadro comparativo. É interessante ressaltar que todos os dados estimados pelos modelos “GC” e “PD” foram incluídos no banco de dados *ILDB-Mix*, tendo sido acrescido dados de somente uma referência adicional, o que tornou mais realista comparação entre os três modelos. De posse dos valores obtidos de *DMRA* (%), foi obtida a seguinte ordem decrescente do referido quesito: “PD” > “GC” > “GCVOL-IL”. É importante observar que, assim como no quesito “performance para substâncias puras”, todos os valores de *DMRA* (%) obtidos foram muito baixos, sendo da mesma ordem de grandeza, o que não desqualifica o modelo “GCVOL-IL”, mesmo tendo resultado no maior valor de *DMRA* (%).

5.3.1.6 Teste dos parâmetros estimados

A análise desse critério foi realizada com base em dois pontos:

- ❖ Foi adotada a metodologia de divisão da base de dados nos “conjuntos de treinamento” e “de teste”?
- ❖ Foi realizada a estimativa de massa específica de misturas contendo líquidos iônicos?

Esses dois questionamentos resumem se cada modelo obedece, de fato, à essência do conceito de contribuição de grupos. Concluiu-se que o modelo “JA” não foi testado de fato, uma vez que, além de terem utilizado toda a base de dados na estimativa dos parâmetros, os autores não realizaram a estimativa de massa específica de misturas. Gardas e Coutinho consideraram a divisão dos dados experimentais em dois conjuntos, além de terem calculado a massa específica a massa específica de 617 dados experimentais para misturas binárias com comportamento próximo da idealidade. O modelo “PD” também foi utilizado para prever a massa específica desse tipo de misturas (631 dados), além de seus autores terem criado um “conjunto de teste” com os dados coletados (3695) para substâncias puras. Finalmente, dado o maior valor de dados de massa específica para líquidos iônicos puros inseridos no “conjunto de teste” (10735 dados) e dado o maior banco de dados de misturas binárias (994) utilizado, pode-se afirmar que, neste quesito, a seguinte ordem decrescente foi obtida: “GCVOL-IL” > “PD” > “GC”.

CAPÍTULO 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi proposto o método “GCVOL-IL”: uma extensão do modelo “GCVOL-OL-60” a ser utilizada para estimativa de massa específica de líquidos iônicos puros e de misturas contendo tais substâncias a pressões atmosféricas. Uma equação do tipo Tait foi empregada para a estimativa de massa específica desses compostos em condições de pressão superiores. A grande maioria dos valores de *DMRA* (%) estimados está dentro de intervalos aceitáveis para valores da massa específica para resolução de balanços materiais e energéticos, tendo sido obtido o valor de *DMRA* (%) = 1,23% considerando todos os dados experimentais presentes no *ILDB-PS*. Desta forma, encoraja-se o método proposto para a estimativa do comportamento (*T*, *P*, ρ) de qualquer líquido iônico que possa ser desenhado pelos grupos propostos, desde que as temperaturas pertençam ao intervalo que vai da temperatura de fusão até a temperatura de ebulição dos compostos. Realizou-se uma análise comparativa entre o presente modelo e outros de mesma natureza existentes na literatura. Mesmo tendo sido superado em alguns quesitos, concluiu-se que o modelo proposto é competitivo frente aos demais e possui uma grande vantagem: os grupos propostos são os mais flexíveis, o que facilitaria a sua implementação em simuladores de processos comerciais. Finalmente, o autor deste trabalho encoraja, com base nos critérios de comparação analisados, a utilização do método proposto.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O modelo proposto neste trabalho deverá ser submetido a melhorias e extensões futuras, de forma a incluir novas classes de cátions e de ânions na matriz dos parâmetros dos grupos propostos. Portanto, foram definidas as seguintes sugestões futuras:

- ❖ Buscar dados de compostos moleculares que contenham os grupos nomeados de “pseudomoleculares” ($-\text{CF}_2\text{OCHF}-$, $-\text{CHF}-$, $\text{CF}_3\text{OCHF}-$).
- ❖ Buscar dados de massa específica de novos líquidos iônicos puros, preferencialmente contendo grupos não definidos neste trabalho.
- ❖ Buscar dados mais dados experimentais de mistura contendo líquidos iônicos, aumentando a incipiente divisão do *ILDB* para misturas (*ILDB-Mix*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNETT, E. M.; WOLF, J. F. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 3264, n. 15, p. 3264–3265, 1975.

ARSHAD, M. W. CO₂ Capture Using Ionic Liquids. **Denmark Technical University**, p. 129, 2009.

ASCHENBRENNER, O. *et al.* Measurement of vapour pressures of ionic liquids and other low vapour pressure solvents. **Green Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1217, 2009.

BADRI, M.; BRUNET, J.-J. Ionic Liquids as Solvents for the Regioselective O-Alkylation of C/O Ambient Nucleophiles. **Tetrahedron Letters**, v. 33, n. 31, p. 4435–4438, 1992.

BAYÓN, C. *et al.* Highly efficient enzymatic synthesis of Gal β -(1 \rightarrow 3)-GalNAc and Gal β -(1 \rightarrow 3)-GlcNAc in ionic liquids. **Tetrahedron**, v. 69, n. 24, p. 4973–4978, jun. 2013.

BICZAK, R. *et al.* The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids. **Journal of hazardous materials**, v. 274, p. 181–90, 15 jun. 2014.

BODO, E.; MIGLIORATI, V. **Theoretical Description of Ionic Liquids, Ionic Liquids - Classes and Properties**. [s.l.: s.n.]. p. 125

BONHÔTE, P. *et al.* Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic chemistry**, v. 37, n. 1, p. 166, 12 jan. 1998.

BOON, J. A. *et al.* Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 480–483, 1986.

CANONGIA LOPES, J. N. *et al.* Deviations from ideality in mixtures of two ionic liquids containing a common ion. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 8, p. 3519–25, 3 mar. 2005.

CARRERA, G. V. S. M.; AFONSO, C. A. M.; BRANCO, L. C. Interfacial Properties, Densities, and Contact Angles of Task Specific Ionic Liquids †. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 2, p. 609–615, 11 fev. 2010.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53–59, jan. 2013.

CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 283, n. 1-2, p. 49–55, set. 2009.

CHELLAPAN, L. K. **SYNTHESIS OF IONIC LIQUIDS BASED ON NEW CATIONIC CORES**. [s.l.] Katholieke Universiteit Leuven, 2012.

CHEN, J. *et al.* Optimization of plastic crystal ionic liquid electrolyte for solid-state dye-sensitized solar cell. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 1–6, abr. 2013a.

CHEN, J. *et al.* An efficient binary ionic liquid based quasi solid-state electrolyte for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 231–237, set. 2013b.

CHEVALIER, J. L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 6, p. 1303–1309, 1988.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, out. 1994.

CONTE, E. *et al.* Combined Group-Contribution and Atom Connectivity Index-Based Methods for Estimation of Surface Tension and Viscosity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 20, p. 7940–7954, 15 out. 2008.

CORDERÍ, S. *et al.* Capacity of ionic liquids [EMim][NTf₂] and [EMpy][NTf₂] for extraction of toluene from mixtures with alkanes: Comparative study of the effect of the cation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 315, p. 46–52, fev. 2012.

CORDES, W.; RAREY, J. A new method for the estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 201, n. 2, p. 409–433, set. 2002.

D'ARRIGO, P. *et al.* Improvements in the enzymatic synthesis of phosphatidylserine employing ionic liquids. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 84, p. 132–135, dez. 2012.

DE SANTIAGO-AGUIAR, R. S. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas envolvendo Líquidos Iônicos com Modelos de Composição local/Contribuição de Grupo e Estruturas Moleculares Determinadas via Química Quântica**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2009.

DO CARMO, F. R. **Determinação de propriedades do biodiesel utilizando modelos preditivos e equações cúbicas de estado**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.

DULLIUS, J. E. L. *et al.* Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids. **Organometallics**, v. 17, n. 5, p. 815–819, mar. 1998.

DUPONT, J. From molten salts to ionic liquids: a “nano” journey. **Accounts of chemical research**, v. 44, n. 11, p. 1223–31, 15 dez. 2011.

DYMOND, J. H.; MALHOTRA, R. (P, densidade, T) of n-heptane, toluene, and oct-1-ene in the range 298 to 373 K and 0.1 to 400 MPa and representation by the Tait equation. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 20, p. 603–614, 1988a.

DYMOND, J. H.; MALHOTRA, R. The Tait equation: 100 years on. **International Journal of Thermophysics**, v. 9, n. 6, p. 941–951, nov. 1988b.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 12, p. 2576–2582, dez. 1991.

FAN, Y.; QIAN, J. Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 66, n. 1-2, p. 1–7, set. 2010.

FISCHER, T. *et al.* Diels-Alder Reactions in Room-Temperature Ionic Liquids. **Tetrahedron Letters**, v. 40, p. 793–796, 1999.

