

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG

**GIANE BENVINDA DAMAS**

**DESIGN DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA CAPTURA DE GASES: AVALIAÇÃO  
DAS INTERAÇÕES CÁTION-ÂNION E ÍON-GÁS E SEU EFEITO NA  
SOLUBILIDADE**

**Alfenas/MG**

**2014**

**GIANE BENVINDA DAMAS**

**DESIGN DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA CAPTURA DE GASES: AVALIAÇÃO  
DAS INTERAÇÕES CÁTION-ÂNION E ÍON-GÁS E SEU EFEITO NA  
SOLUBILIDADE**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa.

**Alfenas/MG**

**2014**

Damas, Giane Benvinda.

Design de líquidos iônicos para captura de gases: avaliação das interações cátion-ânion e íon-gás e seu efeito na solubilidade / Giane Benvinda Damas, Alfenas. - 2014.

180 f. -

Orientador: Luciano Tavares da Costa

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Gases estufa. 2. Líquidos Iônicos. 3. Solubilidade. 4. Físico-química. I. Costa, Luciano Tavares da. II. Título.

CDD: 541.2

**GIANE BENVINDA DAMAS**

**DESIGN DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA CAPTURA DE GASES: AVALIAÇÃO  
DAS INTERAÇÕES CÁTION-ÂNION E ÍON-GÁS E SEU EFEITO NA  
SOLUBILIDADE**

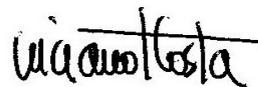
A banca-examinadora abaixo assinada aprova o trabalho apresentado como parte dos requisitos para a aprovação da defesa do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovado em: 13/05/2014

Prof<sup>o</sup>. Dr. Luciano Tavares da Costa

Instituição: Universidade Federal Fluminense

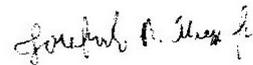
Assinatura:



Prof<sup>o</sup>. Dr. Josefredo Pliego Júnior

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rey

Assinatura:



Prof<sup>o</sup>. Dr. Ihosvany Camps Rodríguez

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Dedico a Deus, aos meus pais e família e à minha querida amiga Amina Backr Awad Dias (*in memoriam*), pelo apoio na realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida e à CAPES, pela bolsa concedida.

Ao meu orientador e amigo Luciano Tavares da Costa, pela paciência e dedicação com que conduziu o trabalho durante todo este período. Sou muito grata à sua orientação e a à sua forma inteligente e motivadora de me encaminhar neste processo.

À Dirlane Carmo, pela amizade e pelo apoio psicológico nos momentos mais difíceis desta jornada.

Aos amigos e colegas do Grupo de Pesquisa de Modelagem Molecular e Simulação Computacional (mais conhecido como família MOLMOD) pela amizade, sugestões e auxílio prestado: Anna Carolina Octaviani, Tuanan Lourenço, Flávia Arantes, Bianca Vitto, Iago F. da Silva, Thiago Castilho, Poliany Santos, Patrícia Azarias, Gabriela Costa e Marina Godoi.

Agradecimento especial à Amina Backr Awad Dias, membro do nosso grupo de pesquisa por dois anos e parte importante na realização dos cálculos de muitos sistemas estudados neste trabalho. Por todo o tempo em que trabalhamos juntas, coordenar o trabalho de Amina foi essencial para o meu crescimento profissional e sua amizade foi muito importante pra mim. Foi, porque infelizmente, perdemos nossa querida companheira de uma forma tão trágica e inesperada. Amina sempre será por mim lembrada, como uma pessoa doce, prestativa e uma profissional realmente competente!

Aos amigos da pós-graduação Aline Castro, Luana Giusto e Jefferson Campomori.

À minha família, em especial aos meus pais Noene de F. S. Damas e João Batista Damas (*in memoriam*) e ao meu irmão Ruan Carlos de Oliveira, pelo amor incondicional.

Ao amigo Willian Hermoso, pelas discussões sempre produtivas, auxílio incondicional às minhas dúvidas e problemas e pelo carinho. Não concordamos em tudo, mas amizades verdadeiras não precisam fazê-lo sempre. À amiga Karla Andriani Furtado, pelo carinho, pelas conversas sempre regadas a boas risadas e apoio constante em todos os setores da minha vida. Sua amizade é realmente imprescindível para mim.

Ao amigo e pós-doc Maurício Silva, por todo o apoio dado no trabalho e a todos os amigos que fiz durante as visitas às outras universidades e congressos.

Aos amigos de longa data Dênis Colli, Tiago Felipe, Newkelly Silva, Vanessa Paiva. Obrigada por estarem tão presentes na minha vida!

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o Céu, enquanto as cheias as baixam para a terra, sua mãe.

(LEONARDO DA VINCI)

## RESUMO

A geração de energia a partir de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de gases de efeito estufa, especialmente CO<sub>2</sub>, o qual tem sido associado à mudança climática global. SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S podem ser encontrados em plantas de geração de energia, bem como emitidos através de atividade vulcânica e em campos de gás natural, respectivamente. Neste sentido, Líquidos Iônicos (LI) são materiais promissores para captura e separação de gases em correntes gasosas, devido a propriedades como: baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão, alta estabilidade e capacidade de dissolução de gases. Neste trabalho, foram avaliados os mecanismos de interação de LI com os gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, em três etapas. Na primeira, foram analisados sistemas cátion-gás e ânion-gás, para verificação do papel do cátion e ânion sobre as interações do gás com LI. Os cátions estudados incluem a família de imidazólio, de [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup> a [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>, família de tetraalquilamônio, tetraalquilsfosfônio e imidazólio funcionalizado com grupamentos éter, enquanto os ânions abrangem a família de halogenetos, ânions fluorinados, [acetato]<sup>-</sup> e ânions [sulfato]<sup>-</sup> e alquilsulfato. Na segunda etapa, foi avaliada a interação cátion-ânion e seu efeito sobre a solubilidade de gases, considerando os pares iônicos [C<sub>1</sub>mim]X, em que X= [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e pares com cátion funcionalizado com grupamento éter, aqui denominados [C<sub>1</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N] a [C<sub>1</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N]. Na última etapa, a interação CO<sub>2</sub>-par iônico foi avaliada em sistemas [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Além de sistemas amplamente estudados como aqueles baseados em imidazólio e ânion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, foram propostos seis novos sistemas, os quais correspondem aos sistemas funcionalizados com grupamento éter e um sistema desenvolvido a partir dos resultados obtidos previamente. Foram montados, no mínimo, 4 configurações para cada sistema, as quais foram otimizadas a nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*. O nível de teoria M06-2X/6-311+G\*\* foi utilizado para avaliação de efeitos de dispersão em sistemas com cadeias alquilas extensas. Cálculos de frequências vibracionais foram realizados após as otimizações, para avaliar se a geometria obtida correspondia a um estado de transição ou mínimo. A força de interação foi avaliada através de cálculos de energia de ligação com correção de erro de superposição de *basis set* pelo método de Boys-Bernard e comparados com cálculos de QTAIM realizados para alguns sistemas. A distribuição de carga foi analisada a partir de cálculos de cargas parciais, bem como de mapas de potencial eletrostático baseados na densidade eletrônica. As propriedades termodinâmicas dos pares iônicos foram estimadas a partir das frequências vibracionais obtidas para os sistemas. Neste contexto, espera-se que este trabalho sirva como referência para estudos teóricos e experimentais dos novos sistemas propostos.

**Palavras-Chave:** Captura De Gases. Líquidos Iônicos. Solubilidade. Interações Intermoleculares. Simulação Computacional.

## ABSTRACT

The energy generation from fossil fuels is one of the greenhouse gases main sources, especially CO<sub>2</sub>, which have been associated to the global climate change. SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S can be encountered in energy plants, such as emitted through volcanic activity and natural gas fields, respectively. In this sense, Ionic Liquids (IL) are promising materials to gas capture and separation, due to properties as: low vapor pressure, low melting points, high stability and capability to dissolve gases. In this work, IL-gas interactions were evaluated, considering CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gases. In the first step, anion-gas and cation-gas interactions were analyzed for evaluating the cation and anion role in interactions with IL. Imidazolium-based IL, including [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup> to [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>, tetraalkylammonium and tetraalkylphosphonium-based IL and Imidazolium-functionalized cations with ether groups were considered in this project, while anions include halide, fluorinated ones, acetate and sulfate/alkylsulfate ones. In the second step, the cation-anion interaction was appreciated and its effect over gas solubility, considering [C<sub>1</sub>mim]X, where X= [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] and ionic pairs with functionalized cation with ether groups, here called [C<sub>1</sub>Od<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] a [C<sub>1</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N]. In the last step, CO<sub>2</sub>-ion pair interaction was assessed in [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] systems. It was proposed here six novel ionic pairs, corresponding to functionalized systems with ether groups and the system developed about results obtained. For *ab initio* calculations, it was considered four system configurations, which were optimized using B3LYP and M06-2X levels of theory, this last used for assessment of extended alkyl chains, and 6-311+G\*\* basis set. Vibrational frequencies calculations were made after the optimizations, for analyzing if the geometry corresponds to either minimum or transition state. The interaction strength were evaluated through binding energy calculations with Basis Set Superposition Error correction using Boys-Bernard method, and compared to QTAIM calculations made for some systems. Charge distribution Analysis was done through partial charges calculations and Electrostatic Potential Surfaces. The thermodynamic properties were estimated from the vibrational frequencies obtained for the systems. In this context, it is expected that this work serve as a reference for theoretical and experimental studies of the novel proposed systems.

**Keywords:** Gas Capture. Ionic Liquids. Solubility. Intermolecular Interactions. Computational Simulations.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação da variação da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico ao longo da história.....17
- Figura 2- Evidência do contínuo e acelerado crescimento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, no período de 1958-2010. ....18
- Figura 3- Porcentagem das emissões de dióxido de carbono provenientes de fontes de geração de energia (A), porcentagens referentes à subdivisão da geração de eletricidade em fontes renováveis, gás natural, carvão, nuclear e outros derivados de petróleo (B). ....19
- Figura 4- Fórmula Estrutural dos ânions sulfato e R-alkilsulfato. ....66
- Figura 5- Fórmula estrutural dos ânions [Ac]<sup>-</sup>, [FAP]<sup>-</sup> e [TFA]<sup>-</sup>, respectivamente. ....66
- Figura 6- Fórmula estrutural dos ânions fluorinados [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> e [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. ....67
- Figura 7- Fórmula Estrutural dos cátions tetra-alkilamônio e tetra-alkilfosfônio. ....67
- Figura 8- Fórmula estrutural da família do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>.....68
- Figura 9- Fórmula estrutural dos cátions funcionalizados com grupamento(s) éter. ....68
- Figura 10- Geometrias otimizadas dos complexos [fosfônio]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> (A), [C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub> (B) e [C<sub>2</sub>mim][H<sub>2</sub>S] (C). Em evidência, a definição dos comprimentos de ligação d<sub>1</sub> e d<sub>2</sub>. As esferas de coloração cinza, azul, vermelha, branca, amarela e laranja representam os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, enxofre e fósforo, respectivamente. ....70
- Figura 11- Topologia de [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> obtida a partir de QTAIM. As linhas pontilhadas correspondem a interações fracas e as linhas pretas sólidas, a ligações covalentes. Evidencia-se a interação entre o oxigênio de CO<sub>2</sub> (O19) e os dois átomos de hidrogênio do cátion (H11 e H7). As esferas de coloração cinza, vermelha, azul e branca representam carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. As pequenas esferas verdes indicam pontos

	críticos de ligação e a pequena esfera vermelha, o ponto crítico de anel.....	75
Figura 12-	Geometrias otimizadas para os sistemas [TMA] <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> (A) e [C <sub>1</sub> Oemim] <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> (B) a nível de teoria B3LYP/6-311+G**. Em evidência, a distância interatômica d <sub>2</sub> . As esferas de coloração cinza, azul, vermelha e branca representam átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.....	76
Figura 13-	Mapa do Potencial Eletrostático sobre o sistema [TMA] <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> . Isovalor: 0,0004; Escala: 0,070 a 0,160. Método: B3LYP, função de base 6-311+G**. No espectro, quanto mais próximo do vermelho, maior a concentração de carga negativa na região. ....	77
Figura 14-	Topologia do sistema [TMA] <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> obtido por QTAIM a nível de teoria B3LYP/ 6-311+G**. As linhas pontilhadas correspondem a interações fracas e as linhas pretas sólidas, a ligações covalentes. Evidenciam-se as interações entre o oxigênio de CO <sub>2</sub> (O19) e os três átomos de hidrogênio do cátion (H10, H13 e H7). As esferas de coloração cinza, vermelha, azul e branca representam carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. As pequenas esferas de coloração verde, vermelha e azul indicam pontos críticos de ligação, de anel e de gaiola, respectivamente. ....	78
Figura 15-	Relação entre as distâncias interatômicas de OCO e Energia de Ligação Cátion-CO <sub>2</sub> .....	79
Figura 16-	Geometrias otimizadas para os sistemas (A) [TEA] <sup>+</sup> -SO <sub>2</sub> ; (B) [C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> -SO <sub>2</sub> .Método: B3LYP, conjunto de funções de base: 6- 311+G**. ....	80
Figura 17-	Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas [fosfônio] <sup>+</sup> -SO <sub>2</sub> , isovalor 0,0004 e escala de 0,090 a 0,220 (A) e [TEA] <sup>+</sup> -SO <sub>2</sub> , isovalor 0,0004 e escala de -0,070 a 0,160 (B). Em evidência a polarização da ligação O-S correspondente a d <sub>1</sub> . As esferas de coloração cinza, azul, laranja, amarela, vermelha e branca representam os átomos de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. ....	81
Figura 18-	Estruturas otimizadas dos sistemas [C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Odmim] <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> S e [C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> S a nível B3LYP/6-311+G**. ....	81

Figura 19- Geometrias otimizadas para os sistemas cloreto-CO <sub>2</sub> (A) e iodeto-CO <sub>2</sub> (B). Em destaque, as distâncias mínimas de ligação e os ângulos do gás CO <sub>2</sub> .....	86
Figura 20- Mapas de Potencial Eletrostático dos sistemas Cl <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> (A) e I <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> (B). Escala: -0,200 a -0,100; isovalor: 0,0004.....	87
Figura 21- Topologias obtidas por QTAIM para [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> (A), [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .CO <sub>2</sub> (B) e [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> (C). As densidades eletrônicas destacadas são relativas aos PCL. ....	89
Figura 22- Topologia obtida por QTAIM para [FAP] <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> .....	90
Figura 23- Mapas de Potencial Eletrostático para sulfato-CO <sub>2</sub> , isovalor:0,0004 e escala de -0,310 a -0,280 (A) [MeSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> , isovalor 0,0004, escala de -0,180 a -0,080 (B). ....	91
Figura 24- Topologias obtidas por QTAIM para os sistemas [MeSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> S (A) e [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> S (B). ....	92
Figura 25- Topologia obtida por QTAIM para [Ac] <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> . A densidade eletrônica sobre o PCL da interação é de 0,032560 ua.....	93
Figura 26- Estruturas otimizadas para os sistemas Br <sup>-</sup> -SO <sub>2</sub> (A) e Br <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub> (B). Evidencia-se a diferença da distância interatômica X-O de ambos os gases. ....	94
Figura 27- Mapa de Potencial Eletrostático para e I <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> S, isovalor de 0,0004 escala de -0,170 a -0,050 (A) e geometria otimizada evidenciando os comprimentos de ligação H-S (B).....	95
Figura 28- Gráfico do ângulo do gás SO <sub>2</sub> em função da energia de ligação do gás complexado com o ânion. R=0,97731.....	95
Figura 29- Relação entre <i>Frequency Split</i> ( $\Delta\nu'$ ) e desvio do ângulo CO <sub>2</sub> dos sistemas ânion-CO <sub>2</sub> em relação ao gás isolado (180,0°). R=0,93022 .....	98
Figura 30- <i>Frequency Split</i> ( $\Delta\nu'$ ) de CO <sub>2</sub> em interação com diferentes tipos de ânions.....	98
Figura 31- Relação entre a Frequência do estiramento simétrico e a variação do comprimento de ligação H-S do gás H <sub>2</sub> S (d <sub>2</sub> ) após interações com os ânions. R=-0,99827 .....	99
Figura 32- Energia de Ligação dos sistemas cátion-gás, em que X=CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> S. [TMA] <sup>+</sup> -1A; [TEA] <sup>+</sup> -2A; [TBA] <sup>+</sup> -4A; [THA] <sup>+</sup> -6A;	

[Fosfônio] <sup>+</sup> -F; 1F, 2F, 4F, 6F, correspondem ao [TMF] <sup>+</sup> , [TEF] <sup>+</sup> , [TBF] <sup>+</sup> , [THF] <sup>+</sup> ; 1I-[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup> ; 2I-[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup> ; 3I-[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup> ; 4I-[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> ; 5I-[C <sub>5</sub> mim] <sup>+</sup> ; 6I-[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup> ; 8I-[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> ; 1-[C <sub>1</sub> Odmim] <sup>+</sup> ; 2-[C <sub>1</sub> OC <sub>3</sub> Odmim] <sup>+</sup> ; 3-[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Odmim] <sup>+</sup> ; 4-[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim] <sup>+</sup> ; 5-[C <sub>1</sub> Oemim] <sup>+</sup> em nível de teoria B3LYP/6-311+G**.	100
Figura 33- Energia de Ligação (kJ/mol) para os sistemas ânion-gás. Os ânions sulfato e fluoreto não estão representados.	101
Figura 34- Orbitais HOMO e LUMO para a molécula de SO <sub>2</sub> e suas energias. Isovalor: 0,02.	102
Figura 35- Topologia para o sistema [C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] obtida por QTAIM a nível de teoria B3LYP/6-311+G**. As pequenas esferas verdes indicam pontos críticos de ligação, enquanto as vermelhas, pontos críticos de anel.	105
Figura 36- Relação entre a Energia de Ligação (kJ/mol) com a variação do ânion para os sistemas C <sub>1</sub> mim-ânion. Os dados foram obtidos a nível B3LYP/6-311+G**.	106
Figura 37- Cargas Parciais (A) e Mapa de Potencial Eletrostático (B) para o sistema [C <sub>1</sub> mim][MeSO <sub>4</sub> ] a B3LYP/6-311+G**. Escala -0,010 a 0,080, isovalor: 0,0004.	108
Figura 38- Cargas Parciais (A) e Mapa de Potencial Eletrostático (B) para o sistema [C <sub>1</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] a B3LYP/6-311+G**. Escala: -0,075 a 0,070, isovalor: 0,0004.	108
Figura 39- Estruturas otimizadas dos sistemas [C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (A), [C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (B) e [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (C) em nível de cálculo B3LYP/6-311+G**.	110
Figura 40- Cargas Parciais para o sistema [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N].	111
Figura 41- Geometrias otimizadas para [C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (A) e [C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup> (B), obtidas a nível B3LYP/6-311+G**. No modelo de bastão, a coloração azul-clara, azul-escura, branca, amarela, vermelha e verde representam átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, oxigênio e flúor, respectivamente.	112

Figura 42- Mapas de Potencial Eletrostático dos sistemas [C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (A) e [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (B) a B3LYP+G <sup>**</sup> . Escala: -0,050 a 0,050, isovalor: 0,0004. ....	113
Figura 43- Relação entre Energia de Ligação e a variação do cátion nos sistemas cátion-Tf <sub>2</sub> N. Nível de cálculo: B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	114
Figura 44- Geometria otimizada do sistema [C <sub>1</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]. Método: B3LYP, função de base: 6-311+G <sup>**</sup> .....	116
Figura 45- Geometrias otimizadas dos sistemas [C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N] (A), [C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N] (B) e [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (C). Método: B3LYP, função de base: 6-311+G <sup>**</sup> . ....	117
Figura 46- Topologia obtida por QTAIM para o sistema [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] em nível de cálculo B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	118
Figura 47- Topologia obtida por QTAIM para o sistema [C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N] em nível de cálculo B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	119
Figura 48- Cargas Parciais determinadas para os sistemas [C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N] (A) e [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (B) a B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	120
Figura 49- Estruturas otimizadas dos sistemas [C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (A) e [C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] (B) a nível B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	122
Figura 50- Topologia obtida por QTAIM para [C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub> a nível B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . Em evidência, as interações CO <sub>2</sub> -ânion e CO <sub>2</sub> -cátion. ....	124
Figura 51- Cargas parciais calculadas para o sistema [C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub> a nível B3LYP/6-311+G <sup>**</sup> . ....	124
Figura 52- Estrutura otimizada do par iônico [THA][Tf <sub>2</sub> N] a nível B3LYP/6-311 +G <sup>**</sup> . ....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Contribuições dos movimentos translacionais e rotacionais para algumas variáveis.....	58
Tabela 2-	Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas cátion-gás a nível de teoria B3LYP/ 6-311+G**.....	71
Tabela 3-	Densidade eletrônica total ( $\rho_{\text{total}}$ ) sobre o(s) sítio(s) de interação para os sistemas cátion-gás, em que o cátion corresponde à família de imidazólio.....	73
Tabela 4-	Densidade eletrônica $\rho$ e laplaciano da densidade ( $\nabla^2\rho$ ) sobre os pontos críticos de ligação (PCL) e de anel (PCA) os sistemas baseados em imidazólio-CO <sub>2</sub> .....	74
Tabela 5-	Energias de ligação obtidas através do Método B3LYP e M06-2X (em kJ/mol) para os sistemas cátion-SO <sub>2</sub> .....	82
Tabela 6-	Dados obtidos através de cálculos eletrônicos para os sistemas ânion-gás: Energia Eletrônica com correção de ZPE, Energias de Ligação com correção de Counterpoise ( $\Delta E_{\text{CP}}$ ), ângulo do gás após a interação, distância mínima. Método B3LYP, conjunto de funções de base 6-311+G**, exceto para I (DGDVZP)*.....	84
Tabela 7-	Dados obtidos por análise de QTAIM para os sistemas ânion-gás: densidade eletrônica e laplaciano da densidade sobre o PCL ( $\rho$ e $\nabla^2\rho$ ) e $\rho_{\text{total}}$ indica a soma da densidade eletrônica sobre o PCL e PCA, quando houver. Os dados estão em ua.....	85
Tabela 8-	Dados de $\rho$ sobre os PCA para sistemas ânion-gás.....	88
Tabela 9-	Dados de comprimento de ligação dos átomos constituintes do gás após a interação (em Å).....	94
Tabela 10-	Dados de frequência referentes aos modos de deformação angular no plano ( $\nu_1$ ) e fora do plano ( $\nu_2$ ) do gás CO <sub>2</sub> , em cm <sup>-1</sup> . As outras colunas referem-se à intensidade da deformação e à variação entre os dois modos.....	97
Tabela 11-	Dados referentes aos orbitais de fronteira HOMO ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ) e LUMO ( <i>Lowest Unoccupied</i>	

	<i>Molecular Orbital</i> ) para os gases estudados a nível B3LYP/6-311+G**.....	102
Tabela 12-	Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas C <sub>1</sub> mim-ânion em nível de teoria B3LYP/ 6-311+G(d,p).....	104
Tabela 13-	Cargas parciais sobre a posição de equilíbrio do cátion C <sub>1</sub> mim <sup>+</sup> em sua forma isolada e após interação com o ânion, em [C <sub>1</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] e [C <sub>1</sub> mim][MeSO <sub>4</sub> ].....	106
Tabela 14-	Cargas parciais sobre a posição de equilíbrio dos ânions PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> e MeSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em sua forma isolada e após interação com o cátion, em [C <sub>1</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] e [C <sub>1</sub> mim][MeSO <sub>4</sub> ].....	107
Tabela 15-	Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas cátion-Tf <sub>2</sub> N. Métodos: B3LYP e M06-2X . Conjunto de funções de base: 6-311+G(d,p).....	112
Tabela 16-	Dados obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas com cátions imidazólio funcionalizados com grupamento éter. ....	115
Tabela 17-	Cargas parciais localizadas sobre as configurações de equilíbrio dos núcleos dos átomos no ânion [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> isolado e presente nos pares iônicos [C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N] e [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N].....	119
Tabela 18-	Dados obtidos por cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas [C <sub>n</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] na presença de CO <sub>2</sub> , método B3LYP. Os dados em parênteses correspondem aos valores obtidos por M06-2X. ....	123
Tabela 19-	Cargas parciais sobre as posições de equilíbrio dos íons na formação do par iônico e na interação com o gás, bem como do gás CO <sub>2</sub> .....	126

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	17
2.1	AQUECIMENTO GLOBAL E MÉTODOS DE CAPTURA DE GASES DE EFEITO ESTUFA .....	17
2.1.1	<b>Métodos de Pré-Combustão e Oxcombustão</b> .....	21
2.1.2	<b>Métodos de Pós-Combustão e Líquidos Iônicos</b> .....	22
2.2	LÍQUIDOS IÔNICOS .....	24
2.2.1	<b>Definição e Breve Histórico</b> .....	24
2.2.2	<b>Propriedades dos LI</b> .....	26
2.2.3	<b>Solubilidade de gases em LI</b> .....	29
2.2.3.1	Efeito do Íon .....	31
2.2.3.2	Efeito da Cadeia Alquila .....	33
2.2.3.3	Efeito de Fluorinação e Adição de Outros Grupos .....	35
2.2.3.4	Efeito de Temperatura/Pressão .....	36
2.2.3.5	Tipos de Absorção .....	37
2.2.3.6	Seletividade .....	38
2.2.3.7	Polarizabilidade do Gás .....	39
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	40
3.1	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS .....	40
3.1.1	<b>Aproximação de Born-Oppenheimer</b> .....	42
3.2	TEORIA DE HARTREE-FOCK .....	43
3.3	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE .....	45
3.3.2	<b>Teoremas de Hohenberg-Kohn</b> .....	46
3.3.3	<b>Teorema de Kohn-Sham</b> .....	48
3.3.3	<b>Funcionais de Correlação e Troca</b> .....	49
3.4	FUNÇÕES DE BASE .....	51
3.4.1	<b>Correção de erro de superposição de <i>basis-set</i></b> .....	53
3.5	CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA .....	55
3.6	CÁLCULOS DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....	57

3.7	TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS .....	61
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>63</b>
4.1	GERAIS .....	64
4.2	ESPECÍFICOS .....	64
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>64</b>
5.1	DETALHES COMPUTACIONAIS .....	65
5.2	SISTEMAS ESTUDADOS .....	66
<b>5.2.1</b>	<b>Sistemas Íon-Gás</b> .....	<b>67</b>
5.2.1.1	Ânions.....	67
5.2.1.2	Cátions.....	68
<b>5.2.2</b>	<b>Pares Iônicos</b> .....	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>69</b>
6.1	SISTEMAS ÍON-GÁS .....	69
<b>6.1.1</b>	<b>Cátion-Gás</b> .....	<b>69</b>
6.1.1.1	Efeitos Dispersivos .....	83
<b>6.1.2</b>	<b>Sistemas Ânion-Gás</b> .....	<b>83</b>
6.2	FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS E <i>SPLIT</i> .....	96
6.3	COMPARAÇÃO ENTRE OS GASES .....	100
6.4	PARES IÔNICOS .....	103
<b>6.4.1</b>	<b>Série C<sub>1</sub>mim-Ânion</b> .....	<b>103</b>
<b>6.4.2</b>	<b>Série [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]</b> .....	<b>110</b>
<b>6.4.3</b>	<b>Pares Iônicos com cátions funcionalizados</b> .....	<b>115</b>
6.5	PARES IÔNICOS-GASES .....	121
<b>6.5.1</b>	<b>Interações Par Iônico-Gás</b> .....	<b>121</b>
6.6	PERSPECTIVAS .....	127
<b>6.6.1</b>	<b>Propriedades Termodinâmicas e Correlação com a Solubilidade</b> .....	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>129</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>131</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>137</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A ciência dos novos materiais tem experimentado grande avanço nos últimos anos. A inovação científica e a interdisciplinaridade possibilitaram a criação de materiais com as mais diversas aplicações, desde a telefonia à biotecnologia.<sup>1-3</sup> Exemplos incluem baterias de lítio em celulares e dispositivos portáteis, telas de cristal líquido, nanodispositivos eletrônicos e biológicos, entre outros.<sup>1-5</sup> Além disso, a gestão para a sustentabilidade do século XXI tem levado a uma busca por materiais e processos de tecnologia limpa, como células a combustível de hidrogênio, biodiesel e materiais biodegradáveis,<sup>6,7</sup> e o uso de solventes em reações que podem ser reutilizados no processo.<sup>8</sup>

Em âmbito mundial, líderes de várias nações reuniram-se em 2009, na cidade de Copenhague, para discutir a redução de emissões de gases para atmosfera. Seguindo esta temática, compostos conhecidos como Líquidos Iônicos (LI) têm despertado grande interesse em tecnologia limpa, inclusive como um potencial candidato para atuar na redução de emissões de dióxido de carbono pela indústria, bem como na separação de gases. De fato, os LI vêm sendo utilizados em uma gama de aplicações de cunho ambiental.<sup>8-12</sup> Estes materiais são compostos por cátions e ânions que interagem entre si através de forças intermoleculares fracas.<sup>13</sup>