FOX, D. M. *et al.* Flammability and Thermal Analysis Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 6327–6332, ago. 2008.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introduction to Fluid Mechanics** Danvers John Wiley & Sons, , 2004.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FREDLAKE, C. P. *et al.* Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 954–964, jul. 2004.

FREIRE, M. G. *et al.* Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 4813–4822, 2011.

FREITAS, S. V. D. *et al.* Measurement and Prediction of Densities of Vegetable Oils at Pressures up to 45 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3046–3053, 2013.

GARCIA, J. *et al.* Liquid - Liquid Equilibria for the Ternary Systems {Heptane + Toluene + N -Butylpyridinium Tetrafluoroborate or N -Hexylpyridinium Tetrafluoroborate} at T = 313.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 2862–2865, 2010.

GARDAS, R. L. *et al.* High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 1, p. 80–88, jan. 2007.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, A. P. A Group Contribution Method for Heat Capacity Estimation of Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5751–5757, 2008a.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 263, n. 1, p. 26–32, jan. 2008b.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 266, n. 1-2, p. 195–201, abr. 2008c.

GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO P.; CHEVALIER, J. L. UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperatura dependence. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 11, p. 1799–1806, 1994.

GHARAGHEIZI, F. *et al.* Development of a group contribution method for determination of viscosity of ionic liquids at atmospheric pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 80, p. 326–333, out. 2012.

GHARAGHEIZI, F. *et al.* Development of a group contribution method for estimating the thermal decomposition temperature of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 355, p. 81–86, out. 2013.

GHARAGHEIZI, F.; ILANI-KASHKOULI, P.; MOHAMMADI, A. H. Group contribution model for estimation of surface tension of ionic liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 78, p. 204–208, ago. 2012a.

GHARAGHEIZI, F.; ILANI-KASHKOULI, P.; MOHAMMADI, A. H. Computation of normal melting temperature of ionic liquids using a group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 329, p. 1–7, set. 2012b.

GHARAGHEIZI, F.; ILANI-KASHKOULI, P.; MOHAMMADI, A. H. A group contribution method for estimation of glass transition temperature ionic liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 81, p. 91–105, out. 2012c.

GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, p. 118–127, 1981.

GÓMEZ, E. *et al.* Synthesis and temperature dependence of physical properties of four pyridinium-based ionic liquids: Influence of the size of the cation. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 11, p. 1324–1329, nov. 2010.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* (Liquid+liquid) equilibria for ternary mixtures of (alkane+benzene+[EMpy] [ESO4]) at several temperatures and atmospheric pressure. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 11, p. 1215–1221, nov. 2009.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria for ternary systems {cyclooctane+aromatic hydrocarbon+1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate} at T=298.15K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, n. 1, p. 59–65, abr. 2010a.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* Liquid–liquid equilibria for ternary systems of {cyclohexane+aromatic compounds+1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate}. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 213–218, set. 2010b.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* Application of [EMim][ESO4] ionic liquid as solvent in the extraction of toluene from cycloalkanes: Study of liquid–liquid equilibria at T=298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 2, p. 174–179, abr. 2011a.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* Extraction of toluene from aliphatic compounds using an ionic liquid as solvent: Influence of the alkane on the (liquid+liquid) equilibrium. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 4, p. 562–568, abr. 2011b.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* (Liquid+liquid) equilibrium data for the ternary systems (cycloalkane+ethylbenzene+1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate) at T=298.15K and atmospheric pressure. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 5, p. 725–730, maio 2011c.

GONZÁLEZ, E. J. *et al.* Study of [EMim][ESO4] ionic liquid as solvent in the liquid–liquid extraction of xylenes from their mixtures with hexane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, n. 2, p. 227–232, jun. 2011d.

GONZÁLEZ, E. J.; GONZÁLEZ, B.; MACEDO, E. A. Thermophysical Properties of the Pure Ionic Liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Dicyanamide and Its Binary Mixtures with Alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 1440–1448, 2013.

GOUVEIA, W. *et al.* Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials. **Chemosphere**, v. 104, p. 51–6, jul. 2014.

GUTIERREZ, J. P.; MEINDERSMA, W.; DE HAAN, A. B. Binary and ternary (liquid+liquid) equilibrium for {methylcyclohexane (1)+toluene (2)+1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (3)/1-butyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (3)}. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 11, p. 1672–1677, nov. 2011.

HALLEWELL, G.; VACEK, V.; VINŠ, V. Properties of saturated fluorocarbons: Experimental data and modeling using perturbed-chain-SAFT. **Fluid Phase Equilibria**, v. 292, n. 1-2, p. 64–70, maio 2010.

HANSEN, H. K. *et al.* Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 2352–2355, 1991.

HANSMEIER, A. R. *et al.* Liquid - Liquid Equilibria for the Three Ternary Systems (3-Methyl-N-butylpyridinium Dicyanamide + Toluene + Heptane), (1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide + Toluene + Heptane) and (1-Butyl-3-methylimidazolium Thiocyanate + Toluene + Heptane) at T =. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 708–713, 2010.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; LARACHI, F. Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 4, p. 313–322, abr. 2010.

HAYYAN, M. *et al.* Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 106–112, jan. 2013.

HECTOR, T.; GMEHLING, J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 371, p. 82–92, jun. 2014.

HECTOR, T.; UHLIG, L.; GMEHLING, J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 135–140, jan. 2013.

HEIDARI, M. R. *et al.* Liquid–liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes using 1-methyl 3-octylimidazolium thiocyanate ionic liquid. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 54, p. 310–315, nov. 2012.

HUO, Y.; XIA, S.; ZHANG, Y. Group Contribution Method for Predicting Melting Points of Imidazolium and Benzimidazolium Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 4176–4176, 15 abr. 2009.

HURLEY, F.H.; WIER, T.P.; Electrodeposition of metals form fused quartenary ammonium salts. **The Journal of Electrochemical Society**, v. 98, p. 203-206, 1951.

HWANG, I.-C.; KIM, J.-I.; PARK, S.-J. Liquid–liquid equilibrium for binary and ternary systems containing di-isopropyl ether (DIPE) and an imidazolium-based ionic liquid at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 2, p. 294–299, dez. 2010.

IHMELS, E. C.; GMEHLING, J. Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 408–412, 2003.

JACQUEMIN, J. *et al.* Prediction of Ionic Liquid Properties . II . Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 2133–2143, 2008a.

JACQUEMIN, J. *et al.* Prediction of Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 3, p. 716–726, mar. 2008b.

JANICZEK, P. *et al.* Carbon dioxide absorption in a technical-scale-plant utilizing an imidazolium based ionic liquid. **Separation and Purification Technology**, v. 97, p. 20–25, set. 2012.

JENKINS, H. D. B. *et al.* Relationships among Ionic Lattice Energies, Molecular (Formula Unit) Volumes, and Thermochemical Radii. **Inorganic chemistry**, v. 38, n. 16, p. 3609–3620, 9 ago. 1999.

JENKINS, H. D. B.; GLASSER, L. Ionic hydrates, $M(p)X(q).nH(2)O$: lattice energy and standard enthalpy of formation estimation. **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 17, p. 4378–88, 26 ago. 2002.

JENKINS, H. D. B.; TUDELA, D.; GLASSER, L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements. **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 9, p. 2364–7, 6 maio 2002.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. September 2012, p. 37–41, 2007.

JONGMANS, M. T. G.; SCHUUR, B.; DE HAAN, A. B. Binary and ternary LLE data of the system (ethylbenzene+styrene+1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate) and binary VLE data of the system (styrene+1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 234–240, abr. 2012.

KAHVECI, D. *et al.* Optimisation of enzymatic synthesis of diacylglycerols in binary medium systems containing ionic liquids. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 880–885, 1 abr. 2010.

KARMAKAR, R.; SAMANTA, A. Solvation Dynamics of Coumarin-153 in a Room-Temperature Ionic Liquid. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 18, p. 4447–4452, maio 2002.

KATO, R.; GMEHLING, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ_{∞} data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 6, p. 603–619, jun. 2005.

KEHIAIAN, H. V. Group Contribution Methods for liquid mixtures: a critical review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 243–252, 1983.

KIM, J. E.; LIM, J. S.; KANG, J. W. Measurement and correlation of solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 306, n. 2, p. 251–255, jul. 2011.

KLINCEWICZ, K. M.; REID, R. C. Estimation of critical properties with group contribution methods. **AIChE Journal**, v. 30, n. 1, p. 137–142, jan. 1984.

KOLLER, T. M. *et al.* Thermophysical properties of the ionic liquids [EMIM][B(CN)₄] and [HMIM][B(CN)₄]. **The journal of physical chemistry. B**, v. 117, n. 28, p. 8512–23, 18 jul. 2013.

KRAGL, U.; ECKSTEIN, M.; KAFTZIK, N. Enzyme catalysis in ionic liquids. **Current opinion in biotechnology**, v. 13, n. 6, p. 565–71, dez. 2002.

KUMAGAI, A.; DATE, K.; IWASAKI, H. Tait equation for liquid ammonia. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 21, n. 2, p. 226–227, abr. 1976.

LANGMUIR, I. The distribution and Orientation of molecules, 3^a ed., Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., New York, 1925

LAZZÚS, J. A. A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 313, p. 1–6, jan. 2012a.

LAZZÚS, J. A. A group contribution method to predict the glass transition temperature of ionic liquids. **Thermochimica Acta**, v. 528, p. 38–44, jan. 2012b.

LAZZÚS, J. A. A group contribution method to predict the thermal decomposition temperature of ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 168, p. 87–93, abr. 2012c.

LI, L.; FENG, W.; PAN, K. Immobilization of lipase on amino-cyclodextrin functionalized carbon nanotubes for enzymatic catalysis at the ionic liquid-organic solvent interface. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 102, p. 124–9, 1 mar. 2013.

LI, Q. *et al.* Employment of ionic liquid-imbibed polymer gel electrolyte for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 816–821, fev. 2014.

LIU, X.; AFZAL, W.; PRAUSNITZ, J. M. Unusual trend of viscosities and densities for four ionic liquids containing a tetraalkyl phosphonium cation and the anion bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 70, p. 122–126, mar. 2014.

MARCINIAK, A.; KRÓLIKOWSKI, M. Ternary liquid–liquid equilibria of bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide based ionic liquids+methanol+heptane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 56–60, mar. 2012.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. **AIChE Journal**, v. 45, n. 3, p. 615–621, 1999.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of liquid viscosity at ambient temperature of pure organic compounds by using group-interaction contributions. **Chemical Engineering Journal**, v. 79, n. 1, p. 69–72, set. 2000.

MENG, X.; JIA, M.; WANG, T. Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523K. **Fuel**, v. 111, p. 216–222, set. 2013.

MOHAMMAD FAUZI, A. H.; AMIN, N. A. S. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5770–5786, out. 2012.

MOKHTARANI, B. *et al.* Ternary (liquid–liquid) equilibria of nitrate based ionic liquid+alkane+benzene at 298.15K: Experiments and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 341, p. 35–41, mar. 2013.

MOLLER, B. Development of an Improved Group Contribution Method for the Prediction of Vapour Pressures of Organic Compounds. 2007.

MÜLLER, K.; ALBERT, J. Contribution of the Individual Ions to the Heat Capacity of Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 10343–10346, 2014.

MULLIKEN, R. S.; PARR, R. G. LCAO Molecular Orbital Computation of Resonance Energies of Benzene and Butadiene, with General Analysis of Theoretical Versus Thermochemical Resonance Energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 10, p. 1271, 1951.

NANNOOLAL, Y. Development of a Group Contribution Method for the Prediction of Normal Boiling Points of Non-electrolyte Organic Compounds. 2004.

NANNOOLAL, Y. *et al.* Estimation of pure component properties Part1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 45–63, dez. 2004.

NANNOOLAL, Y. Development and Critical Evaluation of Group Contribution Methods for the Estimation of Critical Properties, Liquid Vapour Pressure and Liquid Viscosity of Organic Compounds. 2006.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties Part 3: Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 269, n. 1-2, p. 117–133, jul. 2008.

NANNOOLAL, Y.; RAREY, J.; RAMJUGERNATH, D. Estimation of pure component properties. Part 4: Estimation of the saturated liquid viscosity of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 281, n. 2, p. 97–119, jul. 2009.

NAVIA, P.; TRONCOSO, J.; ROMANÍ, L. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, p. 1369–1374, 2007.

NEBIG, S.; GMEHLING, J. Measurements of different thermodynamic properties of systems containing ionic liquids and correlation of these properties using modified UNIFAC (Dortmund). **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1-2, p. 206–212, jul. 2010.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **Computer Journal**, v. 7, p. 308–313, 1965.

NOGUEIRA, C. A. *et al.* Viscosities and Densities of Ternary Blends of Diesel + Soybean Biodiesel + Soybean Oil. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3233–3241, 8 nov. 2012.

PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA, U. A New Group Contribution Method For Prediction of Density of Pure Ionic Liquids over a Wide Range of Temperature and Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 591–604, 2012.

PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA, U. Extension of modified UNIFAC (Dortmund) matrix to piperidinium ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 353, p. 115–120, set. 2013.

PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA, U. Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 54, p. 1311 – 1324, 2014.

PARSHAL, G.W. Catalysis in molten salt media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, p. 8716-8719, 1972.

PAULECHKA, Y. U. *et al.* Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. **Thermochimica Acta**, v. 439, n. 1-2, p. 158–160, dez. 2005.

PERIC, B. *et al.* (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 99–105, 15 out. 2013.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–50, jan. 2008.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS**. 5th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2001.

PRATAS, M. J. *et al.* Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2333–2340, 19 maio 2011.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3rd. ed. New Jersey: [s.n.]. p. 859

RACKETT, H. G. Equation of state for saturated liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514–517, out. 1970.

ROBLES, P. A.; GRABER, T. A.; AZNAR, M. Prediction by the ASOG method of liquid–liquid equilibrium for binary and ternary systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 287, n. 1, p. 43–49, dez. 2009.

ROBLES, P. A.; GRABER, T. A.; AZNAR, M. Prediction of liquid–liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids with the tetrafluoroborate anion using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 154–158, set. 2010.

ROCHA, M. A A *et al.* High-accuracy vapor pressure data of the extended [C(n)C1im][Ntf2] ionic liquid series: trend changes and structural shifts. **The journal of physical chemistry. B**, v. 115, n. 37, p. 10919–26, 22 out. 2011.

RODENBUSH, C. M.; VISWANATH, D. S.; HSIEH, F. A Group Contribution Method for the Prediction of Thermal Conductivity of Liquids and Its Application to the Prandtl Number for Vegetable Oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 11, p. 4513–4519, nov. 1999.

RODRÍGUEZ, H. *et al.* Liquid–liquid equilibrium and interfacial tension of the ternary system heptane+thiophene+1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imida. **Fluid Phase Equilibria**, v. 298, n. 2, p. 240–245, nov. 2010.

ROY, K.; DAS, R. N.; POPELIER, P. L. A. Quantitative structure-activity relationship for toxicity of ionic liquids to *Daphnia magna*: Aromaticity vs. lipophilicity. **Chemosphere**, v. 112, p. 120–7, out. 2014.

SANTIAGO, R. S.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part II. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 2, p. 111–114, abr. 2011.

SANTIAGO, R. S.; SANTOS, G. R.; AZNAR, M. UNIQUAC correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 278, n. 1-2, p. 54–61, abr. 2009.

SANTIAGO, R. S.; SANTOS, G. R.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 1, p. 93–97, ago. 2010.

SATTARI, M. *et al.* Determination of the speed of sound in ionic liquids using a least squares support vector machine group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 367, p. 188–193, abr. 2014.

SCHMID, B.; SCHEDEMANN, A.; GMEHLING, J. Extension of the VTPR Group Contribution Equation of State: Group Interaction Parameters for Adicional 192 Group Combinations and Typical Results. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 3393–3405, 2014.

SCHEDEMANN, A. *et al.* Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130MPa. **Fuel**, v. 107, p. 483–492, maio 2013.

SEOANE, R. G. *et al.* (Liquid+liquid) equilibria for the ternary mixtures (alkane+toluene+ionic liquid) at T=298.15K: Influence of the anion on the phase equilibria. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 402–407, abr. 2012.

SOMAYAJULU, G. R. Estimation Procedures for Critical Constants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 34, p. 106–120, 1989.

SONG, D.; CHEN, J. Density and Viscosity Data for Mixtures of Ionic Liquids with a Common Anion. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 2, p. 257–262, 13 fev. 2014.

SORIANO, A. N. *et al.* A simple approach to predict molar heat capacity of ionic liquids using group-additivity method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 3, p. 307–314, maio 2010.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 17, n. 2, p. 236–241, abr. 1972.

STEVANOVIC, S. *et al.* Absorption of carbon dioxide by ionic liquids with carboxylate anions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 78–88, set. 2013.

SUAREZ, P. A. Z. *et al.* THE USE OF NEW IONIC LIQUIDS IN TWO-PHASE CATALYTIC HYDROGENATION REACTION BY RHODIUM COMPLEXES. **Polyhedron**, v. 15, n. 7, p. 1217–1219, 1995.

SUN, T.; TEJA, A. S. Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Aqueous Benzoic Acid Mixtures between 375 K and 465 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 6, p. 1843–1846, nov. 2004.

TORÍN-OLLARVES, G. A. *et al.* Densities, viscosities, and isobaric heat capacities of the system (1-butanol+cyclohexane) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 74, p. 153–160, jul. 2014.

TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Extension of the GCVOL Method and Application to Some Complex Compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 6, p. 1641–1643, jun. 1994.

TU, C.-H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, n. 94, p. 105–120, ago. 1994.

VALDERRAMA, J. O.; ABU-SHARKH, B. F. Generalized Racket-type correlations to predict the density of saturated liquids and petroleum fractions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 51, p. 87–100, 1989.

VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A. An analytical expression for the vapor pressure of ionic liquids based on an equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 77–83, mar. 2012.

VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A.; ROJAS, R. E. Critical Properties and Normal Boiling Temperature of Ionic Liquids. Update and a New Consistency Test. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 7838–7844, 2012.

VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. A.; SERENA, L. Critical Properties , Normal Boiling Temperatures , and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 1338–1344, 2007.

VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 14, p. 6890–6900, 15 jul. 2009.

VALDERRAMA, J. O.; SANGA, W. W.; LAZZÚS, J. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 1318–1330, 2008.

VALDERRAMA, J. O.; TORO, A.; ROJAS, R. E. Prediction of the heat capacity of ionic liquids using the mass connectivity index and a group contribution method. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 7, p. 1068–1073, jul. 2011.

VALDERRAMA, J. O.; ZARRICUETA, K. A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, n. 2, p. 145–151, jan. 2009.

VARMA, N. R.; RAMALINGAM, A.; BANERJEE, T. Experiments, correlations and COSMO-RS predictions for the extraction of benzothiophene from n-hexane using imidazolium-based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 30–39, jan. 2011.

WALDEN, P. **Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg**, 1800, 1914.

WANG, M. *et al.* A new ionic liquid based quasi-solid state electrolyte for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 20–26, fev. 2008.

WAPPEL, D. *et al.* Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 3, p. 486–494, maio 2010.

WILKES, J. S. *et al.* Inorg. Chem. 1982, 21, 1263-1264. v. 237, n. 1980, p. 1263–1264, 1982.

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

COX, S.R.; WILLIAMS, D.E. Representation of the Molecular Electronic Potential by a Net atomic Charge Model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 2, p. 304-323, 1981.

WLAZŁO, M.; MARCINIAK, A. Ternary liquid–liquid equilibria of trifluorotris(perfluoroethyl)phosphate based ionic liquids+methanol+heptane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 253–256, jan. 2013.

WU, H. S.; SANDLER, S. I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 2. Test of new groups in UNIFAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 5, p. 889–897, maio 1991a.

WU, H. S.; SANDLER, S. I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 5, p. 881–889, maio 1991b.

WU, K.-J.; ZHAO, C.-X.; HE, C.-H. Development of a group contribution method for determination of thermal conductivity of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 339, p. 10–14, fev. 2013.

XU, D. *et al.* Performance enhancement for high performance dye-sensitized solar cells via using pyridinyl-functionalized ionic liquid type additive. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 181–186, set. 2013.

XUE, Z. *et al.* Carbon dioxide capture by a dual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 628–633, jul. 2011.

YE, C. *et al.* Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. **Chemical Communications**, p. 2244–2245, 2001.

YE, C.; SHREEVE, J. M. Syntheses of Very Dense Halogenated Liquids. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 69, n. 12, p. 6511–6513, 2004.

YE, C.; SHREEVE, J. M. Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts. **The journal of physical chemistry. A**, v. 111, n. 8, p. 1456–61, 1 mar. 2007.

ZHAO, Y. *et al.* Toxicity of ionic liquids: Database and prediction via quantitative structure-activity relationship method. **Journal of hazardous materials**, v. 278, p. 320–9, 15 ago. 2014.

ZHONG, C.; YANG, Q.; WANG, W. A Group Contribution Model for the Prediction of the Thermal Conductivity of Polymer Melts. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 40, p. 4151–4153, 2001.



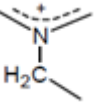
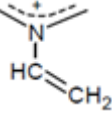
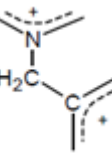
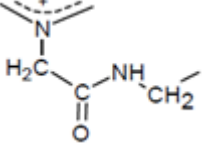

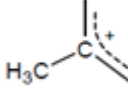
ZHOU, Y. *et al.* A Group Contribution Method for the Correlation of Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 79–88, jan. 2014.

ZIYADA, A. K. *et al.* Densities, Viscosities, and Refractive Indices of 1-Hexyl-3-propanenitrile Imidazolium Ionic Liquids Incorporated with Sulfonate-Based Anions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2343–2348, 12 maio 2011.

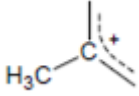
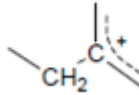
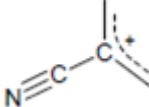
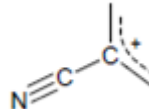
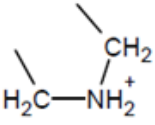
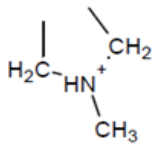
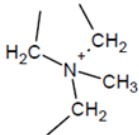
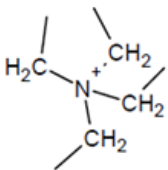
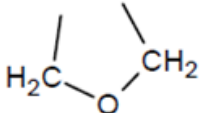
APÊNDICE A – DETALHES SOBRE OS GRUPOS DO MÉTODO “GCVOL-IL”

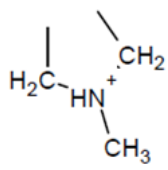
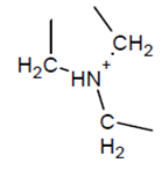
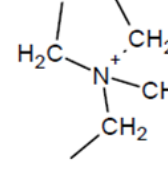
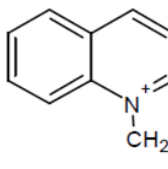
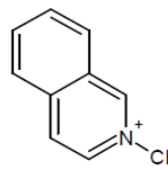
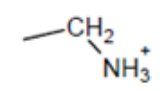
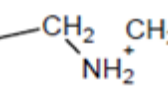
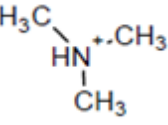
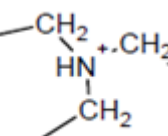
A.1 Estruturas bidimensionais

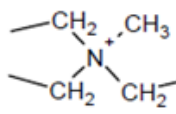
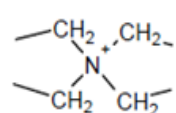
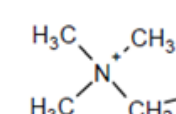
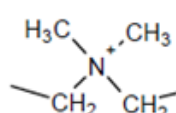
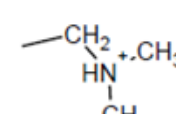
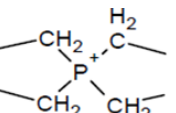
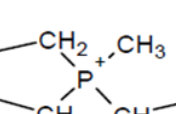
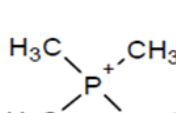
Tabela A-1 - Grupos “catiônicos de primeiro nível”

ID	GRUPO	ESTRUTURA	TIPO DE CÁTION
61	[Im]ANH		Imidazolium
62	[Im]AN-CH3		Imidazolium
63	[Im]AN-CH2		Imidazolium
64	[Im]AN-CH=CH2		Imidazolium
65	[Im]AN-CH2-Ac		Imidazolium
66	[Im]AN-CH2CONHCH2		Imidazolium
67	[Im]ACH		Imidazolium
68	[Im]AC-CH3		Imidazolium

ID	GRUPO	ESTRUTURA	TIPO DE CÁTION
69	[Prz]AN-CH3		Pyrazolium
70	[Prz]AN-CH2		Pyrazolium
71	[Prz]ACH		Pyrazolium
72	[Prz]AC-CH3		Pyrazolium
73	[Py]ANH		Pyridinium
74	[Py]AN-CH3		Pyridinium
75	[Py]AN-CH2		Pyridinium
76	[Py]AN-CH2OCOCH2		Pyridinium
77	[Py]ACH*		Pyridinium

ID	GRUPO	ESTRUTURA	TIPO DE CÁTION
78	[Py]AC-CH ₃ *		Pyridinium
79	[Py]AC-CH ₂ *		Pyridinium
80	[Py]AC-CN**		Pyridinium
81	[Py]AC-CN*		Pyridinium
82	cCH ₂ NH ₂ (+)CH ₂ c		Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium
83	cCH ₂ NH(+)-CH ₃ CH ₂ c		Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium
84	cCH ₂ N(+)-CH ₂ CH ₃ CH ₂ c		Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium
85	cCH ₂ N(+)-CH ₂ CH ₂ CH ₂ c		Pyrrolidinium/Piperidinium/Azepanium
86	[Morph]cCH ₂ OCH ₂ c		Morpholinium