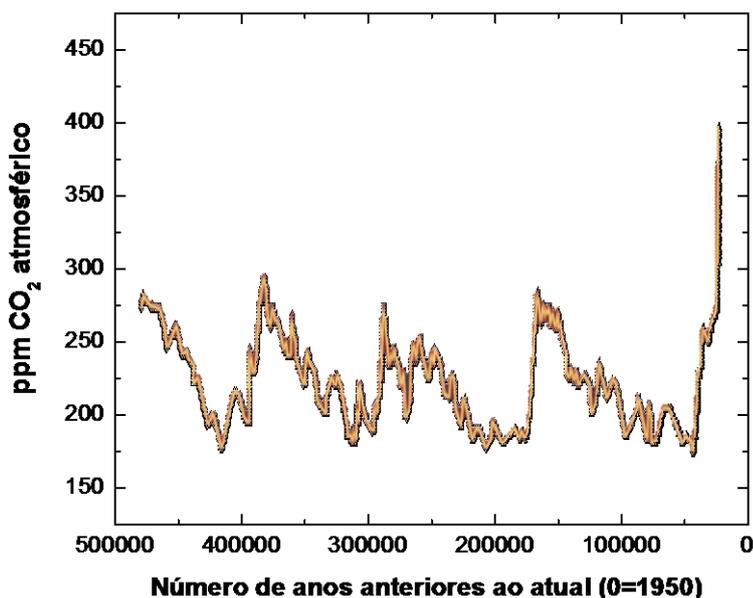
O número ilimitado de possíveis combinações de cátions e ânions para o *design* de LI torna a simulação computacional uma poderosa ferramenta de estudo, a qual permite a predição de propriedades de LI, bem como o desenvolvimento de novos materiais com propriedades desejadas.<sup>14</sup> Além disso, é um recurso que auxilia a pesquisa experimental de fenômenos físicos e químicos e possui baixo custo de operação.<sup>13</sup> Neste sentido, os objetivos deste trabalho consistiram basicamente no estudo teórico dos mecanismos de interação entre os gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S e cátions/ânions constituintes de LI, bem como a avaliação da interação cátion-ânion sobre a solubilidade de CO<sub>2</sub>.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 AQUECIMENTO GLOBAL E MÉTODOS DE CAPTURA DE GASES DE EFEITO ESTUFA

Segundo a Agência Espacial Norte-Americana (NASA, *National Aeronautics and Space Administration*), o clima da Terra tem sofrido modificações naturais ao longo da história, com sete ciclos de avanço e retrocesso glacial nos últimos 650.000 anos. Com o fim da última era glacial, há cerca de 7000 anos, é iniciada a era climática moderna e a civilização humana. Pequenas modificações na órbita terrestre são apontadas como o principal motivo de tais mudanças climáticas, acabando por modificar a recepção de energia proveniente do sol e provocando oscilações nas taxas de CO<sub>2</sub> atmosférico, como pode ser visto na Figura 1.<sup>15</sup>

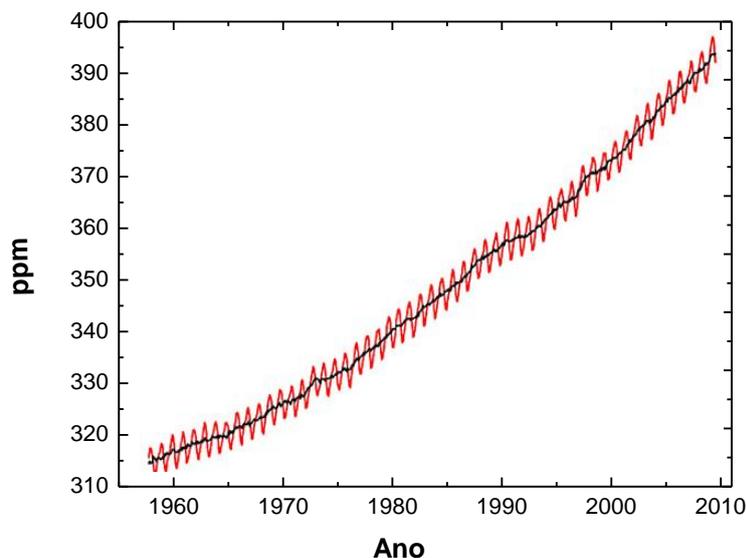
Figura 1- Representação da variação da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico ao longo da história.



Fonte: NASA, 2013.<sup>15</sup>

Contudo, desde o período da Revolução Industrial, em meados de 1800, cerca de 375 bilhões de toneladas de carbono foram emitidos por humanos aumentando continuamente as taxas de emissão (Figura 1).<sup>16</sup> Na Figura 2,<sup>17</sup> observa-se o elevado crescimento das taxas de CO<sub>2</sub> na atmosfera no período de 1958-2010.

Figura 2- Evidência do contínuo e acelerado crescimento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, no período de 1958-2010.



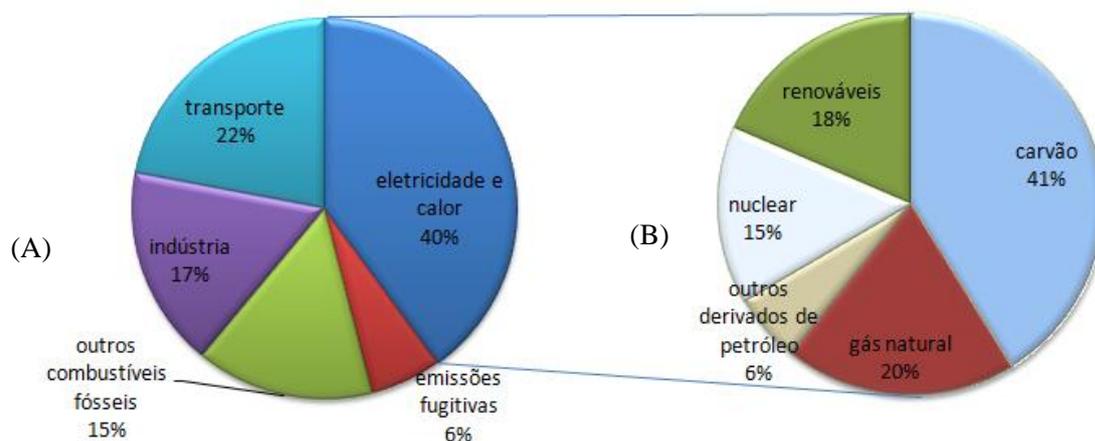
Fonte: Li, J. R.; Yuoguang, M. M.; McCarthy, C. 2011. <sup>17</sup>

Em 2011-2012, foi observado um aumento de 0,56% (2,2 ppm) nas taxas de CO<sub>2</sub> na atmosfera, com crescimento anual de 2,02 ppm nos últimos dez anos. Em 2012, as frações molares médias globais atingiram  $393,1 \pm 0,01$  ppm, o que representa um aumento total de 141% em relação ao nível pré Revolução Industrial (1750). Como é sabido, o CO<sub>2</sub> é considerado um gás de efeito estufa, bem como CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, os quais também atingiram novos recordes em 2012, com um aumento de cerca de 0,33% e 0,28%, respectivamente, no período de 2011-2012. <sup>18</sup>

Cerca de 70% dos especialistas na área concordam que a mudança climática observada nos últimos 1300 anos, em dados coletados pela NASA, está associada aos aumentos das taxas de gases de efeito estufa (GEE). <sup>15,19</sup> As emissões de GEE, especialmente CO<sub>2</sub>, estão intimamente associadas às atividades antropogênicas, provocando alterações em vários ecossistemas. <sup>16,19</sup>

Karadas<sup>20</sup> cita que a geração de energia é responsável por cerca de 61% das emissões de CO<sub>2</sub>. Deste total, 25% se devem à queima de combustíveis fósseis, incluindo carvão, óleo e gás natural, bem como no setor industrial e de transportes (Figura 3). <sup>20,21</sup>

Figura 3- Porcentagem das emissões de dióxido de carbono provenientes de fontes de geração de energia (A), porcentagens referentes à subdivisão da geração de eletricidade em fontes renováveis, gás natural, carvão, nuclear e outros derivados de petróleo (B).



Fonte: Karadas, F. et al, 2010.<sup>20</sup>

Considerando o aumento do uso de carvão como recurso energético na última década, devido à ampla oferta, custos e estabilidade de fornecimento e a insuficiência das fontes renováveis em suprir a demanda mundial de energia, torna-se importante verificar as alternativas disponíveis para controle de emissões de gases de plantas de produção de energia.<sup>20</sup>

Uma possibilidade promissora<sup>22</sup> para o controle de tais emissões, embora seja uma medida temporária, é a tecnologia CCS (do inglês *Carbon Capture and Storage*). Esta consiste na captura, transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> a partir da queima de carvão e gás para geração de energia, da fabricação de aço, cimento e outras instalações industriais.<sup>23,24</sup> De acordo com a estimativa da Agência Internacional de Energia, o CCS pode contribuir com 1/6 das reduções de emissão de CO<sub>2</sub> totais requeridas em 2050, e 14% das emissões acumuladas até 2050. O programa CCS estabelece que metade do CO<sub>2</sub> a ser capturado entre 2015-2050 será proveniente de aplicações industriais (45%).<sup>25</sup>

O Instituto Global CCS (*Global CCS Institute*) informa a existência de 12 projetos CCS em escala comercial ativos ao redor do mundo, dos quais 8 se concentram nos EUA e um no Brasil, no campo de óleo da Petrobras, localizado em Santos.<sup>26,27</sup> A planta da Petrobras captura cerca de 700 mil toneladas por ano de dióxido de carbono e encontra-se ativa, em larga escala, desde 2013.<sup>28</sup> Atualmente, existem 53 projetos adicionais em vários estágios de desenvolvimento no mundo, dos quais 68 % do total estão concentrados nos EUA (11 plantas), China (12) e Europa (13).<sup>26</sup>

No programa CCS, há três métodos principais de captura de CO<sub>2</sub>: Pré-Combustão (captura de 15-60% de CO<sub>2</sub>), Oxidcombustão (captura de 80-95%) e Pós-Combustão (5-20% de CO<sub>2</sub> capturado).<sup>22,29</sup> As três tecnologias possuem custos altos devido às penalidades energéticas para compressão de CO<sub>2</sub>.<sup>22,29</sup>

Após a captura do CO<sub>2</sub> pelo CCS que o converte a um produto supercrítico a 10 MPa, este é transportado através de dutos a um sítio de armazenamento. Tais sítios incluem o armazenamento subterrâneo e o subaquático.<sup>21</sup> Embora haja estimativas de que o planeta possa estocar acima de 10 trilhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, o que garantiria 100 anos de armazenamento do gás, existem preocupações quanto aos efeitos a longo prazo ao meio ambiente. Alguns riscos envolvem a probabilidade de exceder os valores críticos em solos próximos à superfície, sistemas aquosos e atmosfera, bem como a alteração da vida marinha e riscos de escape para o ambiente, no caso de armazenamento no fundo do oceano.<sup>16, 17, 21</sup>

Por outro lado, pesquisas têm direcionado o foco na conversão de CO<sub>2</sub> em compostos químicos de interesse industrial. Tamura e colaboradores (2014)<sup>30</sup> citam duas estratégias conhecidas: conversão redutiva e não-redutiva. Na primeira, são formados compostos como ácido fórmico e metanol, com o uso de grande quantidade de energia e agentes redutores potentes, como H<sub>2</sub>. Na conversão não-redutiva, é mantido o estado de oxidação +4 do carbono e ocorre de forma moderadamente endotérmica ou exotérmica, com formação de carbonatos, carbamatos, carboxilatos, ureias, poliuretanos, etc. Algumas destas sínteses utilizam o reagente tóxico fosgênio (COCl<sub>2</sub>), tornando desejável a síntese direta de CO<sub>2</sub> a partir de dióxido de carbono, aminoálcoois e diaminas.

Recente trabalho de Araújo e colaboradores informou a possibilidade de conversão de CO<sub>2</sub> em ácido fórmico, formaldeído e metanol em baixos potenciais, com um eletrodo de trabalho de Platina (Pt) em solução de piridina ácida. A análise teórica do processo permitiu aos pesquisadores inferir sobre a importância da espécie piridínio protonado no estabelecimento de uma concentração efetiva de ácido de Brønsted em contato com a superfície de Pt e na ativação de CO<sub>2</sub> no processo de conversão.<sup>31</sup>

Em 2011, Cao e colaboradores<sup>32</sup> reportaram uma estratégia baseada no uso de nanopartículas de carbono com superfície funcionalizada com Au e Pt para aumentar a eficiência do processo. Este se baseia na fotoredução de CO<sub>2</sub> em ácido fórmico, o qual, após a adição de base, é convertido em metanoato de sódio. As nanopartículas funcionalizadas ainda poderiam agir como fotocalisadores na geração de H<sub>2</sub> a partir de água. Entretanto, a técnica esbarra no desafio de encontrar fotocatalisadores potentes.<sup>32</sup>

Neste sentido, Song e sua equipe (2014)<sup>33</sup> desenvolveram um catalisador de carbonação considerado potente, de filossilicato de magnésio (Mg-APTES). Este catalisador permite a conversão de CO<sub>2</sub> em íons carbonato que, com a presença de íons Ca<sup>+2</sup>, formam CaCO<sub>3</sub>. O sítio de captura do gás é o grupo amino.

Tais descobertas fornecem *insights* sobre o desenvolvimento de novas tecnologias para conversão de CO<sub>2</sub>. Nos próximos tópicos são descritos os três principais métodos de captura de gases, com base no CCS.

### 2.1.1 Métodos de Pré-Combustão e Oxicombustão

Nos métodos de Pré-Combustão, o carbono é removido do combustível anteriormente à queima, evitando que outros gases de escape o diluam. É aplicável a plantas de gasificação por envolver este processo, bem como captura de CO<sub>2</sub> e separação de H<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub> pode ser então usado para produção de energia.<sup>22,29,34</sup>

Estes métodos empregam altas pressões na faixa de 2-8 MPa, com 2-3 MPa sem captura e 7-8 MPa, para captura. Os custos podem ser reduzidos se a concentração e a pressão da corrente de gás puderem ser aumentadas e é neste ponto que as pesquisas têm sido direcionadas. Os tipos de métodos de pré-combustão mais comuns são:<sup>29,34</sup>

-IGCC (*Integrated Gasification Combine Cycle*): O carvão é primeiro gasificado com O<sub>2</sub> para produzir gás de síntese (syngas): CO+H<sub>2</sub>. O syngas é então enviado a um conversor, onde é então produzido dióxido de carbono e gás hidrogênio, conforme descreve a Equação abaixo:



O dióxido de carbono é então separado do H<sub>2</sub>, que é misturado com N<sub>2</sub>, e levado a uma turbina para combustão. Processos de captura que utilizem Rectisol e Selexol podem capturar efetivamente o CO<sub>2</sub> e remover H<sub>2</sub>S, conjuntamente;<sup>29,34</sup>

-Processos com solventes físicos: o solvente físico absorve seletivamente o gás CO<sub>2</sub> sem ocorrência de reação química. Solventes comuns incluem: carbonato de propileno, Selexol e Rectisol. Estes métodos requerem menor energia para recuperação e podem ser usados no sistema IGCC;<sup>29,34</sup>

-Membranas poliméricas: não requerem mudança de fase no processo e tipicamente exigem baixa manutenção de operações. Ex: PBI (polybenzimidazol);<sup>29,34</sup>

-Outros absorventes de pré-combustão:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pode ser utilizado para remoção do gás em altas temperaturas e é eficiente na presença de contaminantes, como  $\text{H}_2\text{S}$ ;<sup>29,34</sup>

-CLC (*Chemical Looping Combustion and Gasification*): Permite a produção de  $\text{CO}_2$  sem a necessidade de uma unidade de separação. Neste processo, oxigênio é fornecido em um portador sólido, ao invés de ar ou  $\text{O}_2$  gasoso.<sup>29,34</sup>

Nos métodos de Oxidcombustão, a usina queima combustível fóssil em oxigênio com pureza acima de 95%, resultando principalmente em vapor de água e dióxido de carbono.<sup>20,35</sup> Além disso, o processo de combustão é alterado, resultando em uma alta concentração de  $\text{CO}_2$ . É considerada uma tecnologia promissora,<sup>34</sup> em que a água é facilmente removida por condensação e o  $\text{CO}_2$  restante pode ser purificado de forma barata. Contudo, possui um alto custo devido à necessidade de produção de oxigênio.<sup>20,34</sup>

### 2.1.2-Métodos de Pós-Combustão e Líquidos Iônicos

Estes métodos são aplicados primariamente às plantas de combustão de carvão, e são caracterizados pela remoção de  $\text{CO}_2$  após a combustão.<sup>20,36</sup> Considerando que as plantas existentes utilizam ar (alta concentração de  $\text{N}_2$ ), a concentração de  $\text{CO}_2$  em pressão atmosférica é menor que 15% (pressão parcial  $\text{CO}_2$ -0,15 atm), o que gera um desafio para a captura de gases. Contudo, estes métodos possuem maior potencial para redução das emissões de GEE devido à possibilidade de adaptação às plantas já existentes, as quais são responsáveis pela geração de 2/3 das emissões de  $\text{CO}_2$  no setor energético.<sup>20,29,36</sup>

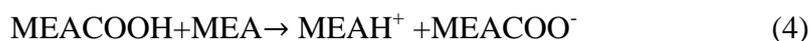
As tecnologias atuais disponíveis usadas para captura de  $\text{CO}_2$  são baseadas na utilização de 30% m/m de metiletanolamina (MEA),<sup>9,36</sup> além de outros derivados de amina em fase aquosa. A partir destes métodos, o gás pode ser removido de misturas de gases em baixa pressão.<sup>20,29</sup> Torna-se necessário considerar que os custos de produção e consumo de energia são fatores que dificultam o seu emprego em escala global para captura de gases.<sup>36</sup>

De acordo com estudos cinéticos, a absorção de  $\text{CO}_2$  em soluções de MEA é caracterizada por uma transferência de próton, em que uma molécula de MEA age como

um nucleófilo para CO<sub>2</sub> e as outras, como uma base de Lewis. O CO<sub>2</sub> então interage com ao menos duas moléculas de MEA, simultaneamente.<sup>37</sup> A baixas pressões, a reação resulta na formação de um carbamato, conforme destaca a Equação 2:



Há duas rotas possíveis, considerando a conformação mais estável (de anel). Na primeira:



Em (3), o CO<sub>2</sub> ataca o MEA e a reação ocorre pela troca de átomos de hidrogênio do grupo amina e H<sub>2</sub>O. Em (4), o H<sup>+</sup> do grupo COOH é atacado pelo par de elétrons do átomo de outro MEA para formar um par iônico.<sup>37</sup>

Na rota alternativa, a reação resulta em um *zwitterion*, que transfere um H<sup>+</sup> para o MEA, formando o par iônico (Equações 5 e 6). Esta rota é a mais favorável energeticamente.<sup>37</sup>



Outras aminas, como dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA), estão disponíveis para o processo, cada qual com suas vantagens e desvantagens como solvente de CO<sub>2</sub>.<sup>36</sup> É possível o uso de aditivos para melhorar o funcionamento do sistema, bem como modificações no *design* das moléculas para diminuir custos.

Desenvolvedores de processo como Fluor; Mitsubishi Heavy Industries e Cansolv Technologies têm adotado aperfeiçoamentos a estes sistemas. A Cansolv, por exemplo, propôs um processo para redução de custos, incorporando captura de CO<sub>2</sub> em uma coluna única para captura de poluentes, como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e Hg com a utilização de amina terciária.<sup>29</sup>

Vantagens do processo incluem uma alta capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> e baixa solubilidade em hidrocarbonetos, reação rápida com o gás e preço relativamente barato. Contudo, possui como desvantagens principais: o fato de reagir irreversivelmente com SO<sub>2</sub>, o qual apresenta concentrações consideráveis na corrente de gás para tratamento e alta pressão de vapor, bem como alta demanda energética, corrosividade, perda de solvente, o que leva a emissões fugitivas, aquelas que ocorrem devido a vazamentos e

outras liberações involuntárias ou são irregulares, durante o processo de regeneração.<sup>10</sup> Estas emissões são de difícil controle e afetam a qualidade do ar local, podendo causar riscos à saúde dos trabalhadores e às instalações.

Neste ponto, torna-se importante salientar que os processos devem possuir tecnologia suficiente para não apenas capturar o CO<sub>2</sub>, mas fazê-lo de forma seletiva e específica, já que outros gases presentes são considerados interferentes no processo de captura, como H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, dentre outros.<sup>20,38,39</sup> O gás H<sub>2</sub>S pode ser encontrado também em campos de gás natural e petróleo, onde é produzido com metano (CH<sub>4</sub>), a partir de hidrodessulfurização de óleos contendo compostos de enxofre e na produção de biogás, gerado através da fermentação anaeróbica de resíduos.<sup>40-44</sup> Este gás deve ser removido devido à alta corrosividade e toxicidade que apresenta.<sup>42,45</sup> Como exemplo, H<sub>2</sub>S provoca irritação nos olhos e trato respiratório com uma concentração de 20 microlitros/litro, sendo a exposição por 30 minutos a uma concentração de 1000 microlitro/L letal. A Constante de Henry em água é de 101 kPa em 296,65K.<sup>45</sup> Já o gás SO<sub>2</sub> também é emitido a partir da ação vulcânica, podendo ocasionar chuva ácida e provocar a destruição de plantas.<sup>39,46,47</sup>

As tecnologias emergentes de pós-combustão incluem sistemas baseados em carbonato, amônia aquosa, membranas, adsorventes sólidos para captura, MOF's (*Metal Organic Frameworks*) e Líquidos Iônicos, dentre outros.<sup>29</sup> Este trabalho foca o uso de Líquidos Iônicos para captura de gases, devido às propriedades únicas destes materiais, as quais são passíveis de modulação.<sup>29</sup> Na próxima seção é feito um breve histórico, bem como descritas tais propriedades e algumas pesquisas na área.

## 2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

### 2.2.1 Definição e Breve Histórico

Utilizados amplamente em várias áreas da ciência, os Líquidos Iônicos (LI) estão presentes em vários processos de inovação tecnológica, bem como extração de materiais, suporte catalítico, dispositivos espaciais, biotransformações e captura de gases.<sup>48</sup>

Os LI formam uma classe especial de sais fundidos, os quais são definidos como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons. De acordo com Dupont,<sup>48</sup> o termo líquido iônico foi utilizado primeiramente para descrever os metais fundidos de cristais iônicos, como NaCl ou MgCl<sub>2</sub>. Nos últimos 20 anos, o termo LI tem sido limitado aos líquidos formados por cátions orgânicos e ânions de fraca coordenação com ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea abaixo de 100°C.<sup>13,29</sup> Alguns cátions comuns incluem amônio ou fosfônio quaternários, imidazólio, piridínio, pirrolidínio, enquanto os ânions mais comuns são haleto, acetato, tetrafluorborato, hexafluorofosfato, bis (trifluorometil) sulfonilimida, nitrato, dentre outros. Alguns sinônimos para LI incluem solventes neotéricos, *designer* solventes, sais orgânicos fundidos, sais de baixo ponto de fusão.<sup>13,48</sup>

A origem dos LI remonta ao século XIX, quando foi verificada a presença de um líquido vermelho durante a separação de fase em reações de Friedel-Crafts.<sup>13</sup> Cerca de um século depois, descobrir-se-ia que este líquido seria constituído de um cátion de anel aromático alquilado e ânion cloroaluminato.<sup>49,50</sup>

A primeira publicação de um LI de temperatura ambiente (RTIL, *Room Temperature Ionic Liquids*) se deu em 1914, com a síntese do LI prótico nitrato de etilamônio, por Walden. Contudo, esse material não gerou interesse na época.<sup>13,50</sup>

Já a primeira patente sobre o assunto deu-se em 1934 e relatava a propriedade de dissolução de celulose e controle de sua reatividade por certos sais orgânicos. Em 1948, foram patenteados LI baseados em cloroaluminatos, os quais eram interessantes na área eletroquímica.<sup>50</sup>

A proeminência destes materiais foi então iniciada em 1982, em que Wilkes, Hussey e outros reportaram a descoberta de uma nova classe de RTIL- cloroaluminatos de dialquilimidazólio. Em 1985/1986, propriedades químicas de LI foram redescobertas e foi estabelecido o seu papel catalítico.<sup>13,50</sup>

Wilkes e Zamorotko reportaram, em 1992, a preparação dos LI estáveis em ar e água “1-etil-3-metil-imidazólio” com ânions fracamente coordenados como [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.<sup>13,50</sup> Em 1997, Seddon<sup>11</sup> publica um artigo que relata o uso de LI para tecnologia Verde. A indústria química BASF anunciou o primeiro processo industrial que utiliza LI em meados de 2003.<sup>13</sup>

A área possui um interesse crescente da comunidade científica e industrial: o número de publicações e patentes na área ultrapassaram a marca de 8000 em 2007 e, em

2008, o número de publicações atingiu 2500, comparadas com apenas 37 publicações no ano de 1999 e 76, em 2000.<sup>13</sup>

Os LI podem ser agrupados em três gerações, de acordo com suas características e propriedades.<sup>49</sup> A primeira geração compreende LI com propriedades físicas moduláveis constituídos, em geral, por um cátion orgânico e um ânion inorgânico, com aplicações industriais relevantes: dispositivos eletroquímicos como capacitores, solventes em síntese orgânica, aditivos em lubrificantes, etc.<sup>1,51</sup> Propriedades físicas como viscosidade, condutividade e densidade têm sido alvo de investigação destes compostos.