ID	GRUPO	ESTRUTURA	TIPO DE CÁTION
87	[Morph]cCH ₂ NHCH ₃ (+)CH ₂ c		Morpholinium
88	[Morph]cCH ₂ NH(+)CH ₂ CH ₂ c		Morpholinium
89	[Morph]cCH ₂ N(+)(CH ₃)CH ₂ CH ₂ c		Morpholinium
90	[Quin]-CH ₂		Quinolinium
91	[iQuin]-CH ₂		Isoquinolinium
92	NH ₃ (+)-CH ₂		Ammonium
93	NH ₂ (+)(CH ₂) ₂		Ammonium
94	NH(+)(CH ₃) ₃		Ammonium
95	NH(+)(CH ₂) ₃		Ammonium

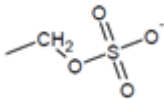
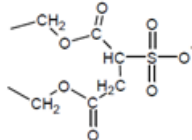

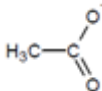
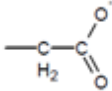
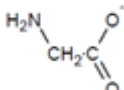
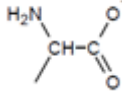
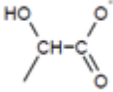
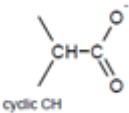
ID	GRUPO	ESTRUTURA	TIPO DE CÁTION
96	$N^{+}(CH_2)_3CH_3$		Ammonium
97	$N^{+}(CH_2)_4$		Ammonium
98	$N^{+}(CH_3)_3CH_2$		Ammonium
99	$N^{+}(CH_3)_2(CH_2)_2$		Ammonium
100	$NH^{+}(CH_2)_2CH_3$		Ammonium
101	$P^{+}(CH_2)_4$		Phosponium
102	$P^{+}(CH_2)_3CH_3$		Phosponium
103	$P^{+}(CH_3)_3CH_2$		Phosponium

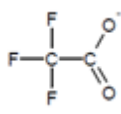
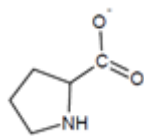
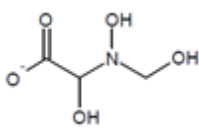
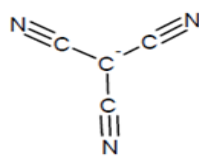
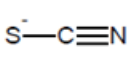
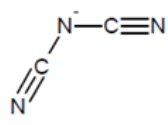
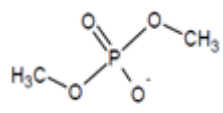
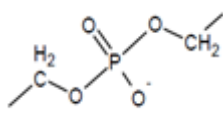
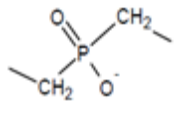
*Para os carbonos adjacentes ao nitrogênio

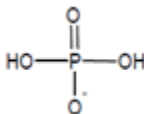
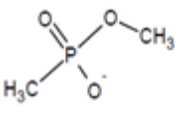
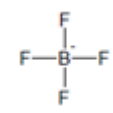
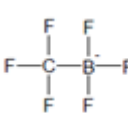
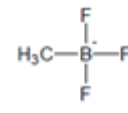
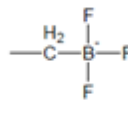
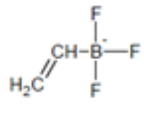
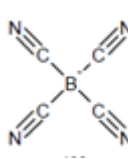
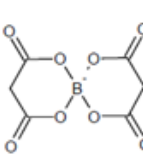
*Para os carbonos não adjacentes ao nitrogênio

Tabela A-2 - Grupos “aniônicos de primeiro nível”

ID	GRUPO	ESTRUTURA
104	CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₃	
105	CF ₂ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	
106	CF ₃ SO ₃ (-)	
107	CF ₂ SO ₃ (-)	
108	aCSO ₃ (-)	
109	CH ₃ SO ₃ (-)	
110	CH ₂ SO ₃ (-)	
111	HSO ₄ (-)	
112	CH ₃ OSO ₃ (-)	

ID	GRUPO	ESTRUTURA
113	CH ₂ OSO ₃ (-)	
114	[SULFOSUC]	
115	HCOO(-)	
116	CH ₃ COO(-)	
117	CH ₂ COO(-)	
118	NH ₂ CH ₂ COO(-)	
119	NH ₂ CHCOO(-)	
120	HOCHCOO(-)	
121	CH(cyc)COO(-)	

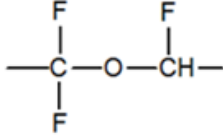
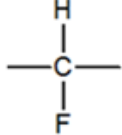
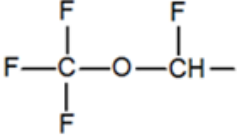
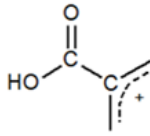
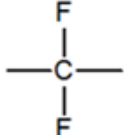
ID	GRUPO	ESTRUTURA
122	CF ₃ -COO(-)	
123	Prolinate	
124	THR	
125	C(CN) ₃ (-)	
126	SCN(-)	
127	N(CN) ₂ (-)	
128	CH ₃ PO ₄ CH ₃ (-)	
129	CH ₂ PO ₄ CH ₂ (-)	
130	CH ₂ PO ₂ CH ₂ (-)	

ID	GRUPO	ESTRUTURA
131	HOPO ₂ OH(-)	
132	CH ₃ PO ₃ CH ₃ (-)	
133	BF ₄ (-)	
134	CF ₃ BF ₃ (-)	
135	CH ₃ BF ₃ (-)	
136	CH ₂ BF ₃ (-)	
137	CH ₂ =CHBF ₃ (-)	
138	TCB	
139	BMB	

ID	GRUPO	ESTRUTURA
140	BMLB	
141	BOB	
142	BSCB	
143	PF6(-)	
144	InCl4(-)	
145	AlCl4(-)	
146	FeCl4(-)	
147	GaCl4(-)	
148	ZnCl3(-)	

ID	GRUPO	ESTRUTURA
149	Cl(-)	Cl^-
150	Br(-)	Br^-
151	I(-)	I^-
152	NO ₃ (-)	
153	ClO ₄ (-)	
154	CTF ₃	
155	(CF ₂) ₃ PF ₃ (-)	
156	Co(SN) ₄ (-)	
157	ReO ₄ (-)	

Tabela A-3 - Grupos "pseudomoleculares" e moleculares

ID	GRUPO	ESTRUTURA
158	CF ₂ OCHF	
159	CHF	
160	CF ₃ OCHF	
161	AC-COOH	
162	CF ₂	

A.2 Montagens de líquidos iônicos

Tabela A-4 - Exemplos de líquidos iônicos em que cada grupo proposto aparece

Grupo	Líquido iônico	Grupos por modelo	
		“GCVOL-IL”	“GCVOL-OL-60”
[Im]ANH	imidazolium hexanoato	2 [Im]ANH/ 3 [Im]ACH/ 1 CH ₂ COO(-)	3 CH ₂ / 1 CH ₃
[Im]AN-CH ₃	1-metilimidazolium acetato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]ANH/ 3 [Im]ACH/ 1 CH ₃ COO(-)	-
[Im]AN-CH ₂	1-etil-3-metilimidazolium acetato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CH ₃ COO(-)	1 CH ₃
[Im]AN-CH=CH ₂	1-etenil-3-octilimidazolium dicianamida	1 [Im]N-CH=CH ₂ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 N(CN) ₂ (-)	6 CH ₂ / 1 CH ₃
[Im]AN-CH ₂ -Ac	3-benzil-1-metilimidazolium cloreto	1 [Im]AN-CH ₃ / [Im]AN-CH ₂ -Ac/ 3 [Im]ACH/ 1 Cl(-)	5 ACH
[Im]AN-CH ₂ CONHCH ₂	1-butilamide-3-etilimidazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Im]AN-CH ₂ / 1 [Im]AN- CH ₂ CONHCH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	2 CH ₃ / 2 CH ₂
[Im]ACH	3-benzil-1-metilimidazolium tiocianato	1 [Im]AN-CH ₃ / [Im]AN-CH ₂ -Ac/ 3 [Im]ACH/ 1 SCN(-)	5 ACH
[Im]AC-CH ₃	1,3-dimetilimidazolium cloreto	2 [Im]AN-CH ₃ / 3 [Im]ACH/ 1 Cl(-)	-
[Prz]AN-CH ₃	2-etil-1-metilpyrazolium dicianamida	1 [Prz]AN-CH ₃ / 1 [Prz]AN-CH ₂ / 3 [Prz]ACH/ 1 N(CN) ₂ (-)	-
[Prz]AN-CH ₂	1,3,5-trimetil-2-propilpyrazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Prz]AN-CH ₃ / 1 [Prz]AN-CH ₂ / 2 [Prz]AC-CH ₃ / 1 [Prz]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	1 CH ₃ / 1 CH ₂
[Prz]ACH	2-butil-1,3,5-trimetilpyrazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Prz]AN-CH ₃ / 1 [Prz]AN-CH ₂ / 2 [Prz]AC-CH ₃ / 1 [Prz]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	1 CH ₃ / 2 CH ₂
[Prz]AC-CH ₃	2-etil-1,3,5-trimetilpyrazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Prz]AN-CH ₃ / 1 [Prz]AN-CH ₂ / 2 [Prz]AC-CH ₃ / 1 [Prz]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	1 CH ₃
[Py]ANH	3-hidroxiopropilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]ANH/ 2 [Py]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	1 CH ₂ / 1 CH ₂ OH/ 2 ACH/ 1 AC-CH ₂
[Py]AN-CH ₃	1-metilpyridinium metilsulfato	1 [Py]AN-CH ₃ / 2 [Py]ACH/ 1 CH ₃ OSO ₃ (-)	3 ACH
[Py]AN-CH ₂	1-propilpyridinium reniomato	1 [Py]AN-CH ₂ / 2 [Py]ACH/ 1 ReO ₄ (-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂ / 3 ACH
[Py]AN-CH ₂ OOCCH ₂	1-propioniloximetilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]AN-CH ₂ OOCCH ₂ / 2 [Py]ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₃	1 CH ₃ / 3 ACH
[Py]ACH	1-butilpyridinium tetrafluoroborato	1 [Py] AN-CH ₂ / 2 [Py] ACH/ 1 BF ₄ (-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂ / 3 ACH
[Py]AC-CH ₃	1-etil-2-metilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]AN-CH ₂ / 1 [Py]AC-CH ₃ / 1 [Py] ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-) SO ₂ CF ₃	1 CH ₃ / 3 ACH
[Py]AC-CH ₂	2-etil-1-metilpyridinium metilsulfato	1 [Py]AN-CH ₃ / 1 [Py]AC-CH ₂ / 1 [Py] ACH/ 1 CH ₃ OSO ₃ (-)	1 CH ₃ / 3 ACH
[Py]AC-CN	3-ciano-1-butilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]AN-CH ₂ / 1 [Py]AC[2,6]-CN/ 1 [Py] ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-) SO ₂ CF ₃	2 CH ₂ / 1 CH ₃ / 3 ACH

Grupo	Líquido iônico	Grupos por modelo	
		“GCVOL-IL”	“GCVOL-OL-60”
[Py]AC[2,6]-CN	3-ciano-1-butilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]AN-CH2/ 1 [Py]AC[2,6]-CN/ 1 [Py]ACH/ 1 CF3SO2N(-)SO2CF3	2 CH2/ 1 CH3/ 3 ACH
cCH2NH2(+)-CH2c	pyrrolidinium nitrato	1 cCH2NH2(+)-CH2c/ 1 NO3(-)	2 CH2(cíclico)
cCH2NH(+)-CH3CH2c	1-metilpyrrolidinium tetrafluoroborato	1 cCH2NH(+)-CH3CH2c/ 1 BF4(-)	2 CH2 (cíclico)
cCH2N(+)-CH2CH3CH2c	1-metil-1-propilpyrrolidinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 cCH2N(+)-CH2CH3CH2c/ 1 CF3SO2N(-)-SO2CF3	1 CH2/ 1 CH3
cCH2N(+)-CH2CH2CH2c	1,1-bis(2-metoxietil)pyrrolidinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 cCH2N(+)-CH2CH2CH2c/ 1 CF3SO2N(-)-SO2CF3	2 CH2 / 2 CH2(cíclico)/ 2 CH3O(eter)
[Morph]cCH2OCH2c	4-metilmorpholinium tetrafluoroborato	1 [Morph]cCH2OCH2c/ 1 [Morph]cCH2NHCH3(+)-CH2c/ 1 BF4(-)	-
[Morph]cCH2NHCH3(+)-CH2c	4-metilmorpholinium tetrafluoroborato	1 [Morph]cCH2OCH2c/ 1 [Morph]cCH2NHCH3(+)-CH2c/ 1 BF4(-)	-
[Morph]cCH2NH(+)-CH2CH2c	4-etilmorpholinium tetrafluoroborato	1 [Morph]cCH2OCH2c/ 1 [Morph]cCH2NHCH2(+)-CH2c/ 1 BF4(-)	1 CH3
[Morph]cCH2N(+)-CH3CH2CH2c	4-etil-4-metilmorpholinium etilsulfato	1 [Morph]cCH2OCH2c/ 1 [Morph]cCH2N(+)-CH3CH2CH2c/ 1 CH2OSO3(-)	2 CH3
[Quin]-CH2	1-butilquinolinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Quin]-CH2/ 1 CF3SO2N(-)SO2CF3	2 CH2/ 1 CH3
[iQuin]-CH2	N-octilisoquinolinium tiocianato	1 [Quin]-CH2/ 1 SCN(-)	6 CH2/ 1 CH3
NH3(+)-CH2	butilammonium tiocianato	1 NH3(+)-CH2/ 1 SCN(-)	2 CH2/ 1 CH3
NH2(+)-(CH2)2	bis(2-hidroxi-etil)ammonium propionate	1 NH2(+)-(CH2)2/ 1 CH2COO(-)	1 CH3/ 2 CH2OH
NH(+)-(CH3)3	trimetilammonium acetato	1 NH(+)-(CH3)3/ 1 CH3COO(-)	-
NH(+)-(CH2)3	tris(2-hidroxi-etil)ammonium pentanoate	1 NH(+)-(CH2)3/ 1 CH2COO(-)	1 CH3/ 2 CH2/ 3 CH2OH
N(+)-(CH2)3CH3	trietil(metil)ammonium metilsulfato	1 N(+)-(CH2)3CH3/ 1 CH3OSO3(-)	3 CH3
N(+)-(CH2)4	trietil(octil)ammonium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 N(+)-(CH2)4	4 CH3/ 6 CH2
N(+)-(CH3)3CH2	1-butil-3-[5-(trimetilazaniumyl)pentil]imidazolium bis(trifluorometilsulfonil)imida	2 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 N(+)-(CH3)3CH2	1 CH3/ 5 CH2
N(+)-(CH3)2(CH2)2	butil(etil)dimetilammonium bis(oxalato)borato	1 N(+)-(CH3)2(CH2)2/ 1 BOB	2 CH3/ 2 CH2
NH(+)-(CH2)2CH3	bis(2-hidroxi-etil)(metil)ammonium acetato	1 NH(+)-(CH2)2CH3/ 1 CH3COO(-)	2 CH2OH
P(+)-(CH2)4	trihexil(tetradecil)fosfonium cloreto	1 P(+)-(CH2)4/ 1 Cl(-)	4 CH3/ 24 CH2
P(+)-(CH2)3CH3	tributil(metil)fosfonium metilsulfato	1 P(+)-(CH2)3CH3/ 2 CH3OSO3(-)	3 CH3/ 6 CH2