A segunda geração permitiu a modelagem de propriedades químicas e físicas por meio da substituição de um ânion inorgânico através de uma classe de ânions orgânicos funcionais ou pela substituição do cátion, promovendo características diferenciadas quanto à solvatação, hidrofobicidade e indução quiral.<sup>51</sup>

Recentemente, a terceira geração de líquidos iônicos tem sido descrita,<sup>51</sup> em que propriedades de interesse biológico podem ser modeladas com a proposição de novos cátions e ânions biocompatíveis, bioativos e com baixa toxicidade, sendo composta por líquidos iônicos com funcionalidade específica. A evolução destas gerações revela a capacidade de racionalizar e planejar novos líquidos iônicos, baseando-se no conhecimento estrutural, termodinâmico e dinâmico destes compostos.<sup>49</sup> Por outro lado, a modelagem molecular pode e tem sido usada no planejamento de novos materiais, auxiliando o experimento na investigação de fenômenos físico-químicos e podendo também atuar na predição de propriedades.<sup>49,52</sup>

### 2.2.2 Propriedades dos LI

Freemantle<sup>13</sup> cita a importância da determinação das propriedades dos LI para o seu *design* e aplicabilidade. Algumas propriedades são passíveis de generalizações, enquanto outras são mais específicas de determinados grupos de LI. O campo estático dos LI a longa distância é dominado por interações coulômbicas, conforme descrito na Equação 7<sup>48,53</sup>

$$E_c = \frac{M Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7)$$

Em que  $M$  é a constante de Madelung e indica a eficiência do empacotamento de íons,  $Z^+$  e  $Z^-$  são as cargas dos íons,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $r$  é a separação interiônica. Sendo as energias de rede dos LI dependentes do produto de cargas da separação íon-íon e da eficiência do empacotamento dos íons, estes sais são geralmente constituídos por íons com cargas  $\pm 1$ .<sup>53</sup>

Considerando a natureza das interações interiônicas, os LI e sais fundidos clássicos possuem o mesmo tipo de interação, embora as forças coulômbicas presentes em LI possuam magnitude similar às de interações intermoleculares em líquidos moleculares.<sup>53,54</sup> As diferenças entre estes dois tipos de sais consistem em três aspectos fundamentais:<sup>54</sup>

-Assimetria de um dos íons dos LI, provocando um efeito oposto ao forte ordenamento causado por interações iônicas, as quais são responsáveis pela cristalização no caso dos sais fundidos ditos clássicos.<sup>13,53</sup> Desta forma, há uma dificuldade de compostos com baixa simetria em se empacotar eficientemente em celas tridimensionais, embora haja uma distância de carga simétrica.<sup>54</sup> Como exemplo,  $N_{555}Br$  (brometo de tetrapentilamônio) possui ponto de fusão de  $101,3^\circ C$ , enquanto o equivalente assimétrico  $N_{1568}Br$  (brometo de metil-pentil-hexil-octilamônio) é líquido à temperatura ambiente. Alguns LI, contudo, se cristalizam em grupos não centrossimétricos;<sup>13,53</sup>

-Presença de uma rede cooperativa de interações de hidrogênio entre cátions e ânions, o que induz direcionalidade estrutural, denominado efeito entrópico. A agregação de LI se dá através destas interações, com um pareamento fraco cátion-ânion, enquanto sais fundidos clássicos são agregados apenas através de ligações iônicas;<sup>13,48</sup>

-Tamanho dos íons: Quando o íon possui um tamanho maior,  $r$  também é alto, o que induz diminuição da energia de rede e, conseqüentemente, do ponto de fusão do LI.<sup>53</sup> Relativamente maiores que os cátions inorgânicos, os cátions orgânicos presentes nos LI possibilitam um ponto de fusão (P.F.) menor em relação aos sais fundidos clássicos.<sup>53,55</sup>

Quando os pontos de fusão são baixos em relação às forças intermoleculares, há uma falha de cristalização durante o resfriamento, algo que se deve à alta viscosidade no P.F. Dados experimentais mostram que, quando a viscosidade no P.F. chega a  $0,1 \text{ PaS}$ , a probabilidade de nucleação da fase estável durante o resfriamento normal se torna baixa, favorecendo a formação vítrea.<sup>56</sup> A introdução da flexibilidade iônica, ineficiência de empacotamento levam a baixos pontos de fusão e, em muitos casos, inibição da

cristalização e consequente formação de material vítreo.<sup>53</sup> Devido às interações de hidrogênio, dipolos induzidos podem aumentar os pontos de fusão.<sup>53,56</sup>

Em relação aos solventes moleculares, os LI possuem maior estabilidade térmica, faixa de temperatura entre o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea (t.g.) e a temperatura de decomposição térmica ou ponto de ebulição.<sup>53,57</sup>

Devido à baixa pressão de vapor, os LI geralmente não evaporam ou entram em ebulição a altas temperaturas. Os sais de 1-alkil-3-metilimidazólio possuem uma faixa líquida de 300°C, com t.g. em -70°C a -90°C e decomposição térmica na faixa de 250-450°C.<sup>53</sup> Além disso, são termicamente estáveis a uma ampla faixa de temperaturas e proporcionam menor consumo de energia para regeneração de solvente após a captura de gases.<sup>10,22,46,58</sup>

A origem da baixa pressão de vapor, a propriedade mais importante dos LI, está na restrição energética à formação de pares de LI em fase gasosa, fato este que se deve às interações de Coulomb reduzidas entre os íons.<sup>12,39,46</sup>

Consequências diretas da baixa pressão de vapor incluem a baixa volatilidade e, geralmente, baixa inflamabilidade.<sup>10,46,58</sup> Desta forma, em contraste com os solventes orgânicos, os LI não evaporam em condições normais, evitando perdas de solvente e contaminação da corrente gasosa.<sup>22,53,59</sup> Contudo, os LI podem evaporar em condições específicas sob vácuo.<sup>53</sup>

Em geral, LI são mais viscosos que solventes moleculares, com uma faixa de viscosidade, a temperatura que varia de 10 cP a valores que ultrapassam 500 cP.<sup>13</sup> A alta viscosidade dos LI constitui um sério desafio, já que causa problemas operacionais e pode dificultar determinadas reações.<sup>60</sup> Em LI com cadeias longas, a viscosidade torna-se maior, devido ao aumento das interações de Van Der Waals, o que causa ainda diminuição da condutividade. Por exemplo, a alta viscosidade de LI com ânion [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> deve-se à formação de uma rede de interações de hidrogênio.<sup>61</sup>

O aumento do tamanho do cátion e, principalmente, do comprimento das cadeias alquila é diretamente proporcional ao valor da viscosidade. Como exemplo, [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> possui uma viscosidade de 34 cP (a25°C), enquanto para [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, esse valor cai para 27 cP. Em relação à temperatura, a viscosidade é inversamente proporcional.<sup>13</sup>

Os LI, em geral, são mais densos que a água<sup>60</sup> e possuem a capacidade de solubilizar uma gama de compostos, inclusive moléculas de gases como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.<sup>9,38,39,58,62</sup> Esta propriedade é inicialmente explorada no próximo tópico.

### 2.2.3 Solubilidade de gases em LI

O estudo de solubilidade de gases em LI possui como aplicações: solventes para reações, de forma que a área superficial e a transferência de massa devem ser melhoradas, quando há baixa solubilidade do gás em LI; uso para captura e separações de gases,<sup>53,57,59</sup> inclusive em altas temperaturas; uso potencial de gases supercríticos na separação de espécies de uma mistura de LI e como possibilidade de obtenção de informações sobre interações intermoleculares dos LI.<sup>53</sup>

A solubilidade é medida, geralmente, em temperatura (T) constante em função da pressão. A solubilidade de muitos gases chega a ser baixa em líquidos normais e é descrita em pressão ambiente ou menor pela lei de Henry. A constante de Henry (H) é definida como:<sup>53</sup>

$$H_{(T,p)} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f_L}{x} \quad (8)$$

Em que  $f_L$  é a fugacidade do LI e  $x$ , a fração molar do gás no líquido. Devido à baixa pressão de vapor do LI, a fugacidade é igual à pressão do gás, indicando um comportamento próximo do ideal. Experimentalmente, a constante de Henry pode ser determinada a partir do limite da solubilidade em função da pressão. Altas constantes de H indicam menor solubilidade.<sup>53</sup>

Dados de solubilidade de gases têm sido coletados a baixa pressão (menor que 50 bar) e alta pressão. Para estudos em baixa pressão, as constantes de Henry são geralmente utilizadas para comparação, na literatura. Como exemplo, CO<sub>2</sub> possui H de 104,1 bar em benzeno e 159,1 bar em etanol, enquanto a água possui H de 10 bar em benzeno e 0,1 bar em etanol.<sup>53</sup> Em alta pressão, normalmente os dados são comparados usando a fração molar do gás à pressão e T fornecidos. Medidas de solubilidade de gases em LI estão disponíveis na literatura, com ênfase dada ao CO<sub>2</sub>. A 298,15 K, Anderson e colaboradores (2007)<sup>63</sup> observaram que a solubilidade de CO<sub>2</sub> em LI é maior que em qualquer solvente molecular, incluindo acetona. De acordo com Tom Welton, os LI mais estudados são [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] e [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>].<sup>53</sup>

Blanchard e colaboradores (1999)<sup>64</sup> publicaram um dos primeiros trabalhos sobre o assunto, no qual reportaram a alta solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], com fração molar de 0,6 em 80 bar, ainda que as duas fases não fossem totalmente miscíveis. A solubilidade de [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] em CO<sub>2</sub> é da ordem de 10<sup>-5</sup>, a 138,0 bar e 40 ° C. Após a

aplicação de 80 bar de CO<sub>2</sub>, observou-se que a fase líquida aumenta em volume em apenas 10-20 %.<sup>64</sup> Os próximos subtópicos apontam os efeitos de algumas alterações estruturais sobre a solubilidade, como o efeito do íon e da extensão da cadeia alquila. Os dados de solubilidade encontram-se expressos em termos da constante de Henry, em fração molar ou razão molar. Além disso, a constante de Henry está definida em termos de volatilidade ou solubilidade, com unidades baseadas em bar (pressão parcial do gás/fração molar) ou mol/L.atm (molaridade/pressão parcial do gás), em acordo com os dados obtidos da literatura referenciada.

### 2.2.3.1- Efeito do Íon

Neste tópico, são referenciados alguns trabalhos que evidenciam a influência da troca do íon (cátion/ânion) sobre a solubilidade de gases. Por exemplo, para CO<sub>2</sub>, a 25° C, a constante de Henry H varia de 59,0 bar para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], 53,3 bar para [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] e 33,0 bar, para [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e ΔH é de (-14,3; -13,96; -12,5) kJ/mol, respectivamente.<sup>58,65,66</sup> A mudança de cátion de imidazólio para amônio quaternário ou pirrolidínio altera pouco a solubilidade.<sup>66</sup>

Em medidas de solubilidade realizadas por Yim e Lim (2013) em cinco LI,<sup>67</sup> foi estabelecida a seguinte ordem: [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]> [C<sub>6</sub>mim][triflato]> [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>]> [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]> [C<sub>6</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>], a 333,15 K. De acordo com os autores, a maior solubilidade associada ao [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] deve-se ao maior número de átomos de flúor, enquanto [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> não apresenta. O gás CO<sub>2</sub> apresenta momento de quadrupolo e interage com ânions de um sistema ácido- base de Lewis fraco e tem alta afinidade por flúor, com a formação espontânea de F<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>.<sup>67-69</sup>

A influência de ânions halogenetos sobre a solubilidade de SO<sub>2</sub> foi avaliada em LI baseados em [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>. A ordem determinada é [C<sub>2</sub>mim]Br> [C<sub>2</sub>mim]Cl> [C<sub>2</sub>mim]I, com razão molar (mol SO<sub>2</sub>/mol LI) de 2,06; 2,11 e 1,91, respectivamente. A solubilidade determinada para [C<sub>2</sub>mim]Cl (2,03 mol/mol), [C<sub>6</sub>mim]Cl (2,19 mol/mol) e [C<sub>8</sub>mim]Cl (2,19 mol/mol) indica o papel secundário do cátion sobre a solubilidade, enquanto o ânion exerce um papel primordial.<sup>70</sup>

De acordo com o trabalho de Jou & Mather (2007), <sup>71</sup> H para H<sub>2</sub>S em [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] é de 14,3 bar, a 298,15K; com  $\Delta G=6,59$  kJ/mol,  $\Delta H=-16,3$  kJ/mol e  $\Delta S=-76,9$  J/mol.K. Neste caso, H<sub>2</sub>S mostrou solubilidade três vezes maior que CO<sub>2</sub>, a 303, 15 K. <sup>94</sup> A constante de Henry, à mesma temperatura, foi medida por Jalili e colaboradores (2009), com valores de 15,5 bar para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] e 13,7 bar para [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. A ordem de interação é [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]>[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. <sup>72</sup>

Para [C<sub>4</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>] e [C<sub>4</sub>mim][LAC], as constantes de Henry calculadas através do método COSMO-RS (*Condutor-like Screening Model for Real Solvents*) foram de 1,0289 mol/L.atm e [C<sub>4</sub>mim][LAC] de 0,9344 mol/L.atm, respectivamente. Os autores associaram a alta solubilidade de H<sub>2</sub>S à característica doadora de próton do H<sub>2</sub>S, o que o torna capaz de realizar de interações de hidrogênio com o átomo de O do ânion. [LAC] corresponde ao ânion lactato. <sup>42</sup>

Em 2012, medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foram reportadas por Jalili e colaboradores <sup>41</sup> frente ao LI [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] em T (303,15-353,15) K e pressões abaixo de 20 bar. Para H<sub>2</sub>S, H= 9,9 bar, a 303,15 K e de 26,0 bar, para CO<sub>2</sub>. Para CO<sub>2</sub>, em [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], H cai a 12,5 bar. Dados de cálculos realizados indicaram queda da energia de interação de [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] a [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], quando utilizada a função de base 6-311+G(2d,2p). Além disso, foi verificado que a energia de interação H<sub>2</sub>S-ânion é três vezes maior que de CO<sub>2</sub>-[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, sendo a componente entálpica mais importante para maior solubilidade. Também foi verificada a formação de interação de hidrogênio entre H<sub>2</sub>S-ânion. Para LI baseados em [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>, a solubilidade de H<sub>2</sub>S segue a ordem [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]> [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>]~ [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], com H, a 303,15K, de (12,5; 17,9; 17,4) bar, respectivamente. <sup>73</sup>

De acordo com Pomelli e colaboradores (2007), as solubilidades observadas de H<sub>2</sub>S em uma série de LI baseados em C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup> (Cl<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [triflato]<sup>-</sup> e [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) são significativamente maiores que aquelas reportadas para alguns gases em LI. <sup>44</sup> A solubilidade decresce na ordem Cl<sup>-</sup>>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>>[Triflato]<sup>-</sup>> [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>> [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. O estudo teórico mostrou pequenas distorções resultantes da complexação, com um desvio máximo do ângulo de H<sub>2</sub>S no complexo em relação à molécula livre de 0,12 ° (H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>). A interação de H<sub>2</sub>S com o ânion é pouco afetada com a presença do cátion e apresenta energia de interação de 7-14 kcal/mol. Logo, tais interações possuem ordem de energia correspondentes a de interações de hidrogênio, a nível de teoria MP2/CEP-121G(d,p). Além disso, a ordem das energias de interação é praticamente a mesma de solubilidade, Cl<sup>-</sup>>[TFA]<sup>-</sup>>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>>[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. <sup>44</sup> Estudos de Shiflett e Yokozeki mostraram, no

entanto, que o  $[C_4mim][PF_6]$  não é necessariamente a melhor escolha para separação gasosa ou captura de  $H_2S$  e  $CO_2$ , já que o LI pode afetar a seletividade do gás.<sup>74</sup>

Uma descrição a nível molecular das interações de LI com  $SO_2$ ,  $CO_2$  e  $N_2$  foi apresentada por Prasad e Senapati (2009)<sup>75</sup> e suas implicações à solubilidade de gases. Os resultados indicaram a importância da interação ânion-gás na solubilidade de gases em LI. A ordem de solubilidade encontrada é de  $SO_2 > CO_2 > N_2$ . A interação ânion-gás segue a mesma ordem, sendo mais fortes as interações ânion- $SO_2$ , com cálculos realizados a nível de teoria MP2/6-311+G\*. Como exemplo,  $[PF_6]^- - SO_2$  tem energia de interação de -32,78 kJ/mol,  $[PF_6]^- - CO_2$  é de -11,08 kJ/mol e  $[PF_6]^- - N_2$  é de -4,67 kJ/mol. Outros ânions estudados foram  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $[NO_3]^-$ .

### 2.2.3.2- Efeito da Cadeia Alquila

A variação da cadeia do cátion também altera a solubilidade. Como exemplo, a constante H varia de 37 bar para  $[C_4mim][Tf_2N]$ , 35 bar para  $[C_6mim][Tf_2N]$  a 30 bar, para  $[C_8mim][Tf_2N]$ , a 25°C.<sup>57,65</sup>

Gonzalez-Miquel e colaboradores (2014)<sup>76</sup> realizaram medições termogravimétricas de solubilidade e coeficientes de difusão de  $CO_2$  nos LI  $[C_6mim][Tf_2N]$ ,  $[C_8mim][Tf_2N]$  e  $[C_{10}mim][Tf_2N]$ , em  $T=298,15$  K, 308,15K e 323,15K a 20 bar. Os pesquisadores encontraram solubilidade crescente com o aumento do comprimento da cadeia alquila, de acordo com a ordem  $[C_{10}mim]^+ > [C_8mim]^+ > [C_6mim]^+$ . Por outro lado, a difusividade diminui com o aumento da cadeia do cátion e com a diminuição da temperatura e pressão. Para  $[C_6mim][Tf_2N]$ , o coeficiente de difusão (D) é de  $6,24 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, enquanto  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  apresenta  $D=4,06 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s.

Considerando os LI baseados em ânions  $[BF_4]^-$  com cátions derivados de imidazólio, a ordem de solubilidade de  $CO_2$  é  $[C_4mim][BF_4] < [C_6mim][BF_4] < [C_8mim][BF_4]$ , com H (a 322,15K) de 23,5 bar para  $[C_4mim]^+$ , 21,9 bar para  $[C_6mim]^+$ , e 20,6 bar para  $[C_8mim]^+$ .  $\Delta H = (-15,8; -17,3; -18,3)$  kJ/mol, respectivamente.<sup>77</sup>

Os LI com o ânion  $[FEP]^-$  [tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato] mostraram a melhor capacidade de absorção em relação a outros LI, de acordo com em estudo realizado por Zhang e colaboradores, considerando 408 LI. Dados experimentais indicam

que o LI [C<sub>6</sub>mim][FEP] possui capacidade de absorção 15 % maior que [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e 70% maior que [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. Para [C<sub>1</sub>mim][FEP], H= 23,0 bar, para [C<sub>2</sub>mim][FEP], H= 22,0 bar e para [C<sub>3</sub>mim]/[C<sub>4</sub>mim]/[C<sub>6</sub>mim][FEP], de 20,0 bar, a 298,15 K. Desta forma, é possível concluir que a solubilidade tende a aumentar com o número de átomos de carbono na cadeia.<sup>78</sup> Considerando o ânion triflato [TFA]<sup>-</sup>, foi estabelecida a seguinte ordem de solubilidade [C<sub>8</sub>mim][TFA]>[C<sub>6</sub>mim][TFA]> [C<sub>4</sub>mim][TFA]> [C<sub>2</sub>mim][TFA] em estudo realizado em 2013, por Haghbakhsh e colaboradores, os quais previram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em 27 LI comuns.<sup>79</sup>

A densidade molar é uma propriedade que pode ser inversamente relacionada à solubilidade. Desta forma, é obtida a ordem [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]> [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]> [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]> [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] considerando a primeira propriedade. A explicação está no enfraquecimento da interação cátion-ânion de [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> para [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>, gerando um aumento de volumes livres no LI, com o consequente aumento do espaço livre disponível aos gases.<sup>80</sup> De acordo com Cadena e colaboradores (2004),<sup>81</sup> a densidade menor do LI 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio hexafluorofosfato [bmmim][PF<sub>6</sub>] em relação a [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] sugere que o grupo metila reduz a eficiência de empacotamento. Resultados de dinâmica molecular indicam que o CO<sub>2</sub> tem um efeito negligível sobre a organização de [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sobre o carbono C2, o que se deve às interações coulômbicas fortes responsáveis pela organização do líquido, forçando o gás a ocupar os interstícios. Isto causa um aumento da densidade molar do líquido iônico, já que não há expansão de volume.<sup>81</sup>

A maior disponibilidade de volumes livres é associada à maior solubilidade de H<sub>2</sub>S em [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] frente ao [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>], em trabalho realizado por Sakhaeina e colaboradores (2010).<sup>43</sup> A 333,15 K, a constante de Henry estabelecida é de 24,5 bar e 37,4 bar, respectivamente. Desta forma, [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] apresenta maior densidade molar. Cálculos de química quântica mostraram que a energia de interação entre H<sub>2</sub>S-ânion possui força comparável à das interações de hidrogênio. No entanto, a densidade molar (parte entrópica) isoladamente não explica adequadamente a solubilidade, sendo necessária a consideração energética. Como exemplo, embora a densidade molar de [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] seja maior que [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [hemim][Tf<sub>2</sub>N], em que [hemim]<sup>+</sup>-1-(2-hidróxi-3-metil-imidazólio), e menor que outros LI, a solubilidade de H<sub>2</sub>S em [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] é a menor dentre LI baseados em [C<sub>2</sub>mim] e [hemim].<sup>43</sup>

Neste sentido, Costa e colaboradores (2013)<sup>82</sup> observaram, através de simulações de Dinâmica Molecular em [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], que o volume livre não exerce um papel importante na capacidade de carregar CO<sub>2</sub> no LI, devido ao aumento de volume fracional

livre (FFV, *fractional free volume*) e volume livre (FV, *free volume*) com relação à concentração. Como exemplo, a uma fração molar de 0,030 e 10 moléculas de CO<sub>2</sub>, o volume livre é de 37,4%. Para  $x_2=0,389$  e 204 moléculas de CO<sub>2</sub>, o volume livre é de 39,0 %. Quando CO<sub>2</sub> é adicionado, é observado um pequeno aumento do volume do sistema e um decréscimo do volume molar. Os autores também observaram que a estrutura local de LI não foi perturbada com a adição de gás, evidenciado pelo pico de  $g(r)$ , o qual permanece inalterado para a interação cátion-ânion com as diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>.

### 2.2.3.3- Efeito de Fluorinação e Adição de Outros Grupos

De modo geral, a fluorinação do cátion e ânion provoca aumento da solubilidade. Como exemplo, com  $H=31,6\pm 0,2$  bar para [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (298,15K) e  $28,4\pm 0,1$  bar, para [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>9</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Para [C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>F<sub>13</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], a diferença é menor, com H de  $27,3\pm 0,2$  bar a 298,15 K.<sup>63</sup> Na fluorinação do ânion, [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [C<sub>6</sub>mim][eFAP], H diminui de 34,6 bar a 21,7 bar, à temperatura ambiente.<sup>53</sup> [eFAP] equivale a tris (pentafluoroetil) trifluorofosfato). Desta forma, fluorinar o íon constituinte do LI pode melhorar a sua capacidade de absorção. Segundo Bhargava e Balasubramanian (2007), a solubilidade de CO<sub>2</sub> é inversamente proporcional à energia de ligação ânion-CO<sub>2</sub> em LI contendo ânions fluorinados.<sup>68</sup>

Outra forma de se melhorar a absorvidade de CO<sub>2</sub> é a adição de grupos carbonila, ésteres e éteres. A adição de éteres, por exemplo, provoca aumento da flexibilidade das cadeias alquila, proporcionando maior volume livre, além de mostrar interação com o carbono de CO<sub>2</sub>. A adição de grupos funcionais que reagem com CO<sub>2</sub> também auxilia na solubilidade, como o grupamento amina, que induz à formação de carbamato.<sup>63</sup>

LI's funcionalizados com grupamentos éter foram estudados por Hong e colaboradores (2011)<sup>80</sup> e exibiram alta solubilidade de SO<sub>2</sub>, de pelo menos 2 mol/mol (gás/LI) a 30 °C e em pressão atmosférica. O aumento da capacidade de absorção se deve à interação dos grupamentos éter com SO<sub>2</sub> através de elétrons não-ligados, com regeneração eficiente, já que cátion e ânion podem interagir com o gás. Em 30 °C, a

solubilidade exibida está na faixa de 2,30-6,30 mol de SO<sub>2</sub>/LI, sendo o limite inferior [E<sub>1</sub>mim][MeSO<sub>3</sub>] e o limite superior, [E<sub>8</sub>mim][MeSO<sub>3</sub>], com solubilidade crescente de acordo com o número de grupamentos éter, enquanto a solubilidade de SO<sub>2</sub> em E<sub>0</sub> é de apenas 1,86 mol de SO<sub>2</sub>/mol LI. A entalpia de interação entre LI-gás cresce com o número de átomos de oxigênio no anel de imidazólio, com variação de (-74,6 a -130,3) kJ/mol, sendo a contribuição de 4 kcal/mol para cada átomo de oxigênio adicionado, com cálculos obtidos a nível B3LYP e 6-31+G\*. E<sub>1</sub> indica 1-etileno-glicol-monometil-éter-3-metilimidazólio e E<sub>8</sub>, 1-octaetilenoglicol-3-metilimidazólio. Cálculos realizados por Bhargava e Balasabrumanian e evidências espectroscópicas encontradas por Kazarian e colaboradores determinaram que as interações entre CO<sub>2</sub> e os ânions estudados são do tipo ácido-base de Lewis.<sup>68,81</sup>

#### 2.2.3.4- Efeito da Temperatura/Pressão

A influência das condições termodinâmicas pode ser avaliada a partir das Equações 9 e 10 descritas abaixo, as quais são obtidas a partir da derivação das equações de Gibbs-Helmholtz.<sup>83</sup>

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = \frac{-\overline{\Delta h}_2}{R} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_p = \frac{-\overline{\Delta s}_2}{R} \quad (10)$$

Em que x<sub>2</sub> é a fração molar do gás na fase líquida, T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases ideais,  $\overline{\Delta h}_2$  é a mudança de entalpia parcial molar de solvatação (em kJ/mol), e  $\overline{\Delta s}_2$ , a entropia parcial molar de solvatação (em kJ/mol.K).  $\overline{\Delta h}_2$  é igual à diferença entre a entalpia de condensação do gás puro e a entalpia da mistura do gás condensado e líquido. A mesma relação é válida para  $\overline{\Delta s}_2$ .<sup>83</sup>

Em geral, a entalpia de um líquido é menor que a de um gás, resultando em entalpia de condensação negativa. Para misturas gás-líquido com alta solubilidade, a entalpia total é negativa, a qual resulta do efeito predominante da entalpia de condensação sobre a entalpia parcial molar de mistura, que é pequena e positiva. Para misturas gás-líquido de baixa solubilidade, a entalpia total pode ser positiva se a

magnitude da entalpia parcial molar de mistura (positiva) for maior que a entalpia de condensação. Desta forma, para gases com alta solubilidade, como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, é esperado que a solubilidade diminua com o aumento da temperatura, correspondendo a uma entalpia e entropia negativas.<sup>66,67,82-85</sup>

Finotello e colaboradores (2008)<sup>83</sup> estudaram a solubilidade dos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> nos LI [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [mmim][MeSO<sub>4</sub>], em que [mmim] indica metilimidazólio, em função da T (25, 40, 55 e 70) °C, a pressões próximas à ambiente. Os resultados mostraram que, com o aumento da temperatura, a solubilidade de CO<sub>2</sub> decresce em todos os LI, enquanto a solubilidade de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> aumenta. No entanto, a solubilidade de CH<sub>4</sub> permanece constante em [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], mas aumenta em [mmim][MeSO<sub>4</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. Para CO<sub>2</sub>, a entalpia de solvatação é de -12 kJ/mol em [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [mmim][MeSO<sub>4</sub>]. Para os demais gases, a entalpia de solvatação é positiva. Em relação à entropia de solvatação, CO<sub>2</sub> apresenta valor negativo e os outros gases, valor positivo. Além disso, a seletividade melhora com o aumento da temperatura para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Para os LI baseados no cátion [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>, contendo os ânions [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [FAP]<sup>-</sup>, a ordem de solubilidade de CO<sub>2</sub> determinada a T (298,15; 308,15; 323,15) K e pressões acima de 20 bar é [C<sub>4</sub>mim][FAP] > [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] > [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] e aumenta com temperaturas decrescentes e pressões crescentes.<sup>86</sup> A 298,15 K e 20 bar, x=0,47 a 298,15 K e 20 bar para [C<sub>4</sub>mim][FAP], x=0,40 para [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e 0,29 para [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. Os coeficientes de difusão medidos foram (6,8.10<sup>-11</sup>, 9,0.10<sup>-11</sup> e 1,2.10<sup>-11</sup>) m<sup>2</sup>/s, respectivamente. Vale ressaltar que a alteração de pressão e temperatura pode adequar o processo, para que a maior solubilidade seja obtida com maior difusividade.<sup>86</sup>

### 2.2.3.5- Tipos de Absorção

Davis reportou o primeiro exemplo de quimissorção de CO<sub>2</sub> que emprega um LI funcionalizado com grupamento amina, com capacidade de absorver 0,5 mol de CO<sub>2</sub> por mol de LI. A quimissorção, embora represente maior absorção, requer maior quantidade de energia para regenerar o solvente, cujo parâmetro de acesso é a entalpia de absorção

de CO<sub>2</sub>.<sup>87</sup> Na absorção física não ocorre reação química, enquanto na absorção química, pode haver formação de complexos reversíveis.<sup>85</sup>

Os solventes [deme][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [amim][Tf<sub>2</sub>N], [S<sub>222</sub>][Tf<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> e [4mbp][BF<sub>4</sub>] apresentam absorção física de CO<sub>2</sub>, cuja constante de Henry é de (41,8; 43,3; 43,8; 44,6; 82,7) bar, respectivamente, a 313,15 K. Por outro lado, [C<sub>2</sub>mim][Ac]<sup>88</sup> e [C<sub>4</sub>mim][Ac] apresentam maior solubilidade devido à forte absorção química.<sup>85</sup> A substituição de CH<sub>3</sub> por CF<sub>3</sub>, em [C<sub>2</sub>mim][Ac] reduz a basicidade do ânion, e torna a absorção mais fraca para [C<sub>2</sub>mim][trifluoracetato]. Desta forma, este LI apresenta absorção física.<sup>88</sup> [S<sub>222</sub>], [deme], [amim], [4mbp] correspondem a trietilsulfônio, dietilmetil (2-metóxi) etilamônio, 1-alil-3-metilimidazólio, e 4-butil-4-metilpiridínio, respectivamente.

Devido à sua baixa pressão de vapor parcial (0,2 % vol.) em pressão atmosférica na corrente de gás, a captura de SO<sub>2</sub> requer forte absorção, ou seja, absorção química.<sup>89</sup> No entanto, Cui e colaboradores (2012)<sup>39</sup> apontam para uma eficiente captura de SO<sub>2</sub> baseada na combinação entre os dois tipos de absorção e múltiplos sítios de interação a partir de estudos de LI funcionalizados com capacidade de absorção de SO<sub>2</sub> acima de 5,0 mols /mol de LI. Enquanto os LI funcionalizados absorvem quimicamente abaixo de 0,5 mol/mol e fisicamente acima deste valor, os LI normais somente absorvem SO<sub>2</sub> de forma física.<sup>90</sup> A partir da medição da solubilidade deste gás em [C<sub>4</sub>mim][Ac] e [C<sub>4</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>] em diferentes temperaturas (283, 298, 323 e 348) K, foram obtidas as constantes de Henry de  $1,55 \cdot 10^{-2}$  bar para [C<sub>4</sub>mim][Ac] e  $3,73 \cdot 10^{-1}$  bar para [C<sub>4</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>], a 298 K. No entanto, medições realizadas em [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [hmpy][Tf<sub>2</sub>N] a 25-60°C e pressões acima de 4 bar indicaram absorção física.<sup>89</sup>

A combinação entre interações físicas e químicas é citada em trabalho realizado por Shang e equipe (2011)<sup>91</sup> sobre LI baseados em guanídio: 1,1,3,3-tetrametilguanidínio[fenil] [TMG][Phe], [TMMG][TE], em que TE é 2,2,2-trifluoroetanol e [TMG][IM], [IM]<sup>-</sup> corresponde ao ânion imidazol. Os pesquisadores propuseram um mecanismo de absorção provável em que SO<sub>2</sub> reage com o grupamento amina do cátion e conseqüente formação de SO<sub>2</sub>H. Com razão molar de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em [TMG][Phe] de 2,580 mol/mol e 0,162 mol/mol, respectivamente, a absorção física predomina sobre a química em 20 ° C para todos os LI usados, e tem um papel importante em temperaturas acima de 70-90 °C.

A relação entre pKa dos ácidos orgânicos formadores dos LI à absorção de gases ácidos é feita em trabalho de Ren e colaboradores (2013).<sup>47</sup> Se o pKa do ácido é maior

que o do ácido sulfuroso, o LI sintetizado a partir do ácido é então um LI funcional e absorve quimicamente. Caso contrário, o LI só pode absorver fisicamente e é do tipo normal. Os pesquisadores determinaram a fração molar de  $\text{SO}_2$  em LI baseados em  $[\text{TMG}]^+$  com os ânions acetato, benzoato, lactato, trifluoroacetato,  $\text{BF}_4^-$  e metanosulfônio. A capacidade de absorção é de  $x_2=(0,49; 0,70; 0,61; 0,05; 0,01; 0,01)$ , respectivamente. O  $\text{pK}_a$  do ácido benzoico é de 4,76 e do ácido metanosulfônico, por exemplo, é de -0,6, enquanto do ácido sulfuroso, é de 1,81. A análise termogravimétrica realizada por Wang e colaboradores (2011) revelou que a estabilidade de LI é fortemente influenciada pela basicidade destes LI, aumentando a estabilidade com o decréscimo do  $\text{pK}_a$ . Por exemplo, quando o  $\text{pK}_a$  vai de 11,9 a 13,9, a capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$  melhora de 0,17 mol para 0,95 mol  $\text{CO}_2/\text{mol}$  LI para LI baseados em fosfônio.<sup>79</sup>

#### 2.2.3.6- Seletividade

Conforme já mencionado, a solubilidade de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$   $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  é mais elevada em relação ao  $\text{CO}_2$ , devido à presença de interações de hidrogênio entre  $\text{H}_2\text{S}$  e a parte aniônica do LI. Tal diferença de solubilidade permite a aplicação desses LI para separação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>53,72,92</sup>

A separação de  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  por  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_4]$  foi estudada por Shiflett e Yokozeki (2010).<sup>93</sup> Para a razão 9/1 ( $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ) com o LI, a seletividade varia de 226-348 (a 298,15 K), enquanto sem o LI, a variação é de 3-9. Para o  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , com o LI a variação se dá na faixa (29-31). Esta diferença se deve à absorção química forte de  $\text{SO}_2$  por  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{MeSO}_4]$ . Embora a fração real seja em torno de 50/1, o modelo observado mostra similaridade no comportamento.<sup>93</sup>

Shokouhi e colaboradores<sup>40</sup> realizaram medições de solubilidade e coeficientes de difusão de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  em 1-(2-hidróxi-3-metilimidazólio) tetrafluorborato em T (303,15-353,15) e pressões acima de 11 bar. A 313,15 K, a fração molar de  $\text{H}_2\text{S}$  é de 0,028 (1,21 bar) e para  $\text{CO}_2$  é de 0,008 (1,14 bar). De forma geral, a solubilidade de  $\text{H}_2\text{S}$  apresentou-se três vezes maior para este LI em relação ao  $\text{CO}_2$ , enquanto o coeficiente de difusão para os dois gases é de mesma ordem de magnitude (2,15 e 2,09)  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{S}$  e

CO<sub>2</sub>, respectivamente. Em [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>], é verificado o mesmo comportamento em relação à solubilidade, sendo que o coeficiente de difusão possui duas ordens de magnitude que CO<sub>2</sub>. A constante de Henry a 303,15 K é de 60,7 bar para H<sub>2</sub>S e 97,8 bar para CO<sub>2</sub> e coeficiente de difusão de  $86,0 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $2,19 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ .<sup>94</sup>

### 2.2.3.7- Polarizabilidade do gás

A solubilidade de gases inertes, como N<sub>2</sub> e Ar, tem medição considerada difícil e baixa em LI. Como exemplo, Anderson e colaboradores relatam que a constante de Henry (H) atinge 3390 bar em [hmpy][TF<sub>2</sub>N] para N<sub>2</sub> e 7310 bar de Ar em [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>].<sup>95</sup> Para o gás de efeito estufa N<sub>2</sub>O<sup>10,53</sup> em [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], a 25°C e baixas pressões, a constante H é de 33,6 bar e próxima à de CO<sub>2</sub>. Já o gás O<sub>2</sub> apresenta solubilidade negligível, com H de 7190 bar em [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] e 990 bar em [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N], ambos a 25° C.<sup>10</sup> A solubilidade destes gases pode ser entendida em termos de interação íon-soluto, apresentando interações dispersivas fracas com os íons de LI, e a solubilidade reflete a polarizabilidade molecular do soluto, fornecendo a série H<sub>2</sub><O<sub>2</sub><CH<sub>4</sub><C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.<sup>96</sup>

## 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Algumas propriedades de interesse podem ser preditas pela simulação computacional, como coeficientes de transporte (e.g. viscosidade) e energia livre de solvatação. Para então racionalizar o desenvolvimento de LI, é importante entender a relação entre estrutura química e propriedades, como a solubilidade de gases em LI e propriedades de transporte (dinâmica): viscosidade, coeficiente de difusão, condutividade térmica e iônica.<sup>46</sup> Desta forma, é possível modular as propriedades dos LI de acordo com sua aplicação, como introduzir grupos funcionais substituintes, incluindo éter, éster, álcool, amina, etc.<sup>35,36</sup> Recente trabalho realizado por Siqueira e colaboradores revelou que o grupo éter inserido na cadeia do cátion imidazólio diminui a viscosidade do líquido e aumenta a condutividade iônica dos eletrólitos.<sup>97</sup>

Para a captura de gases, a modulação das propriedades físico-químicas e biológicas dos LI, especialmente CO<sub>2</sub>, têm atraído progressivamente a academia e indústria, com 350 publicações e cerca de 50 patentes no ano de 2011, número crescente desde o início dos anos 2000.<sup>22</sup> Os autores relatam que os interesses da pesquisa têm se direcionado principalmente ao *design* e síntese de novos LI, com *performance* de absorção melhorada pela funcionalização com amina ou outros grupos, bem como modificação de LI já existentes, estudo de propriedades de transporte, cinética de absorção, impacto ambiental e riscos ambientais associados.<sup>22</sup>

Além disso, o conhecimento minucioso dos fatores a nível molecular que controlam a absorção de gás é importante para o avanço da tecnologia de captura de CO<sub>2</sub>, bem como de outros gases. O processo de absorção, que inclui o mecanismo de absorção, efeito do gás absorvido na estrutura do LI e relação estrutura-propriedade do LI podem ser estudados de forma aprofundada através de ferramentas computacionais.<sup>13</sup> Desta forma, o aumento do conhecimento da físico-química destes líquidos pode contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos relacionados, bem como auxiliar no *design* de novos compostos com características funcionais e moduladas.

Nesta seção, inicia-se uma introdução aos cálculos *ab initio*, base para a realização da análise estrutural. Primeiramente, é descrita a equação de Schrödinger e as aproximações utilizadas para resolução e obtenção de propriedades observáveis, através de diferentes métodos de cálculo. A obtenção da matriz Hessiana é utilizada no cálculo de frequências vibracionais e, por conseguinte, de propriedades termodinâmicas corrigidas, a partir da função de partição. Por último, são descritos os fundamentos teóricos da técnica de QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*).

### 3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS

De acordo com os fundamentos da Mecânica Quântica, uma função de onda (simbolizada por  $\Psi$ ) contém toda a informação necessária para descrever um sistema do ponto de vista quântico. O conhecimento da função de onda de um sistema permite a obtenção de todas as propriedades de interesse, através da aplicação de operadores específicos.<sup>98</sup>

Para um sistema molecular consistindo de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, na ausência de campos elétricos e magnéticos, a equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo é definida como: <sup>98,99</sup>

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (11)$$

Na Equação 11,  $E_i$  é o valor numérico da energia do estado  $i$  do sistema, descrito por  $\Psi_i$ . O estado  $i$  depende de  $\{\mathbf{x}_i\}$ , termo que engloba as coordenadas espaciais  $3N$   $\{\mathbf{r}_i\}$  e das coordenadas de spin  $\{s_i\}$  dos elétrons, e das coordenadas espaciais  $3M$  do núcleo,  $\{\mathbf{R}_I\}$ .  $\hat{H}$  é o operador diferencial que representa a energia total do sistema, denominado operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{N_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (12)$$

Neste caso,  $A$  e  $B$  se referem aos núcleos  $M$ , enquanto  $i$  e  $j$  denotam os elétrons  $N$  do sistema.  $Z$  é a carga do átomo  $A$  ou  $B$ ,  $N_A$  é a massa do núcleo em múltiplos da massa de um elétron (u.a.),  $r_{ab}$  é a distância entre os elétrons  $a$  e  $b$ ,  $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$  e similarmente,  $R_{AB}$ , a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ . O operador laplaciano,  $\nabla_q^2$ , é determinado como uma soma dos operadores diferenciais, em coordenadas cartesianas, representada na Equação 13. <sup>98,99</sup>

$$\nabla_q^2 = \frac{\delta^2}{\delta x_q^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_q^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_q^2} \quad (13)$$

Em (12), os dois primeiros termos descrevem, respectivamente, a energia cinética dos núcleos e elétrons, enquanto os três termos restantes definem a parte potencial do Hamiltoniano e representam, respectivamente: a interação eletrostática atrativa núcleo-elétron e o potencial repulsivo devido às interações elétron-elétron e núcleo-núcleo. <sup>98,99</sup>

Esta equação pode ser reescrita em termos dos operadores de energia cinética dos elétrons ( $\hat{K}_e$ ) e dos núcleos ( $\hat{K}_n$ ) e dos operadores de energia potencial referente à repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}$ ) e núcleo-núcleo ( $\hat{V}_{nn}$ ) e atração núcleo-elétron ( $\hat{V}_{ne}$ ). O operador  $\hat{K}_n$  envolve a energia cinética relacionada aos movimentos de translação, rotação e vibração. <sup>100</sup>

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{K}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} \quad (14)$$

Conforme cita Levine, <sup>100</sup> não há estratégia conhecida para resolver a equação de Schrödinger de forma exata para os sistemas moleculares e atômicos, com exceção de

alguns sistemas triviais.<sup>98,99,101</sup> As próximas seções abordam a Aproximação de Born-Oppenheimer e a Aproximação de Hartree-Fock como introdução à Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

### 3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer permite tratar o movimento eletrônico e nuclear separadamente, considerando que os elétrons se movimentam em um campo de núcleos fixos, devido à ampla diferença entre as massas de núcleos e elétrons. Logo, a energia cinética do núcleo ( $\widehat{K}_n$ ) é nula e a energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo torna-se constante ( $\widehat{V}_{nn}$ ), permitindo reduzir o Hamiltoniano completo (Equação 14) ao Eletrônico (Equação 15).<sup>98-102</sup>

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{\text{elet}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \widehat{K}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}\end{aligned}\quad (15)$$

A solução da Equação de Schrödinger com  $\widehat{H}_{\text{elet}}$  corresponde à função de onda,  $\Psi_i$ , e à energia eletrônica  $E_{\text{elet}}$ .  $\widehat{V}_{ne}$  é o potencial externo que age sobre o elétron  $i$ , devido aos núcleos de carga  $Z$ . É importante ressaltar que os movimentos translacionais e rotacionais não afetam a energia eletrônica.<sup>100</sup> A função de onda,  $\Psi_i$ , depende das coordenadas eletrônicas, sendo que as coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em  $\Psi_{\text{elet}}$ . A  $E_{\text{total}}$  é então a soma de  $E_{\text{elet}}$  e o termo de Energia Potencial Nuclear ( $E_{nn}$ ), onde  $\Psi_n$  é a função de onda nuclear:<sup>99,100,102</sup>

$$E_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{ab}} \quad (16)$$

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elet}} + E_{nn} \quad (17)$$

$$(E_{nn} + E_{\text{elet}}) \cdot \Psi_n = E_{\text{total}} \Psi_n \quad (18)$$

Segundo Parr,<sup>102</sup> a média da Energia  $E$  do sistema que está no estado  $\Psi$ , é dada através da Equação 19. Nesta equação, é utilizada a notação de Dirac, caracterizada por uma função de onda conjugada complexa com número quântico  $n$  à esquerda do operador ( $\langle n|$ ), enquanto a função de onda com número quântico  $m$  se localiza à direita ( $|m\rangle$ ).

Neste caso, os números quânticos  $n=m$  são iguais, pois temos uma mesma função de onda. A expressão completa indica integração sobre todas as coordenadas, conforme mostrado na Equação 20.<sup>103</sup>

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (19)$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{x} \quad (20)$$

De acordo com o Princípio Variacional, a energia  $E$  é superestimada em relação à energia do estado fundamental,  $E_0$ :<sup>99,102</sup>

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (21)$$

Ou seja,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (22)$$

É possível minimizar o funcional  $E(\Psi)$  procurando todas as funções de onda dos  $N$ -elétrons disponíveis, indicado por  $\Psi \rightarrow N$  na Equação 23. Contudo, é impossível procurar por todas as  $\Psi$  aceitáveis, sendo necessário restringir a busca a certos subgrupos de funções de onda.<sup>99,102</sup>

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{K}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (23)$$

Os métodos que se baseiam nesse princípio são denominados variacionais, incluindo Hartree-Fock e Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*).

### 3.2 TEORIA DE HARTREE-FOCK

Segundo Castro *et al*, o método de Hartree-Fock fornece uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons, servindo como um método inicial para a utilização de outros métodos que acrescentam correções à solução de Hartree-Fock.<sup>101</sup>

O método de Hartree-Fock é um método variacional baseado na função de onda. Neste método, cada elétron é descrito por um orbital  $\chi$ <sup>103</sup> e a função de onda total é resultante de um produto de orbitais. A presença dos outros elétrons é sentida por cada

elétron indiretamente através de um potencial efetivo. Assim, um determinado orbital é afetado pela presença dos elétrons nos outros orbitais.<sup>99</sup>

Devido ao fato de não ser possível a resolução da equação de Schrödinger pela determinação de todas as funções de onda de N-elétrons, é necessário definir um subconjunto adequado que possa oferecer uma aproximação física razoável.<sup>98,99,101,103</sup>

No método de Hartree-Fock, a função de onda de N-elétrons é aproximada por um produto antissimétrico de uma função de onda de um elétron  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ . Isto se deve à indistinguibilidade dos férmions, o qual determina que a função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica diante da troca de coordenadas desses dois elétrons. Desta forma, a expansão da função de onda eletrônica deve ocorrer em um conjunto completo de funções determinantis. Este produto é usualmente referido como o determinante de Slater,  $\Phi_{DS}$ , Equação 24 :<sup>98,99,101, 103</sup>

$$\Psi_0 \approx \Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \chi_1(\mathbf{x}_3) & \chi_1(\mathbf{x}_3) & & \chi_N(\mathbf{x}_3) \\ & & \ddots & \\ & & & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (24)$$

Em notação simplificada:

$$\Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \chi_1(\mathbf{x}_N) \quad \chi_2(\mathbf{x}_N) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \} \quad (25)$$

As funções de um elétron  $\chi_i(\mathbf{x}_N)$  são chamadas de orbitais de spin e são compostas de um orbital espacial  $\phi_i(\mathbf{r})$  e uma das duas funções de spin,  $\alpha(s)$  ou  $\beta(s)$ .<sup>99</sup>

$$\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (24)$$

Neste método, os orbitais de spin  $\{\chi_i\}$  são variados sob uma restrição de forma que a energia obtida do determinante de Slater correspondente seja mínima.<sup>99</sup>

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{DS} \rightarrow N} E[\Phi_{DS}] \quad (25)$$

A energia  $E_{HF}$  final é então definida como:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (26)$$

Em que,

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x} \quad (27)$$

define as contribuições da energia cinética e atração núcleo-elétron, enquanto as Equações 28 e 29 são chamadas de Integrais de Coulomb e Integrais de Troca, respectivamente, as quais representam o potencial que um elétron na posição  $\mathbf{x}_1$  sofre devido à contribuição média da carga de qualquer elétron no orbital de spin.<sup>99</sup>

$$(ii|jj) = \iint |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (28)$$

$$(ii|ji) = \iint \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) \chi_i^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (29)$$

De acordo com a literatura corrente, a teoria de Hartree-Fock descreve um sistema de N-elétrons que não interagem entre si, ou seja, negligencia a correlação eletrônica, considerando somente a média das interações elétron-elétron. A energia de correlação eletrônica é a diferença entre a energia  $E_{\text{HF}}$  e  $E_0$ .<sup>99,101-103</sup>

$$E_{\text{corr}}^{\text{HF}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad (30)$$

Os métodos que fazem a correlação eletrônica requerem uma função de onda de multi-determinantes, e geram um custo computacional maior, embora exibam melhores resultados.<sup>99,101,103</sup>

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

#### 3.3.1 Densidade Eletrônica

A literatura reporta a importância adquirida pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT) nos últimos anos, para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas.<sup>101,104-106</sup> Este método permite a obtenção de uma melhor correspondência com os dados experimentais disponíveis, em relação a outros métodos *ab initio* tradicionais, com baixo custo computacional.<sup>101</sup>

A Teoria do Funcional de Densidade é baseada na determinação da energia do estado eletrônico através da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , definida como a probabilidade de se encontrar um dos N-elétrons dentro do volume  $d\mathbf{r}$  com um spin arbitrário, ou, simplesmente, o número de elétrons por unidade de volume:<sup>99,102,103</sup>

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (33)$$

Esta é uma função de três variáveis que resulta no número total de elétrons quando integrada no espaço  $d\mathbf{r}$ , conforme mostra a Equação 34:<sup>99</sup>

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (34)$$

Segundo Koch<sup>99</sup> e Parr,<sup>102</sup> a densidade eletrônica exibe um máximo em uma posição do átomo, devido às forças atrativas exercidas pelo núcleo positivo e decresce a partir desta posição, em razão aproximadamente exponencial. Para moléculas, as densidades aparecem sobrepostas às densidades atômicas, sendo vistas em regiões de ligação.

É importante ressaltar que a densidade eletrônica é uma observável e pode ser medida através de técnicas experimentais como Difração de Raios-X.<sup>99</sup> Além disso, utilizar a densidade permite reduzir a três variáveis espaciais o problema de resolução da Equação de Schrödinger, o que se deve ao fato de que o Hamiltoniano depende unicamente de  $Z_A$  (cargas do núcleo), número de elétrons ( $N$ ) e posição dos núcleos no espaço ( $R_A$ ). Desta forma, é possível obter o Hamiltoniano e utilizar  $\rho(\mathbf{r})$  para a determinação de propriedades atômicas e moleculares.<sup>99</sup>

### 3.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O uso da densidade eletrônica para obtenção de informações sobre sistemas atômicos ou moleculares remonta aos trabalhos de Thomas-Fermi, em 1927, cujo modelo propôs uma expressão simples para a energia cinética baseada no gás de elétrons uniforme, com densidade eletrônica constante. Contudo, a DFT conhecida atualmente é baseada nos princípios propostos por Hohenberg e Kohn, em 1964. Através do teorema de Hohenberg-Kohn (HK), é possível a construção de uma teoria de muitos corpos utilizando-se a densidade eletrônica como fundamento.<sup>99,106</sup>

O primeiro teorema de HK diz que a energia do estado fundamental  $E_0$  é um funcional da densidade  $\rho_0$ . Na Equação 35, as componentes da energia  $E_0$  são  $K[\rho_0]$ , funcional da energia cinética,  $E_{ee}[\rho_0]$  é o funcional da energia de interação elétron-elétron e  $E_{ne}[\rho_0]$ , o funcional da energia de interação núcleo-elétron, o qual especifica o potencial externo:<sup>99,102,103,106</sup>

$$E_0[\rho_0]=K[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] \quad (35)$$

Dos termos acima, apenas  $E_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$  é conhecido (Equação 36), sendo uma falha do modelo a representação da energia cinética, problema contornado por Kohn e Sham, em 1965.<sup>99,101,103</sup>

$$E_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r} \quad (36)$$

A expressão final de energia do estado fundamental se torna:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r} + K[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (37)$$

A soma dos dois últimos termos é o funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ):

$$F_{HK}[\rho_0] = K[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (38)$$

A Equação 39 descreve as componentes da energia de correlação  $E_{ee}$ :  $E_c[\rho_0]$  representa as interações eletrostáticas clássicas de uma distribuição de carga, enquanto a componente não-clássica  $E_{ncl}[\rho_0]$  contém a correção de auto-interação, correlação e troca e correlação de Coulomb.<sup>99</sup>  $E_c[\rho_0]$  possui forma conhecida, enquanto  $E_{ncl}$  constitui um desafio para o desenvolvimento da teoria e diferencia as técnicas utilizadas.<sup>99,103</sup>

$$E_{ee}[\rho_0] = E_c[\rho_0] + E_{ncl}[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho_0] \quad (39)$$

O segundo teorema de HK determina a energia do princípio variacional para uma densidade  $\tilde{\rho} \neq \rho_0$ :<sup>99,102</sup>

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = K[\tilde{\rho}] + E_{ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (40)$$

$$F[\rho] = K[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (41)$$

Desta forma, dada certa densidade inicial e sob minimização, a densidade e a energia do estado fundamental são obtidas, conforme pode ser visto na Equação 42:<sup>99,101</sup>

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r}) \quad (42)$$

Contudo, não há meios práticos de atingir a densidade eletrônica correta do estado fundamental, já que para determinar  $E_0$  seria necessário determinar  $\Psi_0$  e, conseqüentemente, todas as funções de ondas, considerando que  $N$ - funções de onda levam a uma mesma densidade eletrônica. Outro ponto importante diz respeito ao princípio variacional como meio de identificar a qualidade da função de onda, já que no DFT, a energia calculada pode ser menor que  $E_0$ .<sup>99</sup>

### 3.3.3 Teorema de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn-Sham (KS) introduziram o conceito de sistema de referência não-interagente construído a partir de um grupo de orbitais.<sup>99</sup> É importante ressaltar que não há função de onda na DFT, embora a função de onda relacionada exista e possa ser usada para uma interpretação qualitativa.<sup>101</sup>

Para o caso hipotético em que não há interação entre elétrons, a solução da equação de Schrödinger é dada pelo determinante de Slater composto de orbitais moleculares. O funcional de energia cinética exata é dado pela Equação 43, onde  $K_{HF}$  é a energia cinética calculada a partir do determinante de Slater.<sup>103</sup>

$$K_{HF} = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle \quad (43)$$

$$K_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (44)$$

No caso em que há interação eletrônica, a Equação 43 torna-se uma aproximação da energia cinética, apresentando uma pequena diferença em relação à equação exata (Equação 44). A energia cinética restante é relacionada ao termo de correlação e troca, e uma expressão de energia DFT pode ser escrita a partir da seguinte equação:<sup>99,103</sup>

$$F[\rho] = K_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_c[\rho] + E_{ct}[\rho] \quad (45)$$

$$E_{DFT}[\rho] = K_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_c[\rho] + E_{ct}[\rho] \quad (46)$$

Igualando-se  $E_{DFT}$  à energia exata é possível definir  $E_{ct}$ , ou seja, esta é a parte remanescente após a subtração da energia cinética não-interagente,  $E_{ne}$  e as energias do potencial  $E_c$ .<sup>99,103</sup>

$$E_{ct}[\rho] = (K[\rho] - K_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_c[\rho]) = E_v + E_{ncl} \quad (47)$$

O primeiro termo em parênteses na Equação 47 é a energia de correlação cinética, enquanto o segundo termo em parênteses representa a energia de correlação e troca.<sup>99,103</sup>

A expressão final de  $E_{DFT}$  é dada na expressão abaixo:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ct}}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \quad (48)$$

As equações resultantes, após aplicação do princípio variacional, são:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r} + V_{\text{ct}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \varphi_i \right] \right) \varphi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (49)$$

Na teoria de Kohn-Sham, o desenvolvimento dos modelos envolve a determinação de aproximações para  $E_{\text{ct}}$ , enquanto para modelos que não envolvem orbitais consiste na determinação de  $E_{\text{ct}}$  e aproximações para os funcionais de energia cinética.<sup>103</sup>

É importante ressaltar que a teoria que não envolve orbitais é um verdadeiro método de DFT, com três variáveis, ao passo que os métodos Kohn-Sham são modelos de partículas independentes, com 3N-variáveis, menos complicados que a os modelos de função de onda de correlação de muitas partículas.<sup>103</sup>

### 3.3.3 Funcionais de Correlação e Troca

Jensen e colaboradores destacam que a escolha da forma funcional da energia de correlação e troca é a diferença entre os vários métodos de DFT, a partir da separação da  $E_{\text{ct}}$  em energia de troca  $E_t$  e correlação  $E_{\text{cc}}$  (Equação 50).<sup>103</sup>

$$E_{\text{ct}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{cc}}[\rho(\mathbf{r})] + E_t[\rho(\mathbf{r})] \quad (50)$$

Alguns destes métodos são descritos abaixo de forma resumida, com destaque aos métodos híbridos.<sup>99,103</sup>

-Aproximação de Densidade Local (LDA, *Local Density Approximation*): assume-se que a densidade localizada possa ser tratada como um gás de elétrons uniforme. Desta forma, os elétrons se movem em uma distribuição de carga positiva tal que o conjunto seja eletricamente neutro. A energia de troca então é dada pela fórmula de Dirac:<sup>99,103,106</sup>

$$E_{\text{CT}}^{\text{LDA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{ct}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (51)$$

$$\varepsilon_{\text{ct}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{\text{cc}}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_t[\rho(\mathbf{r})] \quad (52)$$

$\varepsilon_{ct}$  é a energia de correlação e troca para uma partícula de um gás uniforme de elétrons de densidade  $\rho(\mathbf{r})$   $\varepsilon_t[\rho(\mathbf{r})]$  foi determinada por Bloch e Dirac, em meados de 1920.<sup>99,103,106</sup>

$$\varepsilon_t[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (53)$$

Se o LDA for estendido ao caso não restrito, obtém-se o método LSD (*Local Spin-Density Approximation*):<sup>99,103,106</sup>

$$E_{CT}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{ct}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (54)$$

Em que  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$  e os índices  $\alpha$  e  $\beta$  indicam os spins possíveis dos elétrons.

Para sistemas moleculares, o método LSD superestima a energia de troca em cerca de 10%, o que muitas vezes pode causar erro maior que a energia de correlação.<sup>99,103</sup>

-Métodos GGA (*Generalized Gradient Approximation*), onde a primeira derivada da densidade é incluída como uma variável. Não utiliza a informação da densidade em um ponto, mas sobre um gradiente com a densidade de carga,  $\nabla\rho(r)$ . A energia de troca é definida como:<sup>99,103,106</sup>

$$E_t^{GGA} = E_t^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho \sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (55)$$

em que o argumento da função  $F(s_\sigma)$  é o gradiente de densidade reduzida para o spin  $\sigma$  e possui expressão definida.

As duas classes de métodos GGA se diferenciam pela forma da função  $F$ : a primeira classe é baseada no funcional de troca desenvolvido por Becke (B ou B88), que possui  $F$  com um parâmetro empírico. Os funcionais que aplicam tal técnica incluem FT97, PW9, CAM (A) e CAM(B). A segunda classe usa para  $F$  uma função racional do gradiente reduzida, exemplos são B86, P, LG e PBE. Os funcionais de correlação de GGA correspondentes possuem formas mais complexas, sendo o funcional P ou P86 bastante utilizado. Outros exemplos incluem LYP e PW91.<sup>99,103,106</sup>

-Métodos híbridos: De acordo com Truhlar,<sup>107</sup> os funcionais híbridos são caracterizados pela combinação do funcional de troca de Hartree-Fock com o termo de correlação e troca DFT. A forma geral é dada na Equação 56:<sup>99,103,106</sup>

$$E_{ct}^{hib.} = E_{ct}^{GGA} + 0,25(E_t^{HF} - E_t^{GGA}) \quad (56)$$

Os funcionais híbridos fornecem bons resultados de energia de troca, como o Modelo de Conexão Adiabática, PBE1PBE, em que o PBE é a componente GGA e os funcionais Becke3 (B3), B97, B1B95 e B3LYP, dentre outros.