Grupo	Líquido iônico	Grupos por modelo	
		“GCVOL-IL”	“GCVOL-OL-60”
P(+)(CH ₃) ₃ CH ₂	hexiltrimetilphosphonium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 P(+)(CH ₃) ₃ CH ₂ / 1 CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₃	1 CH ₃ / 4 CH ₂
CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₃	1-etil-2-metilpyridinium bis(trifluorometilsulfonil)imida	1 [Py]AN-CH ₂ / 1 [Py]AC-CH ₃ / 1 [Py] ACH/ 1 CF ₃ SO ₂ N(-) SO ₂ CF ₃	1 CH ₃ / 3 ACH
CF ₂ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	3-hexil-1-metilimidazolium bis(pentafluoroetilsulfonil)imida	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₂ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	1 CH ₃ / 4 CH ₂ / 2 CF ₃
CF ₃ SO ₃ (-)	1-propilpyridinium trifluorometanosulfonato	1 [Py]AN-CH ₂ / 2 [Py]ACH/ 1 CF ₃ SO ₃ (-)	1 CH ₃ / 1 CH ₂ / 3 ACH
CF ₂ SO ₃ (-)	3-heptyl-1-metilimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₂ SO ₃ (-)	1 CH ₃ / 5 CH ₂ / 1 CHF ₂
aCSO ₃ (-)	3-(2-cianoetil)-1-hexilimidazolium sulfobenzoato	2 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 aCSO ₃ (-)	1 CH ₃ / 5 CH ₂ / 1 CN/ 4 ACH/ 1 AC-COOH
CH ₃ SO ₃ (-)	1-etil-3-metilimidazolium metanosulfonato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CH ₃ SO ₃ (-)	1 CH ₃
CH ₂ SO ₃ (-)	3-metil-1-propilimidazolium etanosulfonato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CH ₂ SO ₃ (-)	2 CH ₃ / 1 CH ₂
HSO ₄ (-)	1-etil-3-metilimidazolium hidrogeno sulfato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 HSO ₄ (-)	1 CH ₃
CH ₃ O ₃ SO ₃ (-)	1-metilpyridinium metilsulfato	1 [Py]AN-CH ₃ / 2 [Py]ACH/ 1 CH ₃ O ₃ SO ₃ (-)	3 ACH
CH ₂ O ₃ SO ₃ (-)	4-etil-4-metilmorpholinium etilsulfato	1 [Morph]cCH ₂ OCH ₂ c/ 1 [Morph]cCH ₂ N(+)(CH ₃)CH ₂ CH ₂ c/ 1 CH ₂ O ₃ SO ₃ (-)	2 CH ₃
[SULFOSUC]	tetrabutylammonium bis(2-etilhexil)sulfosuccinato	1 N(+)(CH ₂) ₄ / [SULFOSUC]	8 CH ₃ / 16 CH ₂ / 2 >CH-
HCOO(-)	pentilammonium formate	1 NH ₃ (+)-CH ₂ / 1 HCOO(-)	1 CH ₃ / 3 CH ₂
CH ₃ COO(-)	1-metilimidazolium acetato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]ANH/ 3 [Im]ACH/ 1 CH ₃ COO(-)	-
CH ₂ COO(-)	etilammonium butirato	1 NH ₃ (+)-CH ₂ / CH ₂ COO(-)	2 CH ₃ / 1 CH ₂
NH ₂ CH ₂ COO(-)	tetrabutylphosphonium aminoacetato	1 P(+)(CH ₂) ₄ / 1 NH ₂ CH ₂ COO(-)	4 CH ₃ / 8 CH ₂
NH ₂ CHCOO(-)	1-metil-3-pentilimidazolium 2-aminopropionate	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 NH ₂ CHCOO(-)	2 CH ₃ / 3 CH ₂
HOCHCOO(-)	1-metilimidazolium 2-hydroxiopropionate	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]ANH/ 3 [Im]ACH/ 1 CHOHCOO(-)	1 CH ₃
CH(cyc)COO(-)	cholinium ciclopentano carboxilato	1 N(+)(CH ₃) ₃ CH ₂ / 1 CH(cyc)COO(-)	4 CH ₂ (cíclico)/ 1 CH ₂ OH
CF ₃ -COO(-)	1,3-dietilimidazolium trifluoroacetato	2 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₃ COO(-)	2 CH ₃
Prolinato	tetrabutylphosphonium prolinato	1 P(+)(CH ₂) ₄ / 1 NHCHCOO(-)	4 CH ₃ / 11 CH ₂
THR	tributil(metil)ammonium treonato	1 N(+)(CH ₂) ₃ CH ₃ / 1 THR	3 CH ₃ / 6 CH ₂

Grupo	Líquido iônico	Grupos por modelo	
		“GCVOL-IL”	“GCVOL-OL-60”
C(CN)3(-)	1-butil-3-metilpyridinium tricianometano	2 [Py]ACH/ 1 [Py]AN-CH2/ 1 C(CN)3(-)	1 CH3/ 2 CH2/ 1 AC-CH3/ 2 ACH
SCN(-)	3-benzil-1-metilimidazolium tiocianato	1 [Im]AN-CH3/ [Im]AN-CH2-Ac/ 3 [Im]ACH/ 1 SCN(-)	5 ACH
N(CN)2(-)	1-butil-1-metilpyrrolidinium dicianamida	1 cCH2N(+)-CH2CH3CH2c/ 1 N(CN)2(-)	1 CH3/ 2 CH2/ 2 CH2(cíclico)
CH3PO4CH3(-)	3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-1-metilimidazolium dimetilfosfato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH3PO4CH3(-)	2 CH2/ 2 CH2O(eter)/ 2 CH3O(eter)
CH2PO4CH2(-)	1,3-dibutilimidazolium dibutilfosfato	2 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH2PO4CH2(-)	4 CH3/ 8 CH2
CH2PO2CH2(-)	trimetiloctilphosphonium bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato	1 P(+)(CH3)3CH2/ 1 CH2PO2CH2(-)	9 CH3/ 8 CH2/ 2 >CH-/ 2 C
HOPO2OH(-)	trimetilammonium dihidrogeno fosfato	1 NH(+)(CH3)3/ HOPO2OH(-)	-
CH3PO3CH3(-)	1-etil-3-metilimidazolium metilfosfonato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH3PO3CH3(-)	1 CH3
BF4(-)	1-metilpyrrolidinium tetrafluoroborato	1 cCH2NH(+)-CH3CH2c/ 1 BF4(-)	2 CH2 (cíclico)
CF3BF3(-)	1-(2-metoxietil)-1-metilpiperidinium (trifluorometil)trifluoroborato	1 cCH2NH(+)-CH2CH3CH2c/ 1 CF3BF3(-)	1 CH2/ 3 CH2(cíclico)/ 1 CH3O(eter)
CH3BF3(-)	1-etil-3-metilimidazolium trifluoro(metil)borato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH3BF3(-)	1 CH3
CH2BF3(-)	1-etil-3-metilimidazolium butiltrifluoroborato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH2BF3(-)	1 CH3/ 2 CH2
CH2=CHBF3(-)	1-etil-3-metilimidazolium eteniltrifluoroborato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 CH2=CHBF3(-)	-
TCB	1-butil-3-metilpyridinium tetracianoborato	1 [Py]AN-CH2/ 2 [Py]ACH/ 1 TCB	1 CH3/ 2 CH2/ 2 ACH/ 1 AC-CH3
BMB	(tributil)octilphosphonium bis(malonato)borato	1 P(+)(CH2)4/ 1 BMB	4 CH3/ 12 CH2
BMLB	1-butil-3-metilimidazolium bis(2-metilactato)borato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 BMLB	1 CH3/ 2 CH2
BOB	1-butil-3-metilimidazolium bis(oxalato)borato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 BOB	1 CH3/ 2 CH2
BSCB	1-butil-3-metilimidazolium bis(salicilato)borato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 BSCB	1 CH3/ 2 CH2
PF6(-)	1-etil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 PF6	1 CH3
InCl4(-)	1-metil-3-pentilimidazolium tetracloroindato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 InCl4(-)	1 CH3/ 3 CH2
AlCl4(-)	1,3-dimetilimidazolium tetracloroaluminato	2 [Im]AN-CH3/ 3 [Im]ACH/ 1 AlCl4(-)	-
FeCl4(-)	1-butil-3-metilimidazolium tetracloroferrato	1 [Im]AN-CH3/ 1 [Im]AN-CH2/ 3 [Im]ACH/ 1 FeCl4(-)	1 CH3/ 2 CH2

Grupo	Líquido iônico	Grupos por modelo	
		“GCVOL-IL”	“GCVOL-OL-60”
GaCl ₄ (-)	1-metil-3-pentilimidazolium tetraclorogalato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 GaCl ₄ (-)	1 CH ₃ / 3 CH ₂
ZnCl ₃ (-)	1-butil-3-metilimidazolium triclorozincato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 ZnCl ₃ (-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂
Cl(-)	tributil(octil)fosfonium cloreto	1 P ⁽⁺⁾ (CH ₂) ₄ / 1 Cl(-)	4 CH ₃ / 12 CH ₂
Br(-)	3-metil-1-propilimidazolium brometo	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 Br (-)	1 CH ₃ / 1 CH ₂
I(-)	3-hexil-1-metilimidazolium iodeto	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 I (-)	1 CH ₃ / 4 CH ₂
NO ₃ (-)	metiltrioctilammonium nitrato	1 N ⁽⁺⁾ (CH ₂) ₃ CH ₃ / 1 NO ₃ (-)	3 CH ₃ / 18 CH ₂
ClO ₄ (-)	4-(3-fluoropropil)-4-metilmorpholinium perchlorate	1 [Morph]cCH ₂ N ⁽⁺⁾ CH ₃ CH ₂ CH ₂ c/ 1 [Morph]cCH ₂ OCH ₂ c/ 1 ClO ₄ (-)	1 CH ₂ / 1 CH ₂ F
CTF ₃	2,3-dimetil-1-propilimidazolium tris(trifluorometilsulfonil)metilde	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 2 [Im]ACH/ 1 [Im]C-CH ₃ / 1 CTF ₃	1 CH ₃ / 1 CH ₂
(CF ₂) ₃ F ₃ P(-)	1-butil-3-metilpyridinium tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	1 [Py]AN-CH ₂ / 2 [Py]ACH/ 1 (CF ₂) ₃ F ₃ P(-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂ / 3 CF ₃ / 2 ACH/ 1 AC-CH ₃
Co(SN) ₄ (-)	trihexil(tetradecil)fosfonium tetraiothiocianatocobaltate	1 P ⁽⁺⁾ (CH ₂) ₄ / 1 Co(SN) ₄ (-)	4 CH ₃ / 24 CH ₂
ReO ₄ (-)	1-propilpyridinium reniomato	1 [Py]AN-CH ₂ / 2 [Py]ACH/ 1 ReO ₄ (-)/ 1 ReO ₄ (-)	1 CH ₃ / 1 CH ₂ / 3 ACH
CF ₂ OCHF	1-butil-3-metilimidazolium 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₂ SO ₃ (-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂ / 1 CF ₃ / 1 CH ₂ OCHF
CHF	trihexil(tetradecil)fosfonium 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanesulfonato	1 P ⁽⁺⁾ (CH ₂) ₄ / 1 CF ₂ SO ₃ (-)	4 CH ₃ / 24 CH ₂ / 1 CF ₃ / 1 CHF
CF ₃ OCHF	1-butil-3-metilimidazolium 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato	1 [Im]AN-CH ₃ / 1 [Im]AN-CH ₂ / 3 [Im]ACH/ 1 CF ₂ SO ₃ (-)	1 CH ₃ / 2 CH ₂ / 1 CF ₃ OCHF