O funcional B3LYP teve sua forma estabelecida por Becke,<sup>108</sup> em 1993 (Equação 57) e tornou-se bastante popular, devido aos bons resultados fornecidos.<sup>99,103,106</sup> Este é o funcional híbrido mais utilizado na literatura.<sup>99,103,106</sup>

$$E_{ct}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_t^{exato} + b\Delta E_t^{B88} + (1 - c)E_{cc}^{LSD} + cE_{cc}^{LYP} \quad (57)$$

Na Equação 57, os parâmetros a, b e c foram determinados experimentalmente e dependem das formas escolhidas para  $E_t^{GGA}$  e  $E_{cc}^{GGA}$ , com valores típicos de a=0,20; b=0,72 e c=0,81.<sup>99,108</sup>

Os funcionais populares, como B3LYP e PBE não incluem explicitamente interações de dispersão resultantes de correlação eletrônica de média distância ( $\leq 5\text{\AA}$ ). A inclusão de tais interações torna-se importante em sistemas que apresentam interações não-covalentes. Alguns funcionais têm sido desenvolvidos com a inclusão de forças dispersivas, como M05, M05-2X, M06, M06-2X, os quais mostraram maior precisão em cálculos termoquímicos e de interações não-covalentes frente a vinte e dois funcionais testados.<sup>109-111</sup>

### 3.4 FUNÇÕES DE BASE

Segundo Morgon & Custodio,<sup>112</sup> a descrição da densidade eletrônica pode ser dada através dos orbitais moleculares, os quais são construídos a partir de uma combinação linear de um conjunto de funções de base atômicas (Combinação Linear de Orbitais Atômicos, CLOA). Funções de Slater (STO), gaussianas (GTO) e ondas planas são alguns tipos de funções de base (*basis set*).<sup>100,112</sup> As Equações 58 e 59 trazem as formas das funções de base STO e GTO, respectivamente, em coordenadas esféricas ( $r, \theta, \varphi$ ).<sup>103</sup>

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (58)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (59)$$

Em ambas as equações,  $N$  é a constante de normalização e  $Y_{l,m}$ , as funções harmônicas esféricas. O fator  $r^2$  é a diferença básica entre os dois tipos de funções e acarreta na inferioridade das funções gaussianas para representação do núcleo e de partes distantes desta região, em relação às funções de Slater. As funções gaussianas são normalmente centradas no núcleo, mas algumas vezes são centradas na ligação ou entre átomos não-ligados para melhorar o cálculo de interações de Van Der Waals. Embora haja limitação na representação dos orbitais por funções gaussianas, estas possuem maior eficiência computacional, comparadas às STO's e são amplamente utilizadas.<sup>99,103</sup>

Além da definição do tipo e localização, torna-se importante definir o número de funções de base utilizadas. Jensen aponta que não é possível, atualmente, empregar uma *basis set* completa na representação de um orbital molecular, isto é, um número infinito de funções. Todavia, o uso de uma *basis set* finita limita a representação do orbital molecular (OM) ao longo dos eixos de coordenadas correspondentes às funções de base. Embora o tamanho e o tipo da função de base influenciem a precisão dos resultados é importante a utilização de funções que sejam suficientes para conter todos os elétrons do(s) átomo(s) neutro(s).<sup>99,103</sup> Denomina-se conjunto de funções de base mínimo aquele que utiliza o menor número de funções possível. Exemplos deste tipo de *basis set* são STO-nG, sendo  $n$  o número de funções gaussianas primitivas e CEP-4G.<sup>99,103</sup>

Por outro lado, aplicações práticas requerem uma melhor descrição dos orbitais atômicos, como a duplicação das funções de base, característica do grupo Dupla-Zeta (DZ). Alguns exemplos incluem D95V, DGDZVP e 6-31G. O grupo Tripla-Zeta (TZ) apresenta funções de base triplicadas em relação ao *basis set* mínimo, como os conjuntos CEP-121G, 6-311G e cc-pVTZ. Funções de base quadruplicadas (Quádrupla-Zeta, QZ) e quintuplicadas (Quíntupla-Zeta, 5Z) e sextuplicadas para alguns átomos (Sêxtupla-Zeta, 6Z) estão disponíveis atualmente. Ressalta-se que ao desempenho de representação dos orbitais é acrescido maior custo computacional.<sup>99,103</sup>

Neste ponto, é necessário considerar que a ligação química ocorre entre orbitais de valência e há necessidade de um número amplo de funções para descrição do poço próximo ao núcleo, tornando-se desnecessário expandir os orbitais do cerne. Deste modo, apenas os orbitais de valência são multiplicados e, para o cerne, utiliza-se uma combinação de um *basis set* completo, denominadas GTO's primitivas, em um grupo menor de funções pela formação de combinações lineares fixas, fato este conhecido como contração de *basis set*.<sup>99,103</sup>

Como exemplo, as funções k-nlmG, propostas por Pople e colaboradores, apresentam k funções gaussianas primitivas para representação dos orbitais do caroço. O nlm após o hífen indica quantas funções dos orbitais de valências são desdobradas e quantas funções gaussianas primitivas são usadas para sua representação.<sup>99,103</sup> Logo, o conjunto 6-311G é uma função de base tripla-zeta-valência (TZ), onde os orbitais do cerne são uma contração de seis funções de gaussian primitivas e o desdobramento de valência se dá em três funções, representadas por três, uma e uma função gaussiana primitiva, respectivamente.<sup>99,103</sup>

Neste sentido, funções difusas são necessárias para sistemas que apresentam elétrons ligados, como ânions ou estados excitados. A adição destas funções é indicada por + ou ++ antes do G(em funções de Pople), com o primeiro + indicando um grupo de funções difusas -s e -p em átomos pesados, e o segundo + indicando que uma função -s difusa é também adicionada ao hidrogênio.<sup>99,103</sup>

Funções de polarização também são recomendadas, por apresentarem maior número de planos nodais angulares que os orbitais atômicos ocupados e então permitirem a distorção dos orbitais da simetria atômica original, que então se podem se adaptar melhor ao ambiente molecular. A adição de funções de polarização pode ser feita através do símbolo \*, equivalente a (d) ou \*\*, equivalente a (d, p).<sup>99,103</sup>

### 3.4.1 Correção de Erro de Superposição de *Basis Set*

De acordo com Bowen e colaboradores,<sup>113</sup> o uso de um pequeno número de funções para aproximar o ambiente atômico pode limitar a descrição dos orbitais atômicos e moleculares, originando dois tipos de erros: o erro de *basis set* incompleta (BSIE, *basis-set incompleteness error*) e o erro de superposição de *basis set* (BSSE, *basis set superposition error*). O BSSE se manifesta principalmente no cálculo de energias de coesão e na otimização de geometrias, afetando a energia potencial, a dinâmica e frequências vibracionais.<sup>103,114</sup> Como resultado, ocorre uma redução artificial de distâncias intermoleculares em grupos fracamente ligados.<sup>103</sup>

Considerando que o uso de uma *basis set* completa está livre de tais erros, a melhor forma de diminuí-los consiste em aumentar o número de funções gaussianas para descrever o espaço orbital sobre o átomo, o que provoca aumento do custo

computacional.<sup>113-115</sup> Outra forma para corrigir energias de interação/ligação e superfícies de energia potencial para BSSE é obter energias ou frequências com precisão de 1 kcal/mol para energias e frequências vibracionais dentro de 30 cm<sup>-1</sup>.<sup>103,113</sup>

De acordo com Wei Shi,<sup>116</sup> a energia de ligação é definida como a energia requerida para formar um dímero quando são colocados juntos dois monômeros separados por uma distância infinita. Por outro lado, a energia de interação corresponde à energia requerida para separar dois monômeros de um dímero a uma distância infinitamente alta, mas mantendo a estrutura dos monômeros congelada em suas geometrias otimizadas previamente na forma de dímero.

Basicamente, há quatro formas de correção de energia de ligação/interação. A primeira forma corresponde à utilização de uma *basis set* completa, a qual poderia permitir a obtenção da energia de interação com precisão, através da subtração da energia total do complexo pela energia dos monômeros.<sup>113</sup>

O segundo método corresponde ao Esquema do funcional Counterpoise de Boys-Bernard, o mais comumente utilizado para corrigir BSSE.<sup>113-115</sup> O conceito importante deste método é que estes cálculos usam o mesmo número de funções de base, especificamente o número de funções usadas na criação do *basis set* do dímero (Equação 60).

$$\Delta E_{CP}(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) \quad (60)$$

Na equação acima,  $\alpha\cup\beta$  é a *basis set* para o dímero AB,  $\alpha$  para o monômero A e  $\beta$  para o monômero B.  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}$  corresponde à energia do dímero, enquanto  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A)$  e  $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B)$  corresponde às energias dos monômeros A e B, cuja geometria são encontradas no complexo AB e calculada com o *basis set* do dímero.<sup>116</sup>

O terceiro método é análogo ao método de Counterpoise, embora seja calculada a energia de *Single Point* (SP) de cada monômero usando-se o *basis set* dos monômeros. Este método fornece uma energia de interação que negligencia o BSSE.<sup>113</sup> Na Equação abaixo,  $E_A^\alpha$  e  $E_B^\beta$  correspondem à energia do monômero A na *basis set*  $\alpha$  e à energia do monômero B na *basis set*  $\beta$ , respectivamente.<sup>116</sup>

$$\Delta E_{SP}(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^\alpha(A) - E_{AB}^\beta(B) \quad (61)$$

A magnitude da energia de BSSE pode ser determinada através da Equação 62, obtida a partir da subtração das Equações 60 e 61.

$$\Delta E_{\text{BSSE}}(\text{AB}) = [E_{\text{AB}}^{\alpha}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{A})] + [E_{\text{AB}}^{\beta}(\text{B}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{B})] \quad (62)$$

Os termos dentro dos colchetes correspondem à  $E_{\text{BSSE}}$  individuais. A magnitude do  $\Delta E_{\text{BSSE}}$  é uma indicação da habilidade da função de base em descrever o espaço orbital do dímero e monômero. Quanto menor o valor de  $E_{\text{BSSE}}$  melhor a descrição.<sup>113</sup>

No quarto método, a energia de relaxação é incorporada à correção de Counterpoise:<sup>113</sup>

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Rig}}(\text{AB}) = & \\ & E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{AB}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{B}) + [E_{\text{AB}}^{\alpha}(\text{A}) - E_{\text{A}}^{\alpha}(\text{A})] + [E_{\text{AB}}^{\beta}(\text{B}) - E_{\text{B}}^{\beta}(\text{B})]. \end{aligned} \quad (63)$$

Em princípio, o quarto método é o mais rigoroso para reprodução de energia de interação/ligação experimentalmente relevante através do uso de métodos quânticos.

### 3.5 CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

De acordo com Levine,<sup>100</sup> recebe a denominação de geometria de equilíbrio a configuração espacial do núcleo para a qual a energia eletrônica  $E_{\text{elet}}$ , obtida a partir da equação de Schrödinger eletrônica, é um mínimo. O fato de uma molécula possuir forma é consequência direta da Aproximação de Born Oppenheimer.<sup>103,117</sup> No entanto, mesmo no zero absoluto, moléculas reais possuem movimento cinético, conforme é discutido na próxima seção.

Uma mudança de geometria molecular afeta a energia potencial, a qual é dependente da posição e da configuração do sistema. Uma Superfície de Energia Potencial (SEP) expressa a variação da energia em função dos parâmetros geométricos da molécula.<sup>103,117,118</sup>

De acordo com Lewars, otimizar a geometria molecular consiste em localizar um ponto estacionário em uma Superfície de Energia Potencial. Este ponto pode ser um mínimo, um estado de transição ou ponto de sela de ordem superior. À localização de um mínimo dá-se o nome de minimização de energia, determinado através da derivada segunda da energia em relação aos parâmetros geométricos.<sup>117</sup>

Para realizar uma otimização de geometria, submete-se uma estrutura de *input* supostamente próxima ao ponto estacionário a um algoritmo computacional que muda a geometria até que o ponto estacionário seja encontrado. A curvatura do ponto informa se a estrutura corresponde a um mínimo ou tipo de ponto de sela.<sup>117,118</sup> Para um sistema multiatômico, utilizam-se matrizes para manipular as derivadas dos parâmetros geométricos. Por exemplo, para um sistema de três átomos, como HOF, há nove parâmetros geométricos ( $p_1$  a  $p_9$ ). A matriz da primeira derivada para a estrutura de *input* é chamada de matriz de gradiente e representada por  $g_1$  (Equação 64), enquanto a matriz da segunda derivada é denominada Matriz Hessiana (Equação 65).<sup>117,118</sup>

$$g_i = \begin{pmatrix} (\partial E / \partial p_i)_i \\ \vdots \\ (\partial E / \partial p_9)_i \end{pmatrix} \quad (64)$$

$$H = \begin{pmatrix} \partial^2 E / \partial p_1 p_1 & \partial^2 E / \partial p_1 p_2 & \partial^2 E / \partial p_1 p_9 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \partial^2 E / \partial p_9 p_1 & \partial^2 E / \partial p_9 p_2 & \partial^2 E / \partial p_9 p_9 \end{pmatrix} \quad (65)$$

Desta forma,

$$p_0 = p_1 - H^{-1} g_i \quad (66)$$

Em que  $p_0$  corresponde à matriz de parâmetros geométricos otimizados e  $p_1$ , à estrutura de *input*. Desta forma, são calculadas novas matrizes Hessianas e matrizes de gradiente até que a geometria e/ou os gradientes não se alterem de forma significativa.<sup>117</sup>

### 3.6 CÁLCULOS DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

De acordo com o Princípio da Incerteza, núcleos estacionários definiriam momento e posição de forma exata. Logo, as moléculas reais possuem movimento de vibração sobre um comprimento de ligação de equilíbrio, e, por conseguinte, energia cinética, mesmo no zero absoluto. A esta temperatura, a energia resultante do movimento e vibração é denominada Energia do Ponto Zero (ZPE,  $U_0$ ). A Energia Térmica Total ( $U$ ) de um sistema é composta pela soma das contribuições translacionais, vibracionais, rotacionais e eletrônicas.<sup>117,119</sup>

Em relação ao movimento de vibração, uma molécula linear possui  $3n-5$  modos normais e uma molécula não-linear,  $3n-6$  modos normais de vibração. A frequência do modo normal, para uma molécula diatômica, é dada através da equação seguinte:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (67)$$

$\tilde{\nu}$  é o número de onda (inverso da frequência),  $c$  é a velocidade da luz,  $k$  é a constante de força e  $\mu$  é a massa reduzida do sistema.

Como destaca Lewars, os níveis vibracionais de uma molécula são populados de acordo com o espaçamento e temperatura.<sup>117</sup> A relação entre frequência e energia potencial permite a diagonalização da matriz da constante de força (Hessiana) para obtenção das características de direção e as constantes de força para as vibrações. Desta forma, a matriz  $H'$  (Equação 68) é decomposta na forma  $H' = PkP^{-1}$ , onde  $P$  é a chamada a matriz *eigenvalor*, a qual fornece os vetores de direção e a matriz  $k$ , a chamada *eigenvalor*.  $P^{-1}$  é a matriz  $P$  inversa. Para uma molécula triatômica, como HOF:<sup>117</sup>

$$H' = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial p_1 p_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_1 p_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_1 p_9} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_9 p_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_9 p_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_9 p_9} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{19} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ p_{91} & p_{92} & p_{99} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ \vdots & k_{\dots} & \vdots \\ 0 & 0 & k_9 \end{pmatrix} P^{-1} \quad (68)$$

O movimento translacional é relacionado às colunas 1,2 e 3 da matriz  $P$  e a  $k_1, k_2$  e  $k_3$ , os quais são aproximadamente zero. As colunas 4, 5 e 6 e as constantes  $k_4, k_5$  e  $k_6$  de  $k$  se referem ao movimento rotacional e também possuem valor nulo. Para este sistema, as colunas 7, 8 e 9 e as constantes  $k_7, k_8$  e  $k_9$  correspondem aos modos vibracionais normais.<sup>117</sup>

O cálculo de frequências vibracionais é desejável após a otimização de geometrias, devido à possibilidade de se avaliar se o ponto estacionário corresponde a um mínimo ou estado de transição. Por exemplo, um mínimo na SEP possui todas as constantes de força positivas para cada modo vibracional. Devido à presença da força restauradora, quando dentro do mínimo a molécula irá vibrar incessantemente. Para um estado de transição, contudo, uma das vibrações ao longo da coordenada de reação é diferente, já que não há força restauradora, e a espécie executa uma jornada de sentido único. A constante de força para este modo é negativa.<sup>117</sup>

O cálculo de frequências permite ainda a obtenção do espectro de Infravermelho (IV), de  $U_0$  e das funções de partição ( $q$ ), as quais permitem a determinação de propriedades termodinâmicas a partir de propriedades moleculares.<sup>100,117</sup> A função de partição representa o número de níveis de energia termicamente acessíveis a uma dada temperatura e é dada na Equação 69.<sup>100,120</sup>

$$q = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (69)$$

onde a soma sobre todos os possíveis estados quânticos para uma dada composição e volume.  $E_j$  é a energia mecânico-quântica do sistema macroscópico enquanto ele está no microestado  $j$ . O microestado é uma configuração de partículas distinguíveis em um dado estado. Este, por sua vez, é definido pela especificação da ocupação de todos os níveis de energia de um sistema.<sup>100,120</sup>

O termo  $e^{-\beta E_j}$  determina como os sistemas são distribuídos dentre os possíveis estados quânticos do sistema.  $\beta = \frac{1}{k_b T}$ , em que  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. Para uma molécula, a função de partição possui contribuições translacionais, vibracionais, eletrônicas e rotacionais:<sup>100,120</sup>

$$q = q_t \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_r \quad (70)$$

A entropia definida em termos de  $q$ , é dada na Equação 71:<sup>98,121</sup>

$$\begin{aligned} S &= R + R \ln(q(V, t)) + RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \\ &R \left( \ln(q_t + q_v + q_e + q_r) + T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \\ S &= S_t + S_v + S_e + S_r \end{aligned} \quad (71)$$

A Equação 72 fornece a descrição quantitativa para a energia interna  $U$ , bem como a sua composição.<sup>98,121</sup>

$$\begin{aligned} U &= N_A k_b T^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \\ U &= E_t + E_v + E_e + E_r \end{aligned} \quad (72)$$

Como o primeiro e os maiores estados excitados são considerados inacessíveis a qualquer temperatura,  $E_e = 0$ . As contribuições do movimento de translação e rotação para  $q$ ,  $S$  e  $U$  são indicadas na Tabela 1, sendo  $I$  o momento de Inércia.<sup>98,121</sup>

Tabela 1- Contribuições dos movimentos translacionais e rotacionais para algumas variáveis.

Variável/ Movimento	Translação	Rotação (molécula não-linear)
------------------------	------------	-------------------------------

<b>Função de partição (q)</b>	$q_t = \left( \frac{2 \pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_b T}{P}$	$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right)$ $\Theta_r = h^2 / 8 \pi^2 I k_b$
<b>Entropia S</b>	$S = R + \ln \left( q_t + 1 + \frac{3}{2} \right)$	$S_r = R(\ln q_r + 3/2)$
<b>Energia Interna (U)</b>	$E_t = 3/2 RT$	$E_r = 3/2 RT$

Fonte: Adaptada das Referências 98 e 121.

No cálculo da contribuição do movimento vibracional somente os modos com frequências positivas são considerados. Ochterski<sup>121</sup> cita duas possibilidades de se calcular o zero de energia: no fundo do poço do potencial ou no primeiro nível vibracional. Para o primeiro caso, a contribuição vibracional à função de partição de um modo vibracional é:

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (73)$$

As Equações 74, 75 e 76 descrevem, respectivamente, a contribuição para a função de partição, entropia e energia interna vibracionais.<sup>98,121</sup>

$$q_{v,K} = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (74)$$

$$S_v = R \sum_K \left( \frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \quad (75)$$

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) \quad (76)$$

As Equações 77 e 78 indicam o modo de determinação de variações de entalpia e energia de Gibbs, em um sistema, a partir da energia eletrônica calculada no algoritmo de um programa computacional. Para isto, é necessário corrigir a variável termodinâmica (indicado pelo subscrito *corr*) e transformar o valor final em kcal/mol, multiplicando pelo fator adequado.<sup>98,121</sup> O subscrito *r* representa reação, mas o mesmo raciocínio é válido para outros processos, como solubilização, enquanto *f* se refere à entalpia (H) e energia de Gibbs (G) de formação.

$$\Delta_r X^\circ(298K) = \sum_{\text{produtos}} \Delta_f X^\circ_{\text{produtos}} - \sum_{\text{reagentes}} \Delta_f X^\circ_{\text{reagentes}} \quad (77)$$

$$\Delta_r X^\circ(298K) = \sum_{\text{produtos}} (E_{\text{ele}} + X_{\text{corr}})_{\text{produtos}} - \sum_{\text{reagentes}} (E_{\text{ele}} + X_{\text{corr}})_{\text{reagentes}} \quad (78)$$

Nas equações acima, X representa a entalpia H ou a Energia de Gibbs G.  $G_{\text{corr}} = H_{\text{corr}} - TS_{\text{tot}}$  e  $H_{\text{corr}} = U + k_b T$ .

### 3.7 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) foi desenvolvida por Richard Bader para o estudo de propriedades moleculares como ligação química, carga de átomos em moléculas e interações intra e intermoleculares.<sup>122,123</sup> Esta teoria tem sido amplamente utilizada no estudo de interações de hidrogênio.<sup>124,125</sup>

No QTAIM, a densidade eletrônica molecular ( $\rho$ ) contém as propriedades observáveis de um sistema, sendo utilizada para execução das integrações numéricas.<sup>122,123</sup> Segundo Matta e Boyd (2007),<sup>125</sup> na topologia da densidade eletrônica predominam as forças atrativas do núcleo, bem como o máximo local na posição de cada núcleo.

Com base nos conceitos de Hirshfeld, a equação para o QTAIM é:<sup>122</sup>

$$I = \int \rho A_r \ln \frac{\rho A_r}{\rho A_r^0} dr + \int \rho B_r \ln \frac{\rho B_r}{\rho B_r^0} dr \quad (79)$$

I define uma diferença entre as densidades eletrônicas dos átomos A e B livres ( $A_r^0$  e  $B_r^0$ ) e quando formam a ligação química A-B ( $A_r$  e  $B_r$ ).<sup>122</sup>

Um conceito importante dentro desta teoria envolve a definição de pontos críticos (PC) na densidade eletrônica, os quais são pontos no espaço em que as primeiras derivadas fornecem a seguinte relação:<sup>123,125</sup>

$$\nabla \rho = \mathbf{i} \frac{d\rho}{dx} + \mathbf{y} \frac{d\rho}{dy} + \mathbf{z} \frac{d\rho}{dz} \quad (80)$$

Na Equação 80, há duas situações possíveis:

- $\nabla \rho =$  vetor zero, onde cada derivada individual é igual a zero, caso dos pontos críticos e no infinito;

- $\nabla \rho$  diferente do vetor zero, para todos os outros pontos.

A partir das segundas derivadas, as quais são elementos de um tensor  $\nabla \nabla \rho$ , pode-se discriminar um mínimo ou máximo local, bem como um ponto de sela. Os elementos desse tensor podem ser escritos numa matriz Hessiana (Equação 81), semelhante às descritas nas seções anteriores.<sup>123,125</sup>

$$H''(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (81)$$

A diagonalização dessa matriz é equivalente à rotação do sistema de coordenadas  $\mathbf{r}(x,y,z) \rightarrow \mathbf{r}'(x',y',z')$ . Tal diagonalização é acompanhada de uma transformação unitária, fornecendo um traço importante, denominado de Laplaciano da densidade ( $\nabla^2 \rho$ ) e, quando  $x=x'$ ,  $y=y'$  e  $z=z'$ , é dado por: <sup>123,125</sup>

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\lambda_1} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\lambda_2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\lambda_3} \quad (82)$$

A classificação dos PC é então dada a partir de um conjunto de dois fatores ( $\omega, \sigma$ ), em que  $\omega$  é o número de curvaturas diferentes de zero de  $\rho$  no ponto crítico e  $\sigma$  é a soma algébrica dos sinais das curvaturas. Existem quatro tipos de PC estáveis que contêm três valores diferentes de zero: <sup>123,125</sup>

- (3,-3): Possui três curvaturas negativas-  $\rho$  é um máximo local e define o chamado ponto crítico nuclear (PCN);
- (3,-1): com duas curvaturas negativas-  $\rho$  é um máximo no plano definidos pelos vetores correspondentes, embora seja um máximo ao longo do terceiro eixo que é perpendicular ao plano- Define o chamado Ponto Crítico de Ligação (PCL);
- (3,+1): com duas curvaturas positivas-  $\rho$  é um mínimo no plano definido pelos vetores correspondentes e um máximo ao longo do terceiro eixo perpendicular ao PC- denominado Ponto Crítico de Anel (PCA);
- (3,+3): três curvaturas positivas-  $\rho$  é um mínimo local- denominado ponto crítico de gaiola (PCG).

É possível determinar o número e tipos de PC que podem coexistir em uma molécula ou cristal a partir da relação expressa em (83): <sup>123,125</sup>

$$n_{PCN} - n_{PCL} + n_{PCA} - n_{PCG} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (83)$$

A primeira igualdade, denominada Relação de Poincaré-Hopf, é válida para sistemas moleculares e finitos enquanto a equação de Morse, expressa na segunda igualdade, é válida para sistemas cristalinos. <sup>123,125</sup>

Em relação à topologia Molecular, Matta afirma que há uma divisão natural do espaço molecular em regiões separadas mononucleares ( $\Omega$ ) identificadas como átomos em moléculas. O átomo em uma molécula é definido como a união de um núcleo e sua base associada, a qual é circundada por uma superfície de fluxo-zero, condição descrita em (84):<sup>122,123,125</sup>

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \text{ para todos os } \mathbf{r} \text{ pertencentes à superfície } S(\Omega) \text{ (84)}$$

Em que  $\mathbf{r}$  é o vetor posição e  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  é o vetor normal à superfície  $S(\Omega)$ .<sup>122,123,125</sup>

A partir destes vetores gradiente  $\nabla\rho$  são obtidas as linhas de contorno da densidade eletrônica, sendo estas linhas específicas para um ponto específico no espaço, o atrator. Devido ao fato de que  $\nabla\rho$  é uma função de seus atratores, estes são os núcleos do sistema molecular.<sup>122,123,125</sup>

Na Topologia molecular, o Ponto Crítico de Ligação é então definido como o ponto localizado entre dois atratores. Já a análise do sinal do laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) é importante na compreensão do sistema químico, por indicar regiões de concentração de carga local.<sup>122</sup>

Se  $\nabla^2\rho < 0$ , a densidade eletrônica se acumula nos pontos críticos de ligação de ligações químicas e é localmente concentrada e comprimida em relação à sua distribuição média. Por outro lado,  $\nabla^2\rho > 0$  indica que os núcleos atômicos suportam a concentração de carga, sendo que a densidade é localmente pobre e expandida em relação à sua distribuição média. Um local com carga concentrada se comporta como uma base de Lewis, enquanto uma depleção caracteriza um ácido de Lewis.<sup>122,123,125</sup>

Há um PCL entre cada par de átomos que estão ligados, e a densidade eletrônica no PCL reflete a força de ligação:

$$OL = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (85)$$

Se  $\rho_b$  (densidade eletrônica no ponto crítico de ligação) for maior que 0,20 ua, temos uma ligação covalente e para  $\rho_b$  menores que 0,10 interações como iônicas, Van Der Waals, interações de hidrogênio, etc.<sup>122,123,125</sup> De acordo com Popelier,<sup>126</sup> as interações de hidrogênio são caracterizadas por  $\rho$ , que deve estar entre 0,002-0,035 ua, e o Laplaciano da densidade eletrônica, cujo intervalo é de 0,024-0,139 ua. Sabe-se que  $\rho_b$  está fortemente correlacionada à energia de ligação para vários tipos de interação, fator este que foi analisado nos sistemas estudados.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 GERAIS

- Determinação do papel do cátion e ânion em estudo sobre interações com o gás;
- Pares Iônicos: verificação do efeito da troca do ânion mantendo-se o cátion fixo, bem como efeito da troca do cátion mantendo-se o ânion fixo sobre a energia de ligação e propriedades termodinâmicas;
- Correlação das propriedades microscópicas calculadas de sistemas de pares iônicos-gás com propriedades macroscópicas e estabelecimento de relação estrutura-propriedade, bem como com recentes resultados experimentais.

### 4.2 ESPECÍFICOS

- Determinação da energia eletrônica e de ligação, bem como cálculos de frequências vibracionais, de QTAIM e mapas de potencial eletrostático baseados na densidade eletrônica dos sistemas cátion-gás, ânion-gás, par iônico, par iônico-gás;
- Cálculos de propriedades termodinâmicas, como  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  dos sistemas de pares iônicos e pares iônicos-gás selecionados.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

Na primeira etapa, foram montados de quatro a oito configurações distintas para cada sistema íon-gás. A molécula de gás foi alocada em diferentes posições ao redor do íon, para que houvesse melhor exploração da superfície de Energia Potencial. Na segunda etapa, duas configurações foram montadas para cada par iônico estudado. A escolha da posição dos íons foi baseada nos sítios de interação cátion-gás e ânion-gás.

Posteriormente, os pares iônicos selecionados do passo anterior foram utilizados para estudo com o gás. Cerca de quatro estruturas foram montadas para cada sistema, sendo utilizada a função de fixação de coordenadas para alguns pares iônicos.

Para a montagem dos sistemas, foi utilizado o programa Avogadro.<sup>127</sup> A otimização de geometria foi feita no programa Gaussian 09,<sup>128</sup> ao nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*<sup>108</sup> e M06-2X/6-311+G\*\*<sup>110</sup>, para alguns sistemas. A exceção está em sistemas envolvendo I, em que foi utilizada a *basis set* DGDZVP, mais adequada ao tamanho da nuvem eletrônica deste íon.

Após a otimização, foram realizados cálculos de frequências vibracionais para avaliar se o ponto estacionário corresponde a um mínimo ou estado de transição. A diferença entre os dois estados está na presença de frequências vibracionais imaginárias para um estado de transição, conforme descrito na seção 3.5.<sup>117</sup> Além disso, o cálculo de frequências permite ainda obter a energia do ponto zero e as funções termodinâmicas corrigidas, sendo então possível determinar a variação de tais propriedades ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta H$ ) no processo de formação de pares iônicos e de mistura.<sup>100,117</sup> As relações são descritas detalhadamente na seção 3.5.

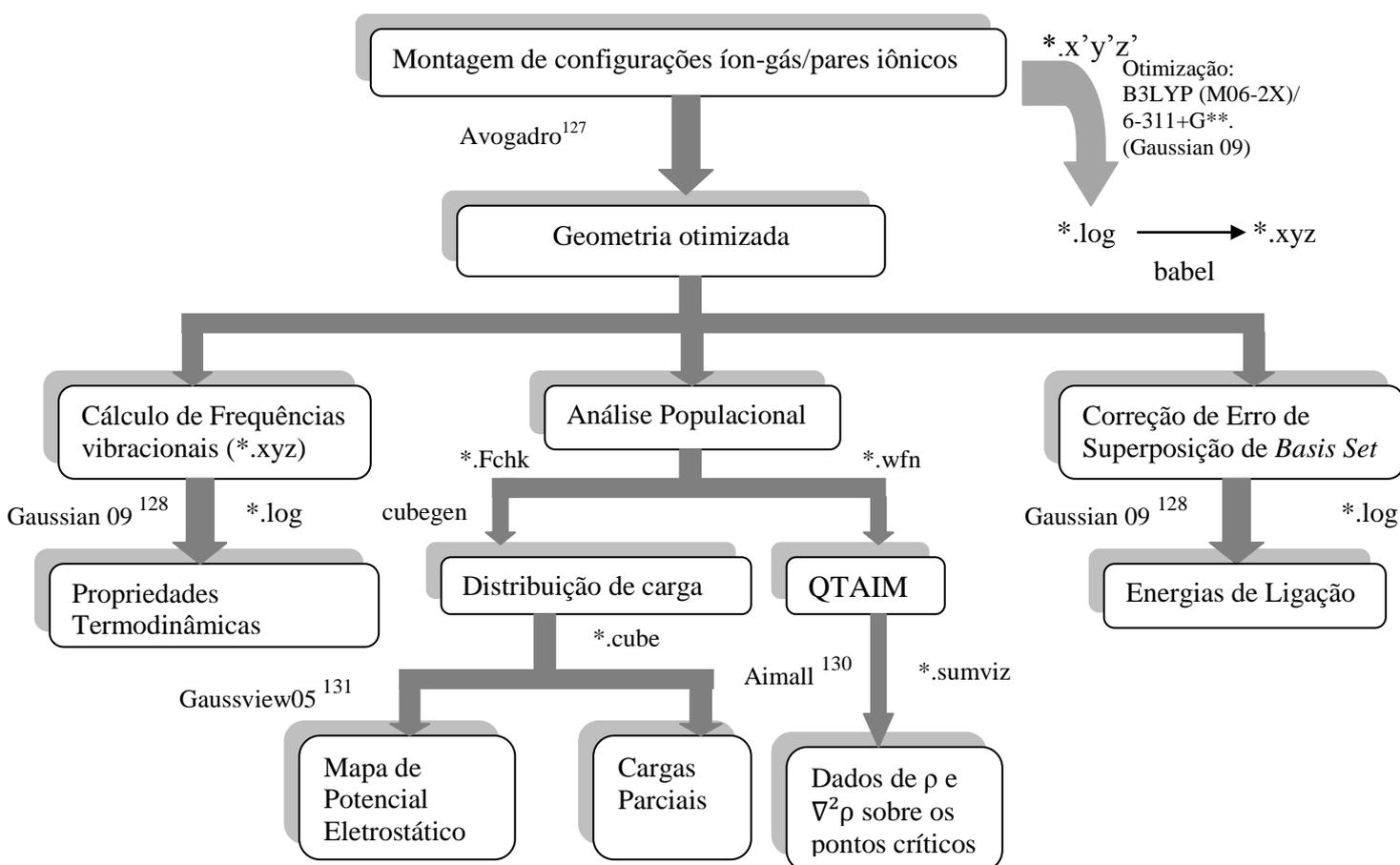
Devido aos erros de BSSE associados, métodos de correção foram necessários no cálculo da energia de ligação. Os dados apresentados nesta seção correspondem à correção pelo método de Counterpoise de Boys-Bernard.<sup>113</sup> De acordo com Zahn,<sup>129</sup> é recomendável o uso da correção de Counterpoise para a descrição energética confiável de LI. Welton (2008)<sup>53</sup> cita que este é o método mais empregado na correção de *basis set*. Na Equação 60,  $E_{AB}^{\alpha\beta}$ (AB) representa a energia eletrônica para o dímero AB na geometria AB, enquanto  $E_{AB}^{\alpha\beta}$ (A) e, conseqüentemente,  $E_{AB}^{\alpha\beta}$ (B), representam a energia eletrônica do monômero correspondente na geometria AB.

$$\Delta E_{CP}(AB) = E_{AB}^{\alpha\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\beta}(B) \quad (60)$$

Os cálculos de QTAIM foram realizados com mesmo método/função de base no programa AIMAll,<sup>130</sup> onde é possível visualizar os Pontos Críticos (de Ligação, de Anel e Gaiola), bem como determinar a densidade eletrônica sobre tais pontos e avaliar a intensidade da interação, como complementar à energia de ligação.

A população eletrônica foi calculada no programa Gaussian 09. A visualização da distribuição de carga e dos Mapas de Potencial Eletrostático foi feita no programa GaussView 05.<sup>131</sup> O esquema abaixo resume os procedimentos realizados neste trabalho.

Esquema 1-Breve resumo das etapas de cálculos realizados.



Fonte: do autor.

## 5.2 SISTEMAS ESTUDADOS

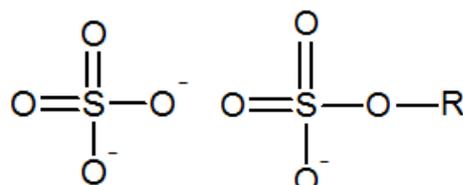
Neste tópico são descritos os sistemas utilizados nos cálculos, bem como a fórmula estrutural de cada grupo de íons. Na primeira etapa, foram montados sistemas cátion-gás e ânion-gás separadamente, considerando-se os três gases: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Na segunda etapa, cátions e ânions foram selecionados para formação de pares iônicos. A interação entre alguns pares iônicos e CO<sub>2</sub> foi considerada na terceira etapa.

### 5.2.1 Sistemas Íon-Gás

#### 5.2.1.1-Ânions

Os ânions estudados correspondem ao sulfato e R-alquifato, bem como ânions fluorinados e halogenetos. Na Figura 4, encontram-se as fórmulas estruturais do sulfato  $[\text{SO}_4]^{2-}$  e R-alquilsulfato, com R:  $-\text{CH}_3$ , metilsulfato  $[\text{MeSO}_4]^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , etilsulfato  $[\text{EtSO}_4]^-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , butilsulfato  $[\text{BuSO}_4]^-$ .

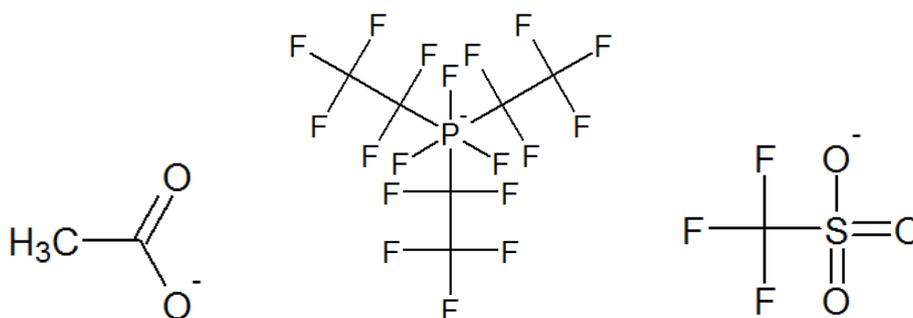
Figura 4- Fórmula Estrutural dos ânions sulfato e R-alquilsulfato.



Fonte: do autor.

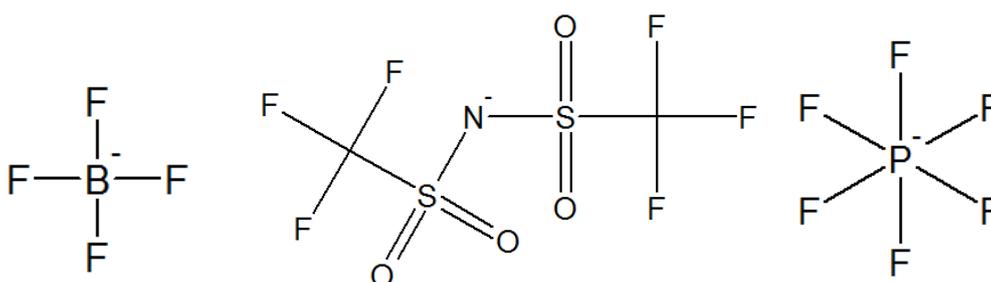
Na Figura 5, são mostrados os ânions fluorinados tris (pentafluoretil) trifluorofosfato  $[\text{FAP}]^-$ ; triflato  $[\text{TFA}]^-$ , bem como o ânion acetato  $[\text{Ac}]^-$ . Outros ânions fluorinados são descritos na Figura 6: tetrafluorborato  $[\text{BF}_4]^-$ , bis(trifluorometilsulfonyl)imida,  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ; hexafluorofosfato  $[\text{PF}_6]^-$ . Os halogenetos: iodeto ( $\text{I}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ) também foram analisados.

Figura 5- Fórmula estrutural dos ânions  $[\text{Ac}]^-$ ,  $[\text{FAP}]^-$  e  $[\text{TFA}]^-$ , respectivamente.



Fonte: do autor.

Figura 6- Fórmula estrutural dos ânions fluorinados  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  e  $[\text{PF}_6]^-$ .

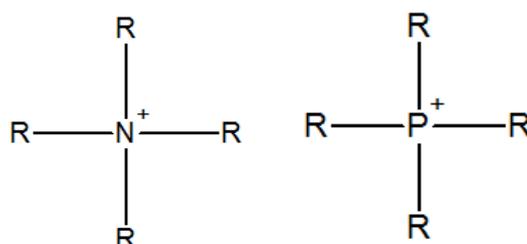


Fonte: do autor.

### 5.2.1.2- Cátions

Os cátions presentes na Figura 7 representam a classe tetra-alquilamônio e tetra-alquilfosfônio, para R:  $-\text{CH}_3$ , tetrametilamônio  $[\text{TMA}]^+$  e tetrametilfosfônio  $[\text{TMF}]^+$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , tetraetilamônio  $[\text{TEA}]^+$ ; tetraetilfosfônio  $[\text{TEF}]^+$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , tetrabutilamônio  $[\text{TBA}]^+$  e tetrabutilfosfônio  $[\text{TBF}]^+$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  tetrahexilamônio  $[\text{THA}]^+$  e tetrahexilfosfônio  $[\text{THF}]^+$ ;  $-\text{H}$ , fosfônio [fosfônio] $^+$ .

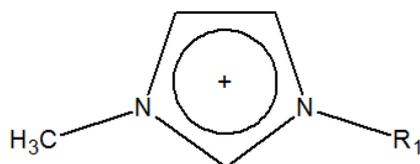
Figura 7- Fórmula Estrutural dos cátions tetra-aquilamônio e tetra-alquilfosfônio.



Fonte: do autor.

A família imidazólio é representada na Figura 8, onde  $\text{R}_1$ :  $-\text{CH}_2$ , dimetilimidazólio  $[\text{C}_1\text{mim}]^+$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 1-etil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 1-propil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ ;  $-\text{C}_4\text{H}_9$ , 1-butil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ ;  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 1-pentil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_5\text{mim}]^+$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 1-hexil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ ;  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ , 1-octil-3-metil-imidazólio  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ ;

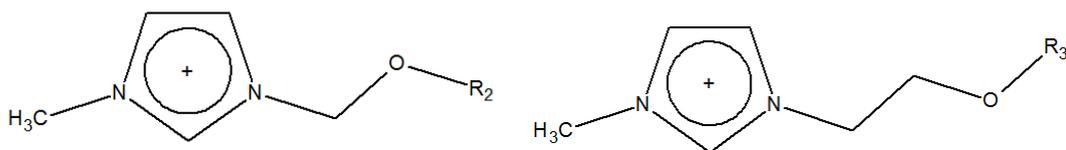
Figura 8- Fórmula estrutural da família do cátion 1-alquil-3-metil-imidazólio  $[C_n\text{mim}]^+$ .



Fonte: do autor.

Cátions funcionalizados com grupamento éter:  $R_2 = -\text{CH}_3$ , 1-metóxi-metil-3-metil-imidazólio  $[C_1\text{Odmim}]^+$ ;  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ , 1-metóxi-trióxi-metil-3-metil-imidazólio  $[C_1\text{OC}_3\text{Odmim}]^+$ ;  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ , 1-metóxi-dióxi-metil-3-metil-imidazólio  $[C_1\text{OC}_2\text{Odmim}]^+$ ;  $R_3 = -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ , 1-metóxi-dióxi-etil-3-metil-imidazólio  $[C_1\text{OC}_2\text{Oemim}]^+$ ;  $-\text{CH}_3$ , 1-metóxi-etil-3-metil-imidazólio  $[C_1\text{Oemim}]^+$  (Figura 9).

Figura 9- Fórmula estrutural dos cátions funcionalizados com grupamento(s) éter.



Fonte: do autor.

## 5.2.2 Pares Iônicos

Os pares iônicos estudados correspondem aos sistemas  $[C_1\text{mim}][\text{ânion}]$  e  $[\text{cátion}][\text{Tf}_2\text{N}]$ :

$-\text{[C}_1\text{mim][BF}_4\text{]}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6\text{]}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{MeSO}_4\text{]}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{EtSO}_4\text{]}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{BuSO}_4\text{]}$  para o primeiro caso;

$-\text{[C}_2\text{mim][Tf}_2\text{N}]$  a  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_1\text{Odmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  a  $[\text{C}_1\text{Oemim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , correspondentes às séries do imidazólio e imidazólio funcionalizado com grupamento éter, respectivamente. Além disso, foi considerada uma nova estrutura  $[\text{THA}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .

Na última etapa, foi estudada a série  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  a  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  com a presença de uma molécula de gás  $\text{CO}_2$ .

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 SISTEMAS ÍON-GÁS

Conforme já explanado, fatores como temperatura, pressão e estrutura dos cátions e ânions que compõem os Líquidos Iônicos afetam a sua capacidade de dissolução de gases. Embora a literatura destaque o papel significativo da estrutura do ânion na solubilidade de gases ácidos, o cátion apresenta também um papel importante sobre a absorção gasosa.<sup>42</sup> Em recente estudo, Bhargava<sup>68</sup> encontrou uma relação inversa entre solubilidade de gases em LI e cálculos de energia de ligação realizados para complexos ânion-CO<sub>2</sub>: a diminuição da energia de ligação de complexos em que o ânion apresenta grupos fluorinados está relacionada ao aumento da solubilidade. A energia de ligação é um fator que reflete a força da interação entre o íon e gás, bem como a sua estabilidade frente à captura.<sup>42</sup>

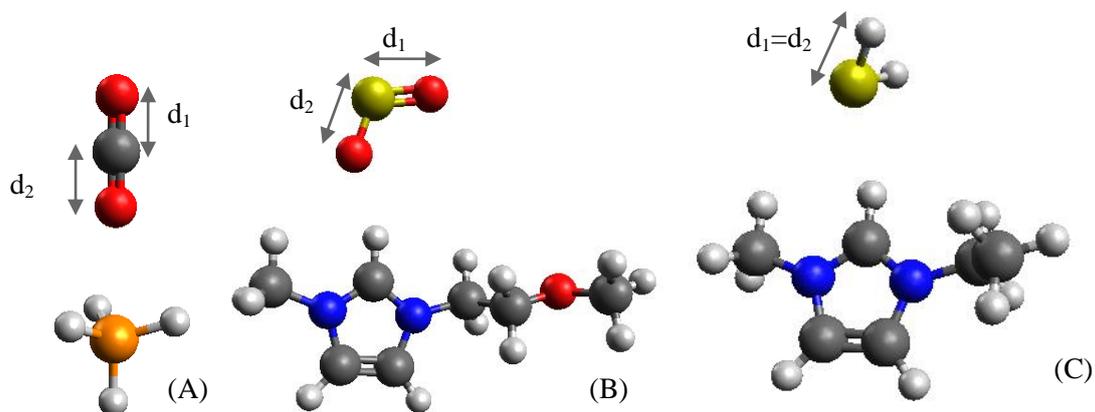
Nesta seção, baseando-se em resultados de energia de ligação e QTAIM, é feita uma análise em separado das interações entre o gás-cátion e gás-ânion. Desta forma, é possível estabelecer a influência da natureza do íon sobre as interações do LI-gás. Também são tratadas neste tópico algumas relações de estrutura-propriedade. Outras relações serão feitas posteriormente.

#### 6.1.1 Cátion-Gás

Para a avaliação das interações cátion-gás, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica e QTAIM. Os sistemas foram otimizados com método B3LYP e conjunto de funções de base 6-311+G\*\*. Em seguida, foi avaliada a necessidade de se realizar testes com a metodologia M06-2X, conforme é descrito posteriormente. Na Tabela 2, são mostrados os resultados obtidos, com o método B3LYP, dos cálculos de energia eletrônica com correção de *Zero Point Energy* ( $E_0+ZPE$ ), energias de ligação obtidas com correção de BSSE ( $\Delta E_{CP}$ , em kJ/mol) e os comprimentos de ligação C-O, S-O e H-S do gás após a interação. Para CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, d<sub>2</sub> corresponde ao comprimento de ligação C-

O...cátion ou S-O...cátion (Figura 10), enquanto  $d_1$  é a distância interatômica em que o oxigênio não interage com o cátion. Para  $H_2S$ ,  $d_1=d_2$  (Figura 10). A análise é separada por grupo de cátions, como tetra-alquilamônio, tetra-alquilfosfônio, imidazólio e imidazólio funcionalizado com éter.

Figura 10- Geometrias otimizadas dos complexos [fosfônio]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> (A), [C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub> (B) e [C<sub>2</sub>mim][H<sub>2</sub>S] (C). Em evidência, a definição dos comprimentos de ligação  $d_1$  e  $d_2$ . As esferas de coloração cinza, azul, vermelha, branca, amarela e laranja representam os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, enxofre e fósforo, respectivamente.



Fonte: do autor.

Tabela 2- Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas cátion-gás a nível de teoria B3LYP/ 6-311+G\*\*.

Cátion/ Gás	CO <sub>2</sub>				SO <sub>2</sub>				H <sub>2</sub> S			
	E <sub>0</sub> +ZPE hartrees	ΔE <sub>CP</sub> kJ/mol	d <sub>1</sub> Å	d <sub>2</sub> Å	E <sub>0</sub> +ZPE hartrees	ΔE <sub>CP</sub> kJ/mol	d <sub>1</sub> Å	d <sub>2</sub> Å	E <sub>0</sub> +ZPE hartrees	ΔE <sub>CP</sub> kJ/mol	d <sub>1</sub> Å	d <sub>2</sub> Å
[TMA] <sup>+</sup>	-402,7001	-14,70	1,153	1,169	-762,7286	-28,04	1,453	1,471	-613,4736	-17,02	1,348	1,348
[TEA] <sup>+</sup>	-559,8834	-10,96	1,154	1,168	-919,9115	-22,43	1,454	1,459	-770,6571	-13,53	1,347	1,347
[TBA] <sup>+</sup>	-874,2527	-7,35	1,155	1,167	-1234,2801	-16,71	1,455	1,467	-1085,0265	-10,84	1,348	1,348
[THA] <sup>+</sup>	-1188,6206	-6,47	1,156	1,166	-1548,6485	-17,75	1,454	1,468	-1399,3944	-10,01	1,348	1,348
[Fosfônio] <sup>+</sup>	-532,0896	-28,05	1,150	1,172	-892,1208	-50,86	1,449	1,478	-742,8637	-33,06	1,349	1,349
[TMF] <sup>+</sup>	-689,3702	-13,98	1,153	1,169	-1049,3985	-27,03	1,453	1,471	-900,1434	-16,05	1,349	1,349
[TEF] <sup>+</sup>	-846,5477	-9,32	1,155	1,167	-1206,5766	-22,70	1,454	1,469	-1057,3218	-12,86	1,347	1,347
[TBF] <sup>+</sup>	-1160,9170	-8,22	1,155	1,167	-1520,9449	-18,89	1,455	1,468	-1371,6905	-10,45	1,348	1,347
[THF] <sup>+</sup>	-1475,2687	-7,99	1,155	1,167	-1835,2964	-17,84	1,461	1,462	-1686,0415	-9,55	1,348	1,348
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>	-493,8080	-16,25	1,153	1,169	-853,8373	-31,09	1,456	1,468	-704,5822	-19,91	1,348	1,348
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	-533,1088	-14,91	1,153	1,168	-893,1376	-30,85	1,471	1,475	-743,8828	-19,30	1,348	1,347
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	-572,4051	-14,71	1,153	1,168	-932,4342	-30,34	1,457	1,467	-783,1789	-18,96	1,348	1,347
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	-611,7016	-14,62	1,153	1,168	-971,7305	-29,51	1,457	1,467	-822,4755	-18,82	1,347	1,347
[C <sub>5</sub> mim] <sup>+</sup>	-650,9980	-14,59	1,153	1,168	-1011,0269	-31,28	1,457	1,467	-861,7720	-18,89	1,347	1,347
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup>	-690,2952	-14,77	1,153	1,168	-1050,3245	-29,76	1,457	1,467	-901,0693	-18,85	1,348	1,348
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup>	-768,8870	-13,84	1,153	1,168	-1128,9166	-28,42	1,454	1,469	-979,6617	-18,38	1,348	1,348
[C <sub>1</sub> Odmim] <sup>+</sup>	-608,3252	-9,41	1,156	1,165	-968,3554	-26,31	1,460	1,464	-819,1008	-19,36	1,348	1,348
[C <sub>1</sub> OC <sub>3</sub> Odmim] <sup>+</sup>	-801,4428	-12,91	1,154	1,167	-1161,4723	-40,01	1,459	1,471	-1012,2211	-25,25	1,347	1,348
[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Odmim] <sup>+</sup>	-762,1433	-11,69	1,154	1,168	-1122,1748	-39,35	1,463	1,471	-972,9173	-19,50	1,348	1,348
[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim] <sup>+</sup>	-801,4367	-15,03	1,153	1,168	-1161,4658	-29,90	1,457	1,468	-1012,2108	-19,37	1,348	1,348
[C <sub>1</sub> Oemim] <sup>+</sup>	-647,6231	-15,05	1,153	1,168	-1007,6521	-29,25	1,453	1,470	-858,3971	-19,25	1,348	1,348

Fonte: do autor.

Nas famílias do tetra-alquilamônio e fosfônio/tetra-alquilfosfônio, a afinidade do gás tende a diminuir com o aumento do cátion, para os três gases analisados, exceto tetrahexilamônio<sup>+i</sup>-SO<sub>2</sub>, cuja energia de ligação aumenta em relação ao [TBA]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>. Possivelmente, a configuração escolhida para análise ainda não corresponde ao mínimo desejado, bem como os efeitos de dispersão não tratados pelo método B3LYP podem ter alterado o resultado. O sistema tetrahexilamônio<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> apresenta a menor afinidade dentre todos os sistemas cátion-gás, com  $\Delta E_{CP}$  de -6,47 kJ/mol. A energia de ligação negativa indica que os sistemas tendem a ser estáveis após interação com o gás.<sup>42</sup> A energia eletrônica corrigida ( $E_0+ZPE$ ) é um funcional do número de elétrons<sup>99</sup> e torna-se mais alta, em termos absolutos, conforme cresce o número de átomos no íon. O valor negativo é resultante da atração núcleo-elétron.

A série imidazólio acompanha a tendência geral de decréscimo da energia de ligação em relação ao tamanho da cadeia alquila. As exceções encontram-se com [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>, o qual apresenta afinidade superior pelo gás CO<sub>2</sub> ( $\Delta E_{CP}$  de -14,77 kJ/mol) em relação ao [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup> (-14,59 kJ/mol) e [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>, com interação mais forte (-31,28 kJ/mol) em relação ao [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup> (-31,09 kJ/mol). Por outro lado, para o H<sub>2</sub>S, há somente uma pequena discrepância de dados de [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> a [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>, com variação de 0,07 kJ/mol.

No grupo de cátions funcionalizados com grupamento éter, a interação mais forte de CO<sub>2</sub> se dá com [C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup> (-15,05 kJ/mol), enquanto [C<sub>1</sub>Odmim]<sup>+</sup> e [C<sub>1</sub>OC<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup> apresentam interações mais fracas dentre este grupo e comparadas ao grupo não funcionalizado, com -9,41 kJ/mol e -12,91 kJ/mol, respectivamente. Para o SO<sub>2</sub>, o cátion [C<sub>1</sub>OC<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup> apresenta a maior energia de ligação (-40,01 kJ/mol) e [C<sub>1</sub>Odmim]<sup>+</sup> exibe afinidade menor em relação a [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>, com -26,31 kJ/mol. Em relação ao gás H<sub>2</sub>S, todos os sistemas apresentaram maior afinidade pelos cátions funcionalizados em relação ao grupo [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>, com -19,25 kJ/mol para [C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup> e -25,25 kJ/mol para [C<sub>1</sub>OC<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup>.

A análise das interações da família imidazólio por QTAIM (método B3LYP) encontra-se nas Tabelas 3 e 4. A tabela completa de dados está no Apêndice C. Na Tabela 3,  $\rho_{total}$  é igual à soma da densidade eletrônica sobre o PCL e sobre o PCA relacionados à interação cátion-gás e permite estabelecer a intensidade da interação. Os resultados estão em acordo com recente estudo de Costa e colaboradores, os quais encontraram  $\rho=0,017$

<sup>i</sup> Para facilitar a discussão, os colchetes que acompanham os cátions e ânions podem ser omitidos no texto.

ua para a mesma configuração de  $[C_2mim][Tf_2N]-CO_2$ , através de estudos de Dinâmica Molecular.<sup>82</sup> No entanto, devido à pequena diferença entre a densidade eletrônica de todos os sistemas, o que é plausível, considerando que os efeitos de dispersão não são explicitamente considerados através deste funcional, não é possível avaliar o efeito da cadeia sobre a força de interação imidazólio-gás, através de QTAIM. No entanto, é possível considerar a série baseada em tetraalquilamônio<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> para realizar tal análise. Para  $[TMA]^+-CO_2$ ,  $\rho_{total}=0,031221$  ua, enquanto  $[TEA]^+-CO_2$  e  $[TBA]^+-CO_2$  possuem  $\rho_{total}=0,021488$  ua e  $0,012487$  ua, respectivamente. O cátion  $[THA]^+-CO_2$  não exhibe variação significativa em relação a  $[TBA]^+-CO_2$ , com  $\rho_{total}=0,012702$  ua. Em relação a  $[TMF]^+-CO_2$ ,  $\rho_{total}=0,025182$  ua. Estes dados corroboram, de modo geral, os resultados obtidos pelas energias de ligação com a variação da cadeia e de grupos.

Tabela 3- Densidade eletrônica total ( $\rho_{total}$ ) sobre o(s) sítio(s) de interação para os sistemas cátion-gás, em que o cátion corresponde à família de imidazólio.

Sistema	$\rho(PCL+PCA)$		
	em ua		
	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>SO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>S</i>
$[C_1mim]^+$	0,01700	0,02035	0,01053
$[C_2mim]^+$	0,01694	0,01970	0,01517
$[C_3mim]^+$	0,01685	0,02171	0,01514
$[C_4mim]^+$	0,01686	0,02142	0,01522
$[C_5mim]^+$	0,01682	0,02153	0,01534
$[C_6mim]^+$	0,01715	0,02138	0,01033

Fonte: do autor.