APÊNDICE B – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CADA GRUPO

Tabela B-1 - Parâmetros estimados para os grupos do método “GCVOL-IL”

ID	GRUPO	A (cm ³ /mol)	10 ³ B (cm ³ /mol.K)
61	[Im]ANH	113,66	58,88
62	[Im]AN-CH3	119,25	88,52
63	[Im]AN-CH2	112,07	60,10
64	[Im]AN-CH=CH2	133,79	62,26
65	[Im]AN-CH2-Ac	111,58	73,28
66	[Im]AN-CH2CONHCH2	100,39	211,31
67	[Im]ACH	-50,00	-46,00
68	[Im]AC-CH3	-56,98	11,99
69	[Prz]AN-CH3	-15,62	122,70
70	[Prz]AN-CH2	-98,66	466,11
71	[Prz]ACH	180,76	62,58
72	[Prz]AC-CH3	8,11	-278,57
73	[Py]ANH	147,52	-73,78
74	[Py]AN-CH3	106,58	99,91
75	[Py]AN-CH2	147,52	-84,04
76	[Py]AN-CH2OOCCH2	170,79	-41,80
77	[Py]ACH	-49,70	19,76
78	[Py]AC-CH3	-3,52	-84,76
79	[Py]AC-CH2	-27,68	-66,91
80	[Py]AC-CN	29,58	-5,41
81	[Py]AC[2,6]-CN	-41,70	29,00
82	cCH2NH2(+)-CH2c	36,42	69,52
83	cCH2NH(+)-CH3CH2c	65,82	-1,09
84	cCH2N(+)-CH2CH3CH2c	62,70	-9,88
85	cCH2N(+)-CH2CH2CH2c	-35,30	214,56
86	[Morph]cCH2OCH2c	-74,45	-14,25
87	[Morph]cCH2NHCH3(+)-CH2c	176,94	15,44
88	[Morph]cCH2NH(+)-CH2CH2c	160,31	12,77
89	[Morph]cCH2N(+)-CH3CH2CH2c	185,48	-25,34
90	[Quin]-CH2	110,19	12,70
91	[iQuin]-CH2	141,08	-67,47
92	NH3(+)-CH2	25,25	35,19
93	NH2(+)-(CH2)2	52,71	-24,10
94	NH(+)-(CH3)3	43,20	93,67
95	NH(+)-(CH2)3	48,39	17,62
96	N(+)-(CH2)3CH3	61,22	-53,18
97	N(+)-(CH2)4	61,89	-135,53
98	N(+)-(CH3)3CH2	6,47	225,33
99	N(+)-(CH3)2(CH2)2	6,71	156,10
100	NH(+)-(CH2)2CH3	35,61	80,01
101	P(+)-(CH2)4	85,66	-138,99

ID	GRUPO	A (cm ³ /mol)	10 ³ B (cm ³ /mol.K)
102	P(+)(CH ₂) ₃ CH ₃	266,31	-601,18
103	P(+)(CH ₃) ₃ CH ₂	158,96	-141,37
104	CF ₃ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₃	108,42	114,67
105	CF ₂ SO ₂ N(-)SO ₂ CF ₂	136,37	-125,80
106	CF ₃ SO ₃ (-)	56,06	53,16
107	CF ₂ SO ₃ (-)	35,51	43,03
108	aCSO ₃ (-)	-168,85	526,59
109	CH ₃ SO ₃ (-)	56,30	-16,86
110	CH ₂ SO ₃ (-)	14,92	56,35
111	HSO ₄ (-)	39,51	-13,45
112	CH ₃ OSO ₃ (-)	-99,23	573,34
113	CH ₂ OSO ₃ (-)	50,31	-27,84
114	[SULFOSUC]	106,06	4,74
115	HCOO(-)	25,73	5,00
116	CH ₃ COO(-)	43,89	-6,36
117	CH ₂ COO(-)	33,78	-24,58
118	NH ₂ CH ₂ COO(-)	24,88	55,10
119	NH ₂ CHCOO(-)	35,33	-26,51
120	HOCHCOO(-)	21,66	20,23
121	CH(cyc)COO(-)	-68,48	300,57
122	CF ₃ -COO(-)	58,37	-0,24
123	Prolinate	18,07	23,92
124	THR	104,02	-26,77
125	C(CN) ₃ (-)	55,50	45,31
126	SCN(-)	32,02	8,33
127	N(CN) ₂ (-)	39,35	15,85
128	CH ₃ PO ₄ CH ₃ (-)	14,23	199,56
129	CH ₂ PO ₄ CH ₂ (-)	71,89	-82,90
130	CH ₂ PO ₂ CH ₂ (-)	24,73	29,61
131	HOPO ₂ OH(-)	-35,35	254,41
132	CH ₃ PO ₃ CH ₃ (-)	52,64	48,55
133	BF ₄ (-)	30,31	25,49
134	CF ₃ BF ₃ (-)	19,33	157,54
135	CH ₃ BF ₃ (-)	71,22	-62,55
136	CH ₂ BF ₃ (-)	21,22	41,35
137	CH ₂ =CHBF ₃ (-)	70,05	-24,46
138	TCB	58,33	142,74
139	BMB	103,89	92,87
140	BMLB	155,81	47,93
141	BOB	98,06	25,80
142	BSCB	171,84	57,08
143	PF ₆ (-)	49,50	31,16
144	InCl ₄ (-)	89,62	53,33
145	AlCl ₄ (-)	82,57	54,83

ID	GRUPO	A (cm ³ /mol)	10 ³ B (cm ³ /mol.K)
146	FeCl ₄ (-)	90,41	21,11
147	GaCl ₄ (-)	64,44	114,67
148	ZnCl ₃ (-)	33,95	96,97
149	Cl(-)	10,95	3,22
150	Br(-)	0,68	71,79
151	I(-)	45,93	-27,01
152	NO ₃ (-)	41,15	-57,24
153	ClO ₄ (-)	45,01	-12,78
154	CTF ₃	223,59	-68,54
155	(CF ₂) ₃ F ₃ P(-)	45,91	66,23
156	Co(SN) ₄ (-)	276,31	132,75
157	ReO ₄ (-)	8,47	170,65
158	CF ₂ OCHF	48,61	36,81
159	CHF	19,45	-12,59
160	CF ₃ OCHF	25,46	169,75
161	AC-COOH	12,44	37,17
162	CF ₂	11,64	46,56

Tabela B-2 - Grupos e parâmetros utilizados do modelo "GCVOL-OL-60"

ID	GRUPO	A (cm ³ /mol)	10 ³ B (cm ³ /mol.K)	10 ⁵ C (cm ³ /mol.K ²)
1	-CH3	16,43	55,62	0,00
2	-CH2-(cadeia)	12,04	14,10	0,00
3	>CH-(cadeia)	7,30	-26,06	0,00
4	C(cadeia)	87,80	-619,90	88,22
5	ACH	9,93	17,41	0,00
6	AC-CH3	24,71	21,11	0,00
7	AC-CH2-	16,84	-4,64	0,00
10	CH2d	32,69	-60,14	16,28
11	-CHd	-1,65	93,42	-14,39
13	-CH2OH	36,73	-71,25	14,06
14	>CHOH	14,26	-8,19	0,00
15	AC-OH	46,35	-167,00	22,13
20	CH3COO(ester)	53,82	-62,34	18,80
21	CH2COO(ester)	36,32	-36,46	11,52
24	ACCOO(ester)	27,61	-20,77	0,00
25	CH3O(eter)	19,87	50,60	0,00
26	-CH2O-(eter)	13,57	26,68	0,00
27	>CHO-(eter)	-103,20	684,30	-105,60
39	-COOH	20,52	23,39	0,00
41	CH2(cíclico)	15,65	5,99	0,00
42	CH(cíclico)	-52,95	295,60	-31,38
44	-CF3	8,66	218,70	-28,30
45	-CHF2	14,57	123,60	-15,26
46	-CH2F	-14,23	276,30	-40,00
48	-Br	36,89	-83,88	18,30
53	-CH2-NH2(amina)	36,93	-67,32	18,82
60	-CN(nitrila)	17,56	20,30	0,00