A Tabela 4 descreve os valores de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  sobre o PCL e PCA para os sistemas baseados no cátion imidazólio-CO<sub>2</sub>. O sinal do laplaciano da densidade  $\nabla^2\rho$  permite estabelecer o tipo de interação: se a ligação entre o par indicado é covalente, o sinal é negativo, enquanto interações fracas ou iônicas, incluindo interações de hidrogênio, apresentam sinal positivo.<sup>82,122,123,125</sup> Os sistemas descritos na Tabela 4 apresentam interações fracas, conforme indicado pelo sinal positivo do laplaciano da densidade. A densidade eletrônica sobre o PCL é relativamente menor a uma típica ligação covalente (acima de 0,02 ua) e está relacionada à ordem de ligação e força da interação.

Tabela 4-Densidade eletrônica  $\rho$  e laplaciano da densidade ( $\nabla^2\rho$ ) sobre os pontos críticos de ligação (PCL) e de anel (PCA) os sistemas baseados em imidazólio-CO<sub>2</sub>.

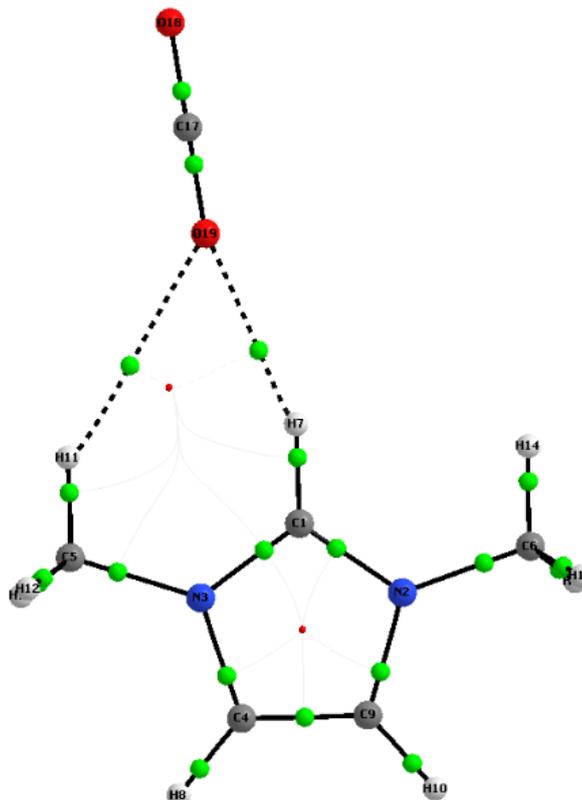
Cátion-CO <sub>2</sub>	Interação (PCL)	$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>	O19-H7	0,010183	+0,040671
	O19-H11	0,003667	+0,013336
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	O22-H7	0,009864	+0,039084
	O22-H13	0,003833	+0,013817
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	O25-H7	0,009710	+0,038345
	O25-H13	0,003881	+0,013968
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	O27-H7	0,009687	+0,038218
	O27-H15	0,003905	+0,014048
[C <sub>5</sub> mim] <sup>+</sup>	O31-H7	0,009661	+0,038093
	O31-H15	0,003898	+0,014026
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup>	O32-H13	0,009539	+0,037414
	O32-H17	0,004224	+0,014966
PCA			
	6 átomos		$\nabla^2\rho$
	$\rho$ (ua)		(ua)
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003191		+0,013538
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003245		+0,013786
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003258		+0,013851
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003268		+0,013893
[C <sub>5</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003263		+0,013874
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup>	0,003384		+0,014411

Fonte: do autor.

É possível observar na Tabela 4 que a interação entre o H (ligado a C=N)···O (gás), como indicado pelo PCL O19-H7 descrito na Figura 11, torna-se mais fraca com o aumento do cátion, com a diminuição de  $\rho = 0,010183$  ua, em [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>, para 0,009539 ua em [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a interação entre o mesmo oxigênio e o hidrogênio do grupamento metila (O19-H17 em C<sub>1</sub>mim<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>) do cátion torna-se mais forte com o mesmo aumento, exceto para [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup> (0,03898 ua). Os PCA's exibem o mesmo comportamento ao longo da série. Os valores da densidade eletrônica ( $\rho$ ) e do laplaciano da densidade ( $\nabla^2\rho$ ) descritos compreendem os respectivos intervalos de 0,003833 ua (O19-H11) a 0,010183 ua (O19-H7) e +0,013336 ua a +0,040671 ua, ambos para C<sub>1</sub>mim<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>. Desta forma, estas interações cátion-H···O correspondem a interações

de hidrogênio, conforme a descrição de Popelier <sup>126</sup> para esse tipo de interação ( $\rho$ : 0,002-0,035 ua e  $\nabla^2\rho$ : 0,0024-0,1390 ua).

Figura 11- Topologia de  $[\text{C}_1\text{mim}]^+\text{-CO}_2$  obtida a partir de QTAIM. As linhas pontilhadas correspondem a interações fracas e as linhas pretas sólidas, a ligações covalentes. Evidencia-se a interação entre o oxigênio de  $\text{CO}_2$  (O19) e os dois átomos de hidrogênio do cátion (H11 e H7). As esferas de coloração cinza, vermelha, azul e branca representam carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. As pequenas esferas verdes indicam pontos críticos de ligação e a pequena esfera vermelha, o ponto crítico de anel.

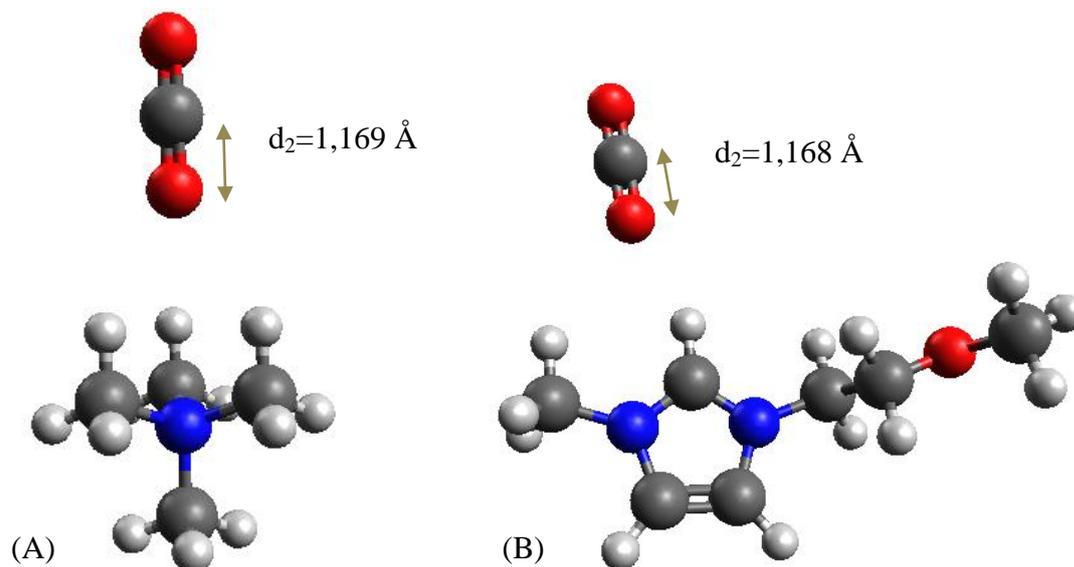


Fonte: do autor.

Para os sistemas cátion- $\text{CO}_2$ , a interação não é suficientemente forte para causar um desvio da linearidade.<sup>68</sup> Neste ponto, cabe salientar que os modos de absorção em que o ângulo de  $\text{CO}_2$  desvia de  $180^\circ$  permitem a conversão deste gás em produtos úteis.<sup>132</sup> No entanto, há uma distorção da nuvem eletrônica do átomo de oxigênio que interage com o cátion, o que resulta no alongamento da distância interatômica  $d_2$ , para todos os casos: de 1,161 Å, no estado isolado, o comprimento de ligação C-O chega a 1,172 Å, para [fosfônio]<sup>+</sup>. Como consequência deste alongamento, a distância interatômica  $d_1$  diminui

para até 1,150 Å, para o mesmo cátion. A Figura 12 mostra dois sistemas otimizados, evidenciando  $d_2$ , a distância interatômica C-O do oxigênio interagente com o cátion.

Figura 12- Geometrias otimizadas para os sistemas  $[\text{TMA}]^+\text{-CO}_2$  (A) e  $[\text{C}_1\text{Oemim}]^+\text{-CO}_2$  (B) a nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*. Em evidência, a distância interatômica  $d_2$ . As esferas de coloração cinza, azul, vermelha e branca representam átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.



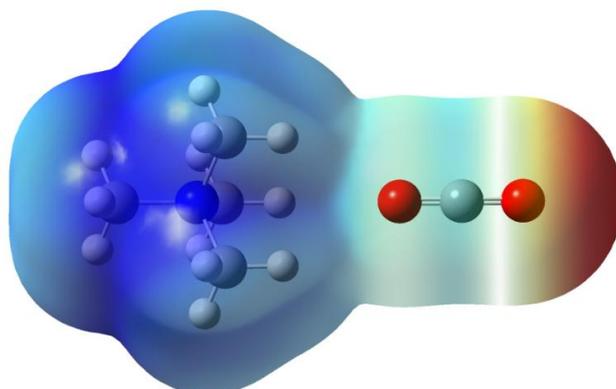
Fonte: do autor.

A interação do oxigênio ( $\text{CO}_2$ ) com o cátion se dá através de três sítios de interação com  $[\text{TMA}]^+$  com átomos hidrogenoides, os quais apresentam-se positivos (carga parcial de  $0,208e$ ) e estão ligados a carbonos negativamente carregados ( $-0,242e$ ). Para  $[\text{C}_1\text{Oemim}]^+$ , os dois átomos hidrogenoides interagentes estão positivamente carregados ( $0,179e$  e  $0,190e$ )<sup>ii</sup>, sendo o de maior carga ligado ao carbono positivo do anel. Em relação ao cátion imidazólio não funcionalizado, os átomos hidrogenoides presentes no anel carregam praticamente a mesma carga ( $0,191e$  e  $0,192e$ ), mas o carbono C-H ligado aos nitrogênios apresenta-se menos negativo ( $-0,011e$ ) em relação aos carbonos que realizam dupla ligação entre si ( $\text{C}=\text{C}$ ), com  $-0,085e$ . Isto ocorre devido à deficiência de elétrons na ligação  $\text{C}=\text{N}$  e concorda com os dados reportados por Weingärtner.<sup>96</sup> Desta forma, a região próxima ao carbono de carga  $-0,011e$  torna-se um sítio de interação com bases de Lewis para os sistemas baseados em imidazólio e, particularmente, em alguns sistemas funcionalizados com éter. Outros sistemas otimizados encontram-se no Apêndice A, mas cada grupo de cátions (tetra-alquilamônio, tetra-alquilfosfônio e  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ) apresenta o mesmo sítio de interação.

<sup>ii</sup> As cargas parciais descritas para os sistemas da Figura 12 correspondem aos cátions isolados, anteriormente à interação com o gás.

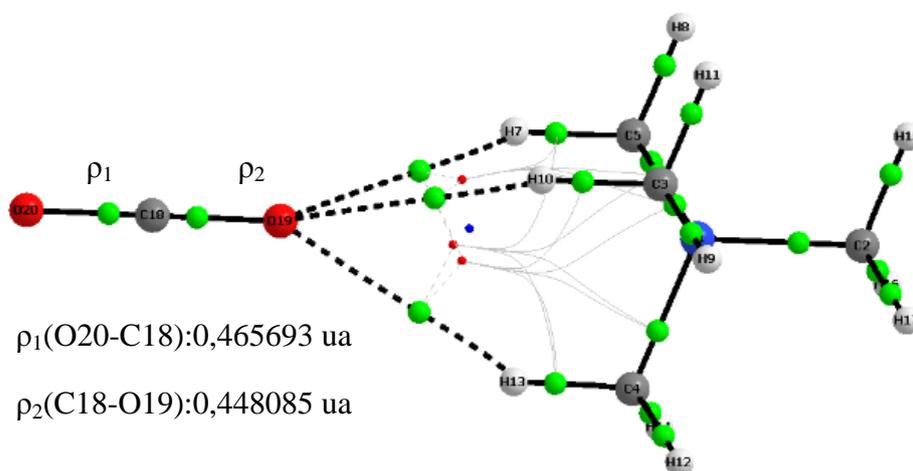
A distribuição de carga sobre o gás  $\text{CO}_2$  pode ser visualizada no mapa de potencial eletrostático da Figura 13 e a densidade eletrônica sobre as duas ligações C-O, na Figura 14. É possível observar uma concentração de carga negativa sobre o O20, simbolizado pela coloração avermelhada, o qual interage com C18 e fornece um comprimento de ligação  $d_1$ . Assim, a densidade eletrônica  $\rho$  sobre o PCL (O20-C18) mostra-se maior, com 0,465693 ua, enquanto  $\rho_2$  (C18-O19) apresenta 0,448085 ua. Isto se deve à transferência de carga entre o cátion e o gás, o que provoca o alongamento da ligação  $d_2$  e altera o volume de distribuição da nuvem eletrônica, o que é simbolizado pela coloração azul-claro no mapa. A ligação é o efeito de  $\rho$  entre os átomos, e se torna mais fraca, com a diminuição de magnitude.

Figura 13- Mapa do Potencial Eletrostático sobre o sistema  $[\text{TMA}]^+-\text{CO}_2$ . Isovalor: 0,0004; Escala: 0,070 a 0,160. Método: B3LYP, função de base 6-311+G\*\*. No espectro, quanto mais próximo do vermelho, maior a concentração de carga negativa na região.



Fonte: do autor.

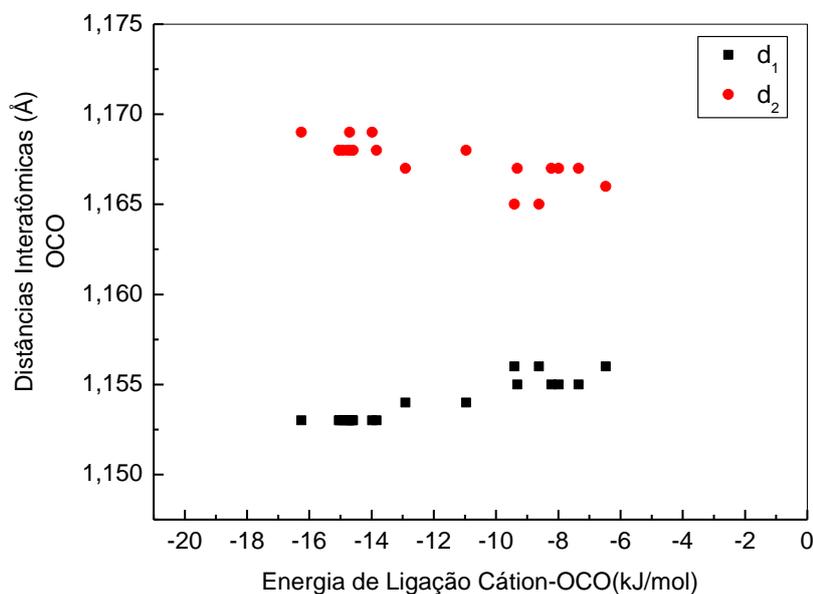
Figura 14- Topologia do sistema  $[TMA]^+-CO_2$  obtido por QTAIM a nível de teoria B3LYP/ 6-311+G\*\*. As linhas pontilhadas correspondem a interações fracas e as linhas pretas sólidas, a ligações covalentes. Evidenciam-se as interações entre o oxigênio de  $CO_2$  (O19) e os três átomos de hidrogênio do cátion (H10, H13 e H7). As esferas de coloração cinza, vermelha, azul e branca representam carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. As pequenas esferas de coloração verde, vermelha e azul indicam pontos críticos de ligação, de anel e de gaiola, respectivamente.



Fonte: do autor.

Desta forma, a distância interatômica  $d_2$  se torna mais alongada para todos os sistemas cátion- $CO_2$  e cátion- $SO_2$ . A Figura 15 retrata o comportamento dos comprimentos de ligação  $d_1$  e  $d_2$  em relação às energias de ligação cátion- $CO_2$ . Para os sistemas cátion- $SO_2$ , o comportamento é descrito no Apêndice D. Há uma tendência de aumento da distância interatômica frente ao aumento da energia de ligação entre as espécies. Interações mais fortes enfraquecem a interação covalente  $C-O \cdots H(\text{cátion})$ .

Figura 15- Relação entre as distâncias interatômicas de OCO e Energia de Ligação Cátion-CO<sub>2</sub>.

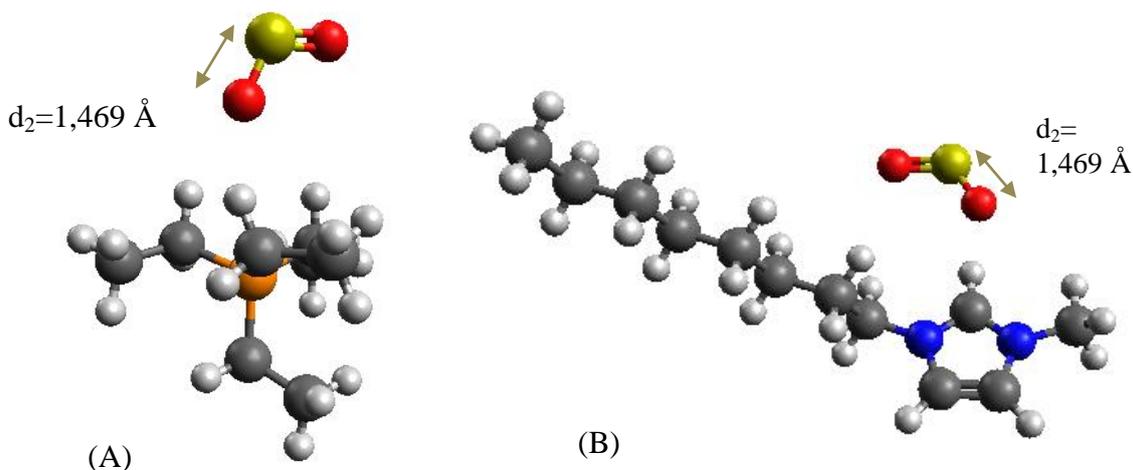


Fonte: do autor.

Para o sistema [TMA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>, a ligação C-H é encurtada com a complexação, ocasionado pela diminuição da força desta interação. A pequena diferença de 0,001 Å é resultado do aumento do raio de carbono, e conseqüente decréscimo do raio de hidrogênio, após a complexação. Descrito por Grabowski,<sup>133</sup> este efeito da formação da interação de hidrogênio é válido para outros sistemas ácido-base de Lewis.

O gás SO<sub>2</sub> isolado, em fase gasosa, possui ângulo calculado de 118,7°, com d<sub>1</sub>=d<sub>2</sub>=1,458 Å. Ao contrário dos sistemas cátion-CO<sub>2</sub>, os sistemas cátion-SO<sub>2</sub> apresentam uma distorção do ângulo isolado em fase gasosa (118,0)°. Os sistemas com maior energia de ligação apresentam maior distorção do ângulo, embora a variação máxima seja de 3,5° ([C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Odmim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>), tendência encontrada para interações entre ânions e gás CO<sub>2</sub> na literatura.<sup>68</sup> A variação da distância interatômica ocorre de forma análoga aos sistemas cátions-CO<sub>2</sub>. A Figura 16 descreve duas geometrias otimizadas, outras estruturas podem ser visualizadas no Apêndice A.

Figura 16- Geometrias otimizadas para os sistemas (A)  $[\text{TEA}]^+-\text{SO}_2$ ; (B)  $[\text{C}_8\text{mim}]^+-\text{SO}_2$ . Método: B3LYP, conjunto de funções de base: 6-311+G\*\*.

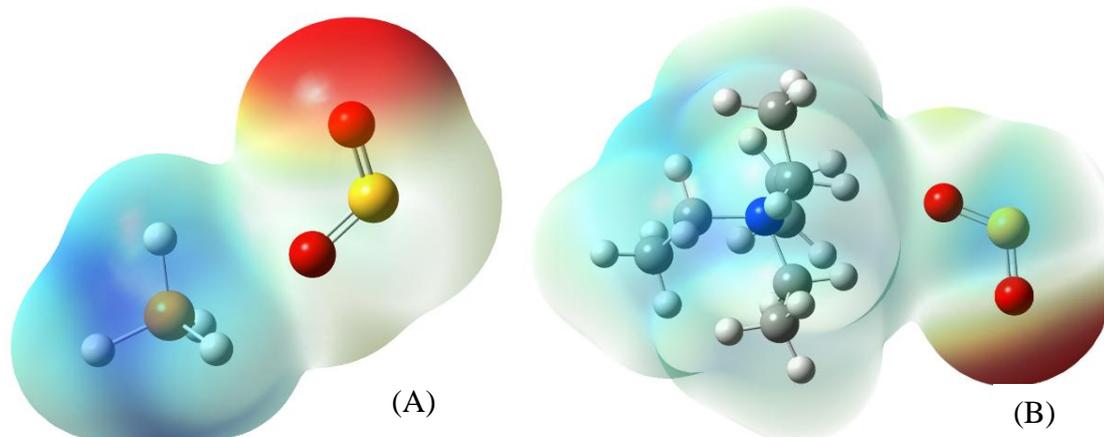


Fonte: do autor.

Os sítios de interação para os sistemas cátion- $\text{SO}_2$  são, em geral, análogos aos apresentados por cátions interagentes com  $\text{CO}_2$ . Por exemplo, entre  $[\text{TEA}]^+$  e  $\text{SO}_2$ , o átomo de oxigênio negativamente carregado interage com os hidrogênios positivamente carregados (carga de  $+0,207e$ ,  $+0,211e$  e  $+0,216e$  no cátion isolado). Os carbonos localizados no fim da cadeia de  $\text{TEA}^+$  exibem carga negativa, o que provoca ligeira repulsão com o oxigênio ( $\text{SO}_2$ ) e consequente curvatura desta região após interação com o gás (Figura 16 A). No caso de  $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ , a carga do hidrogênio ligado ao  $\text{C}=\text{N}$ , antes da interação, é  $+0,186e$  e do hidrogênio proveniente da metila é de  $+0,178e$ . Após a interação, estes átomos tornam-se mais positivos, com cargas de  $+0,293e$  e  $+0,207e$ , respectivamente.

A Figura 17 retrata dois mapas de potencial eletrostático para cátions em interação com  $\text{SO}_2$ , [fosfônio] $^+$  e  $[\text{TEA}]^+$ , mas o comportamento pode ser estendido aos demais cátions. Em ambos os mapas é possível notar a concentração de carga negativa sobre o oxigênio que não interage com o cátion. Para o oxigênio interagente, a carga é transferida para o íon, provocando diminuição da concentração de carga sobre este oxigênio. Este efeito pode ser visualizado com a coloração azul-clara nesta região, alongando o comprimento da ligação O-S ( $d_2$ ).

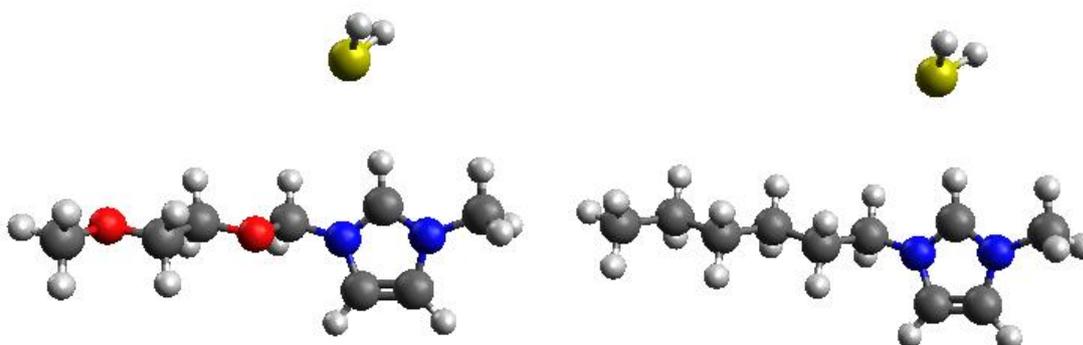
Figura 17- Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas [fosfônio]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>, isovalor 0,0004 e escala de 0,090 a 0,220 (A) e [TEA]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>, isovalor 0,0004 e escala de -0,070 a 0,160 (B). Em evidência a polarização da ligação O-S correspondente a d<sub>1</sub>. As esferas de coloração cinza, azul, laranja, amarela, vermelha e branca representam os átomos de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.



Fonte: do autor.

Considerando o gás H<sub>2</sub>S isolado, seu ângulo é igual a 92,5° e d<sub>1</sub>=d<sub>2</sub>= 1,348 Å. O ângulo da geometria praticamente não é alterado com a energia de ligação, pois a interação se dá com o dipolo negativo da molécula de H<sub>2</sub>S, o qual está localizado no centro da molécula. Logo, o maior desvio do ângulo do gás isolado é de 1,5°, para [C<sub>1</sub>OC<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S. Da mesma forma, não há alteração significativa nas distâncias interatômicas, embora as interações cátion-H<sub>2</sub>S sejam mais fortes que aquelas entre cátion-CO<sub>2</sub>. Na Figura 18 constam duas geometrias otimizadas para os complexos cátion-H<sub>2</sub>S.

Figura 18- Estruturas otimizadas dos sistemas [C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Odmim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S e [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S a nível B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

É possível observar que, para estes sistemas, o segundo sítio de interação não é o hidrogênio proveniente da metila, mas da cadeia. Este átomo possui carga de +0,180e

para  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$  isolado, ligeiramente mais positivo que o hidrogênio da metila (+0,178e). Para  $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{Odmim}]^+$ , o hidrogênio ligado ao carbono da cadeia possui carga de +0,182e, a qual mostra-se mais elevada que a carga do hidrogênio ligado ao C=N (+0,180e). Outros sistemas são descritos no Apêndice A.

### 6.1.1.1 Efeitos Dispersivos

A presença de cadeia alquila e do anel imidazólio torna significativas as contribuições a partir de forças dispersivas na estrutura de equilíbrio e energias de interação e ligação. De acordo com Izgorodina,<sup>129</sup> a presença de cadeias alquilas longas em cátions de LI resulta em uma segregação em nanoescala, no qual os domínios não-polares são dominados por forças dispersivas. Para avaliar o efeito de forças dispersivas, foram realizados cálculos de otimização e de energias de ligação com o funcional de Truhlar M06-2X e mesmo *basis set* (6-311+G\*\*) para a família de imidazólio e imidazólio funcionalizado com grupamento éter.

Tabela 5- Energias de ligação obtidas através do Método B3LYP e M06-2X (em kJ/mol) para os sistemas cátion-SO<sub>2</sub>.

	$\Delta E_{\text{CP}}(\text{B3LYP})$	$\Delta E_{\text{CP}}(\text{M06-2X})$
$[\text{C}_1\text{mim}]^+$	-31,09	-43,01
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	-30,85	-41,34
$[\text{C}_3\text{mim}]^+$	-30,34	-40,71
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	-29,51	-38,97
$[\text{C}_6\text{mim}]^+$	-29,76	-39,38
$[\text{C}_8\text{mim}]^+$	-28,42	-39,44

Fonte: do autor.

A análise das energias de ligação com o método M06-2X, na Tabela 5, permite destacar diferenças no comportamento energético dos sistemas estudados. A energia de ligação cai até  $\text{C}_4\text{mim}^+$ , para então subir de acordo com o aumento da cadeia. De fato, as forças dispersivas tornam-se mais significativas em cadeias alquilas mais extensas,<sup>129</sup> modificando a força de interação entre o cátion e o gás, bem como o sítio de interação. No método B3LYP, o sítio de interação para todos os sistemas baseados em imidazólio-

gás corresponde à região do átomo hidrogenoide ligado ao C=N e da metila ligada ao anel. Para o método M06-2X, o gás localiza-se predominantemente em cima do anel, interagindo com a cadeia. A avaliação do melhor método para descrição dos sistemas estudados é feita na última etapa do trabalho. Os resultados com este método obtidos para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S encontram-se no Apêndice A.

### 6.1.2 Sistemas Ânion-Gás

De acordo com Brennecke e Maginn (2001),<sup>134</sup> a troca do ânion pode mudar drasticamente as propriedades físicas e químicas dos Líquidos Iônicos (LI). Como exemplo, Seddon e colaboradores (2000)<sup>135</sup> demonstraram este efeito na miscibilidade de LI e água. Sais de imidazólio com haleto, acetato, nitrato e ânions trifluoracetato são totalmente miscíveis, enquanto sais com ânions [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> são imiscíveis, e sais com [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> apresentam-se miscíveis dependendo dos substituintes no cátion. Em 2005, Brennecke e colaboradores<sup>66</sup> reportaram tal influência sobre a solubilidade de gases, incluindo CO<sub>2</sub>, em LI. Através de estudo experimental, os pesquisadores observaram que o ânion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> provoca um aumento na solubilidade deste gás em relação aos LI que continham ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Por outro lado, a mudança de cátion imidazólio para íon quaternário de amônio com o ânion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> causa somente uma pequena alteração na solubilidade de gases. Desta forma, os autores concluíram que o ânion desenvolve um importante papel na solubilidade,<sup>24,42,68,69,76</sup> enquanto os cátions possuem um papel secundário, o que foi corroborado por estudos computacionais e de espectroscopia vibracional.<sup>24,68</sup>

De acordo com Shi e colaboradores (2008),<sup>136</sup> interações soluto-LI mais fortes podem levar a uma maior solubilidade do gás em LI, sendo a interação entre ânion-gás mais forte que gás-cátion. O estudo foi realizado com gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. No entanto, Ghobadi<sup>46</sup> sinaliza que a razão por trás da ordem da solubilidade de um soluto em diferentes LI ainda permanece desconhecida.

Neste sentido, as interações ânion-gás foram avaliadas através de cálculos de estrutura eletrônica, cujos resultados são descritos na Tabela 6 e 7. Os sistemas estão divididos em grupos de halogenetos, ânions fluorinados, ânions baseados em sulfato e [Ac]<sup>-</sup>.

Tabela 6- Dados obtidos através de cálculos eletrônicos para os sistemas ânion-gás: Energia Eletrônica com correção de ZPE, Energias de Ligação com correção de Counterpoise ( $\Delta E_{CP}$ ), ângulo do gás após a interação, distância mínima. Método B3LYP, conjunto de funções de base 6-311+G\*\*, exceto para I (DGDVZP)\*.

Ânion/ Gás	CO <sub>2</sub>				SO <sub>2</sub>				H <sub>2</sub> S			
	E <sub>0</sub> +ZPE (hartrees)	$\Delta E_{CP}$ kJ/mol	Ângulo CO <sub>2</sub> (°)	d <sub>min</sub> (Å)	E <sub>0</sub> +ZPE (hartrees)	$\Delta E_{CP}$ kJ/mol	Ângulo SO <sub>2</sub> (°)	d <sub>min</sub> (Å)	E <sub>0</sub> +ZPE (hartrees)	$\Delta E_{CP}$ kJ/mol	Ângulo H <sub>2</sub> S(°)	d <sub>min</sub> (Å)
F <sup>-</sup>	-288,5730	-271,64	138,2	1,521	-648,6265	-222,98	113,4	1,872	-499,3627	-340,33	-	-
Cl <sup>-</sup>	-648,9487	-35,43	167,9	2,916	-1008,9998	-110,37	114,4	2,620	-859,7315	-58,57	92,6	2,046
Br <sup>-</sup>	-2762,8802	-24,95	171,2	3,230	-3122,9294	-95,16	114,5	2,807	-2973,6616	-46,73	92,4	2,305
I <sup>*</sup>	-7108,5710	-17,21	173,3	3,612	-7468,5785	-81,27	114,7	3,151	-7319,3181	-36,97	92,8	2,679
[TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-2016,2000	-15,79	175,8	2,911	-2376,2318	-44,30	116,1	2,766	-2226,9566	-25,63	90,6	2,254
[TFA] <sup>-</sup>	-1150,3457	-19,68	174,6	2,777	-1510,3824	-60,88	115,7	2,493	-1361,1232	-33,89	89,9	2,121
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-613,3085	-21,55	174,5	2,825	-973,3432	-56,77	115,8	2,519	-824,0857	-34,91	90,0	2,033
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-1129,5188	-14,87	175,8	2,910	-1489,5513	-39,17	116,1	2,707	-1340,2952	-27,29	90,3	2,315
[FAP] <sup>-</sup>	-2556,5041	-8,42	177,0	2,819	-2916,5347	-26,87	116,6	2,865	-2767,2795	-17,89	91,0	2,419
[Ac] <sup>-</sup>	-417,2033	-57,23	163,5	2,328	-777,2557	-130,49	114,1	2,171	-627,9918	-	-	-
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-887,7790	-353,31	132,8	1,491	-1247,8380	-255,41	111,4	1,952	-1098,6432	-	-	-
[MeSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-927,7343	-22,27	173,5	2,626	-1287,7745	-70,67	115,2	2,380	-1138,5128	-39,94	91,6	1,903
[EtSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-967,0360	-23,29	174,4	2,672	-1327,0765	-72,91	115,1	2,367	-1177,8144	-40,19	89,7	1,982
[BuSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-1045,6291	-22,79	173,7	2,715	-1405,6692	-70,62	115,1	2,370	-1256,4071	-40,27	89,7	1,991

Fonte: do autor.

Tabela 7-Dados obtidos por análise de QTAIM para os sistemas ânion-gás: densidade eletrônica e laplaciano da densidade sobre o PCL ( $\rho$  e  $\nabla^2\rho$ ) e  $\rho_{\text{total}}$  indica a soma da densidade eletrônica sobre o PCL e PCA, quando houver. Os dados estão em ua.

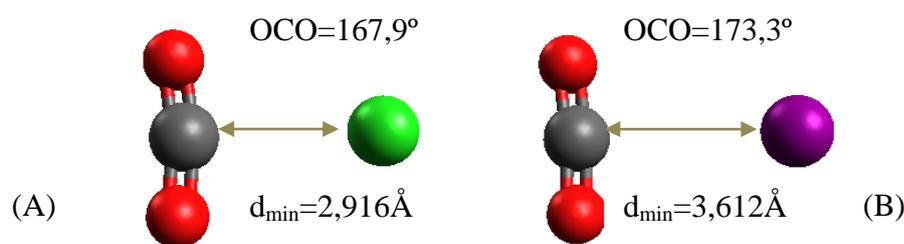
Sistema	Átomos	CO <sub>2</sub>			Átomos	SO <sub>2</sub>			Átomos	H <sub>2</sub> S		
		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)	$\rho_{\text{total}}$ (ua)		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)	$\rho_{\text{total}}$ (ua)		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)	$\rho_{\text{total}}$ (ua)
<b>F<sup>-</sup></b>	C2-F1	0,180742	-0,068955	0,180742	F1-S2	0,115882	+0,162977	0,115882	H4-F1	0,281154	-1,751967	0,281154
<b>Cl<sup>-</sup></b>	C2-Cl1	0,015950	+0,043990	0,015950	Cl1-S2	0,044265	+0,085716	0,044265	H4-Cl1	0,038862	+0,064930	0,038862
<b>Br<sup>-</sup></b>	C2-Br1	0,010704	+0,029610	0,010704	Br4-S1	0,037325	+0,065700	0,037325	H4-Br1	0,027477	+0,049489	0,027477
<b>I<sup>-</sup></b>	C2-I1	0,007342	+0,018551	0,007342	I4-S1	0,025463	+0,044565	0,025463	H4-I1	0,018537	+0,032947	0,018537
<b>[TFA]<sup>-</sup></b>	O2-C9	0,011549	+0,043570	0,011549	S9-O4	0,034233	+0,103532	0,034233	O2-H10	0,010123	+0,029980	0,033382
<b>[FAP]<sup>-</sup></b>	C26-F3	0,008011	+0,038439	0,011167	S26-F2	0,013934	+0,049366	0,015453	O3-H11	0,018004	+0,056291	0,020550
	O27-F24	0,001614	+0,009142		O28-F18	0,000761	+0,004530		H28-F2	0,008670	+0,030906	
<b>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup></b>	C8-F3	0,007146	+0,033485	0,019647	S8-F5	0,019809	+0,066945	0,019809	F6-H10	0,010941	+0,038216	0,026769
	C8-F6	0,007142	+0,033466		-	F5-H9	0,011496		+0,039933			
<b>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup></b>	C6-F3	0,008864	+0,038281	0,024208	S6-F2	0,028647	+0,094487	0,028647	H8-F3	0,019483	+0,067275	0,033240
	C6-F4	0,008774	+0,037974		-	-	-		H7-F2	0,008325	+0,029786	
<b>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup></b>	C16-O7	0,007592	+0,033351	0,022012	S17-O7	0,008553	+0,031635	0,032046	O7-H18	0,012446	+0,043699	0,026747
	C16-O8	0,007570	+0,033361		S17-O8	0,017846	+0,062237		O8-H16	0,011297	+0,039630	
	O17-F12	0,001388	+0,007974		-	-	-		-	-	-	
<b>[Ac]<sup>-</sup></b>	O3-C8	0,032560	+0,088676	0,032560	S9-O2	0,069505	+0,149116	0,069505	-	-	-	-
<b>[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup></b>	C6-O2	0,215940	-0,338126	0,215940	O2-S6	0,110897	+0,110788	0,110897	H7-O5	0,361800	-2,417895	0,361800
<b>[MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup></b>	O2-C12	0,014821	+0,057678	0,014821	O10-H7	0,004054	+0,013822	0,051114	O2-H11	0,029140	+0,094839	0,029140
	-	-	-		S12-O2	0,043556	+0,124212		-	-	-	
<b>[EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup></b>	O3-C13	0,014141	+0,053187	0,014141	O15-H8	0,007107	+0,022063	0,056544	O3-H14	0,008341	+0,025323	0,039420
	-	-	-		S13-O2	0,044577	+0,126815		O2-H15	0,025252	+0,081288	
<b>[BuSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup></b>	O3-C19	0,013337	+0,048638	0,013337	H7-O21	0,007676	+0,023592	0,057071	O3-H21	0,024790	+0,079779	0,039110
	-	-	-		O3-S19	0,044373	+0,126216		O2-H20	0,008490	+0,025710	

Fonte: do autor.

A menor afinidade pelos gases foi apresentada pelo ânion  $[FAP]^-$ , com energia de ligação de  $-8,42$  kJ/mol para  $CO_2$ ,  $-26,87$  kJ/mol para  $SO_2$  e  $-17,89$  kJ/mol para  $H_2S$ , enquanto a maior afinidade dos gases se dá com o ânion  $[SO_4]^{2-}$ . A energia de ligação para  $[SO_4]^{2-}-CO_2$  atinge  $-353,31$  kJ/mol e corresponde à formação de ligação, conforme indicado pelo sinal negativo do laplaciano da densidade  $\nabla^2\rho$  (Tabela 7). Outros sistemas em que houve formação de ligação são  $F^-CO_2$ ,  $F^-H_2S$  e  $[SO_4]^{2-}H_2S$ . De fato, a energia de ligação destes sistemas são as mais altas, confirmadas pelos valores altos de densidade eletrônica sobre os PCL, com densidade eletrônica  $\rho$  para  $[SO_4]^{2-}H_2S$  e  $F^-CO_2$  de  $0,361800$  ua e  $0,180742$  ua, respectivamente.

No grupo dos halogenetos, à medida que o raio aniônico aumenta, no sentido  $F^- \rightarrow I^-$  ( $0,133$  nm para  $F^-$  e  $0,220$  nm para  $I^-$ ),<sup>137</sup> a interação com o gás se torna mais fraca, por exemplo,  $-271,64$  kJ/mol para fluoreto- $CO_2$  e  $-17,21$  kJ/mol para iodeto- $CO_2$ . Os dados de  $\rho$  sobre o PCL (Tabela 7) indicam uma diminuição da densidade eletrônica sobre a região entre os dois atratores ( $0,180742$  ua para fluoreto- $CO_2$  e  $0,007342$  ua para o par cloreto- $CO_2$ ), corroborando os resultados de energias de ligação. Esta tendência está em acordo com os resultados reportados. Concomitantemente, a distância mínima de ligação entre o ânion e o gás torna-se maior, variando entre  $1,521$  Å, para fluoreto- $CO_2$  e  $3,612$  Å, para iodeto- $CO_2$ . Na Figura 19 são mostradas as geometrias otimizadas dos sistemas cloreto- $CO_2$  e iodeto- $CO_2$  e as respectivas distâncias mínimas de ligação.

Figura 19-Geometrias otimizadas para os sistemas cloreto- $CO_2$  (A) e iodeto- $CO_2$  (B). Em destaque, as distâncias mínimas de ligação e os ângulos do gás  $CO_2$ .

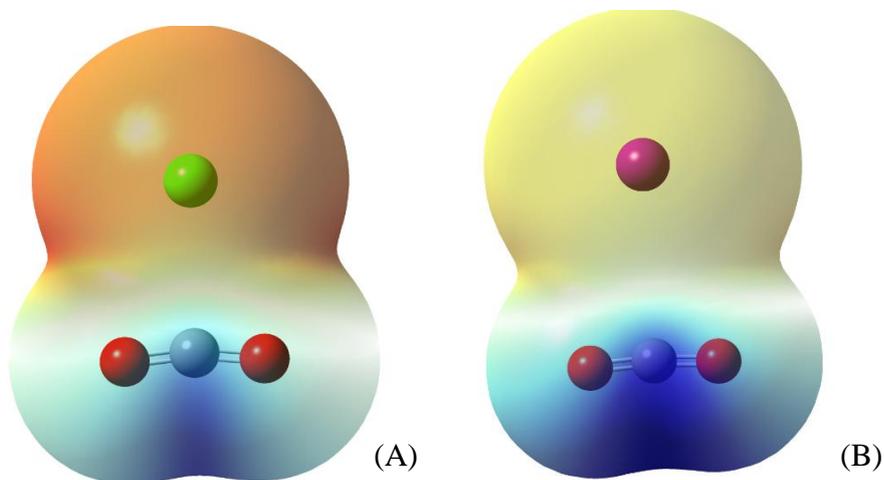


Fonte: do autor.

Na Figura 19, nota-se um desvio da geometria de  $CO_2$  em relação ao gás isolado, que apresenta  $180^\circ$ . Tal distorção é causada pela repulsão das cargas negativas do dipolo negativo da molécula de gás e o íon e é proporcional à energia de ligação. Logo, para o sistema iodeto- $CO_2$ , o desvio é de  $6,7^\circ$  e para cloreto- $CO_2$ , de  $12,1^\circ$ . Como comparativo, o gás em interação com  $F^-$  sofre o maior desvio do ângulo ( $41,8^\circ$ ) em relação à molécula isolada. Para os gases  $SO_2$  e  $H_2S$ , a tendência é a mesma, embora haja pouca divergência

entre os ângulos dos gases. Na Figura 20 são descritos os mapas de potencial eletrostático dos sistemas cloreto-CO<sub>2</sub> e iodeto-CO<sub>2</sub>.

Figura 20-Mapas de Potencial Eletrostático dos sistemas Cl<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> (A) e I<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> (B). Escala: -0,200 a -0,100; isovalor: 0,0004.



Fonte: do autor.

Na Figura 20 é possível observar a forma e as respectivas distribuições de carga dos ânions iodeto e cloreto em interação com CO<sub>2</sub>. Como esperado, a região com coloração em tendência ao vermelho (amarela e laranja) em torno dos íons indicam que estas regiões são mais eletronegativas e apresentam maior densidade de carga negativa. Por ser mais volumoso, o íon iodeto possui maior distribuição de carga, o que diminui a capacidade de realizar uma interação com o gás. Conseqüentemente, a interação I<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> torna-se mais fraca, em comparação com Cl<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>. Desta forma, ocorre uma maior polarização de carga positiva sobre o carbono em interação com iodeto, o que é indicado pela coloração azul-escura do mapa.

Dados espectroscópicos revelam interação favorável entre os ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e CO<sub>2</sub> e sugerem que a interação é do tipo ácido-base de Lewis, em que o ânion atua como base de Lewis, enquanto o cátion, como ácido.<sup>24,66</sup> A interação entre CO<sub>2</sub> e [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> deve ser mais forte em relação ao [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, já que [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> é uma base de Lewis mais forte. No entanto, dados experimentais indicam maior solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] que em [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>].<sup>46</sup> A solubilidade de CO<sub>2</sub> em LI contendo ânions Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> é maior que em LI contendo ânions [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.<sup>138</sup> Os dados vistos na literatura<sup>68</sup> indicam a ordem de interação [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, o que não permite estabelecer que a energia de ligação ânion-gás seja o fator predominante sobre a solubilidade. Estes resultados são confirmados através dos cálculos de energia de ligação realizados neste

trabalho e corroborados por cálculos de QTAIM:  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  apresenta  $\rho_{\text{total}}=0,022012$  ua, enquanto  $[\text{BF}_4]^-$  e  $[\text{PF}_6]^-$  apresentam  $\rho_{\text{total}}=0,024208$  ua e  $\rho_{\text{total}}=0,019647$  ua, respectivamente. Os três ânions apresentam pontos críticos de anel (PCA), sendo que a densidade eletrônica dos PCL entre o átomo de Carbono do gás e dos átomos de O ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) e F ( $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ ) segue a mesma ordem de  $\rho_{\text{total}}$  ( $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$ ). Além disso, a diminuição da densidade eletrônica sobre o PCA está relacionada diretamente à diminuição da energia de ligação (Tabela 8): para  $[\text{BF}_4]^-$   $\rho=0,006570$  ua e para  $[\text{PF}_6]^-$  e  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $\rho$  atinge 0,005339 ua e 0,004098 ua, respectivamente.

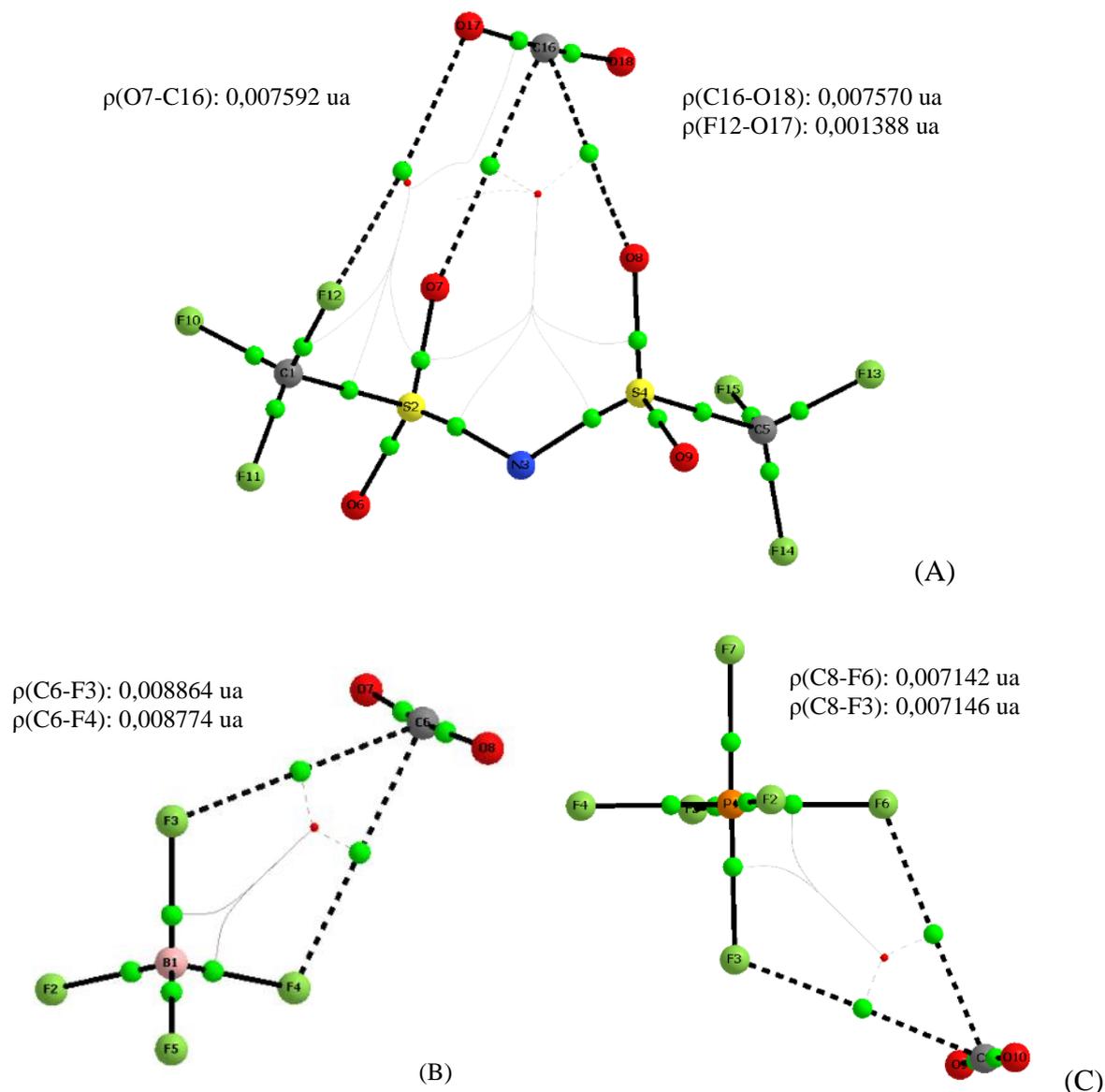
Tabela 8- Dados de  $\rho$  sobre os PCA para sistemas ânion-gás.

Sistema	Átomos	PCA	
		$\rho$ (ua)	$(\nabla^2\rho)$
<i>CO<sub>2</sub></i>			
$[\text{BF}_4]^-$	4	0,006570	+0,034532
$[\text{PF}_6]^-$	4	0,005359	+0,029120
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	6	0,004098	+0,021155
	6	0,001364	+0,007855
$[\text{FAP}]^-$	4	0,001542	+0,009622
<i>SO<sub>2</sub></i>			
$[\text{MeSO}_4]^-$	7	0,003504	+0,014970
$[\text{EtSO}_4]^-$	7	0,004860	+0,019706
$[\text{BuSO}_4]^-$	7	0,005022	+0,020216
$[\text{FAP}]^-$	4	0,000758	+0,004536
<i>H<sub>2</sub>S</i>			
$[\text{EtSO}_4]^-$	6	0,005827	+0,025240
$[\text{BuSO}_4]^-$	6	0,005830	+0,025318
$[\text{BF}_4]^-$	6	0,005432	+0,027182
$[\text{PF}_6]^-$	6	0,004332	+0,023464
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	8	0,003004	+0,015256
$[\text{TFA}]^-$	6	0,005255	+0,024082
$[\text{FAP}]^-$	6	0,003426	+0,018700

Fonte: do autor.

Na Figura 21 encontram-se as estruturas dos três ânions discutidos anteriormente obtidas por QTAIM. O ânion  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  exibe três sítios de interação (Figura 21 A), dos quais dois ocorrem entre oxigênios do ânion e o dipolo positivo do gás (carbono), com  $\rho=0,007592$  ua e  $\rho=0,007570$  ua para os pontos críticos O7-C16 e O18-C16. A interação entre flúor e oxigênio (F12-O17) é mais fraca, com  $\rho=0,001388$  ua.  $[\text{BF}_4]^-$  e  $[\text{PF}_6]^-$  exibem dois sítios de interação entre átomos de flúor negativamente carregados do ânion e o carbono positivo do gás. Para  $[\text{BF}_4]^-$  as interações C6-F3 e C6-F4 possuem densidade eletrônica igual a 0,008864 ua e 0,008774 ua.  $[\text{PF}_6]^-$ , como esperado, apresenta interações menos intensas, e conseqüentemente, com menor densidade eletrônica nas interações F3-C8 e F6-C8 (0,007142 ua e 0,007146 ua, respectivamente).

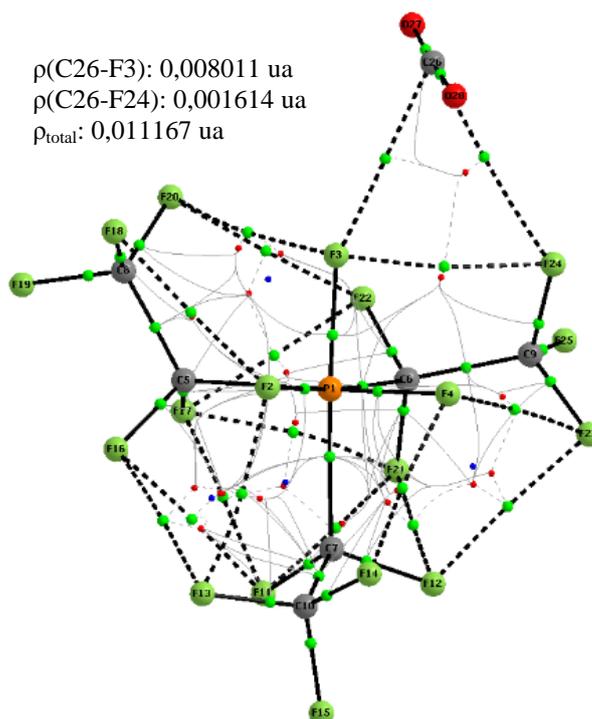
Figura 21- Topologias obtidas por QTAIM para  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-\text{CO}_2$  (A),  $[\text{BF}_4]^-\text{CO}_2$  (B) e  $[\text{PF}_6]^-\text{CO}_2$  (C). As densidades eletrônicas destacadas são relativas aos PCL.



Fonte: do autor.

Em geral, a solubilidade de  $\text{CO}_2$  aumenta com o número de grupos de flúor no ânion. Dados de Zhang e equipe<sup>139</sup> demonstraram que a presença de uma longa cadeia fluoroalquila no ânion, como no ânion  $[\text{FAP}]^-$ , corresponde a solubilidades mais altas. Neste caso, o  $[\text{FAP}]^-$  possui a menor energia de ligação dentre os sistemas estudados, para os três gases. De fato, este é um ânion volumoso e apresenta muitas interações intramoleculares, conforme pode ser observado na Figura 22. A interação do gás com o ânion é dada através dos sítios C26-F3 e C26-F24 com  $\rho_{\text{total}}=0,011167 \text{ ua}$  e, portanto, menor em relação aos outros ânions fluorinados.

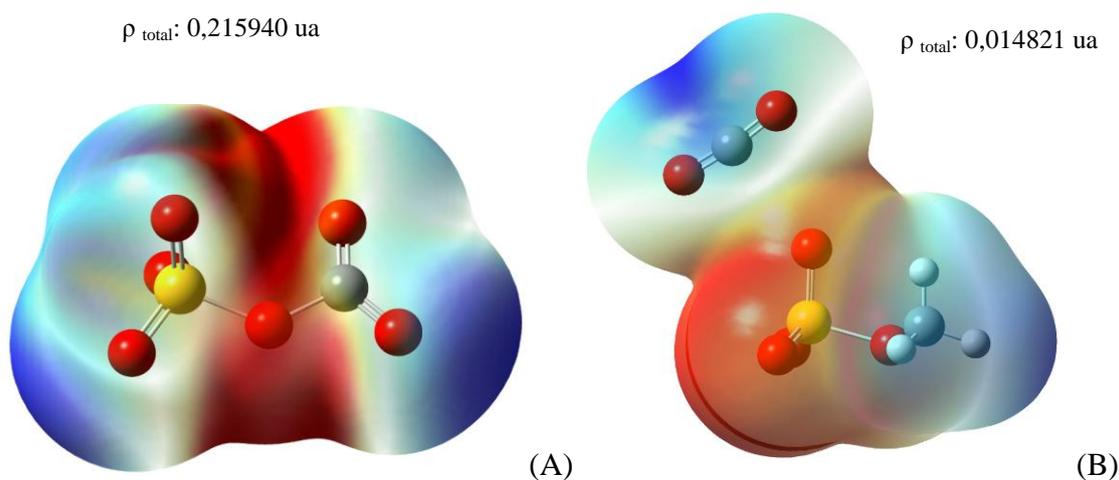
Figura 22- Topologia obtida por QTAIM para  $[\text{FAP}]^- \text{-CO}_2$ .



Fonte: do autor.

No grupo do sulfato, a adição da cadeia alquila (em  $[\text{MeSO}_4]^-$ ) provoca uma maior distribuição de carga sobre o íon em comparação com o ânion sulfato (Figura 23). Tal distribuição torna o íon menos negativo e enfraquece a ligação. Como exemplo, a energia de ligação para o sistema  $[\text{SO}_4]^{2-} \text{-CO}_2$  é de  $-255,41 \text{ kJ/mol}$ , enquanto para  $[\text{MeSO}_4]^- \text{-CO}_2$  é de  $-70,67 \text{ kJ/mol}$ . A variação da cadeia alquila para  $[\text{EtSO}_4]^-$  e  $[\text{BuSO}_4]^-$  não altera de forma significativa a energia de ligação. Ainda é possível notar a polarização da carga positiva sobre um dos oxigênios no sistema  $[\text{SO}_4]^{2-} \text{-CO}_2$ , enquanto no  $[\text{MeSO}_4]^- \text{-CO}_2$  esta polarização ocorre sobre o átomo de carbono, como indicado pela região azul-escura nos mapas de potencial eletrostático. A densidade eletrônica sobre o PCL reflete tal variação e está destacada na Figura 23.

Figura 23- Mapas de Potencial Eletrostático para sulfato-CO<sub>2</sub>, isovalor:0,0004 e escala de -0,310 a -0,280 (A) [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>, isovalor 0,0004, escala de -0,180 a -0,080 (B).

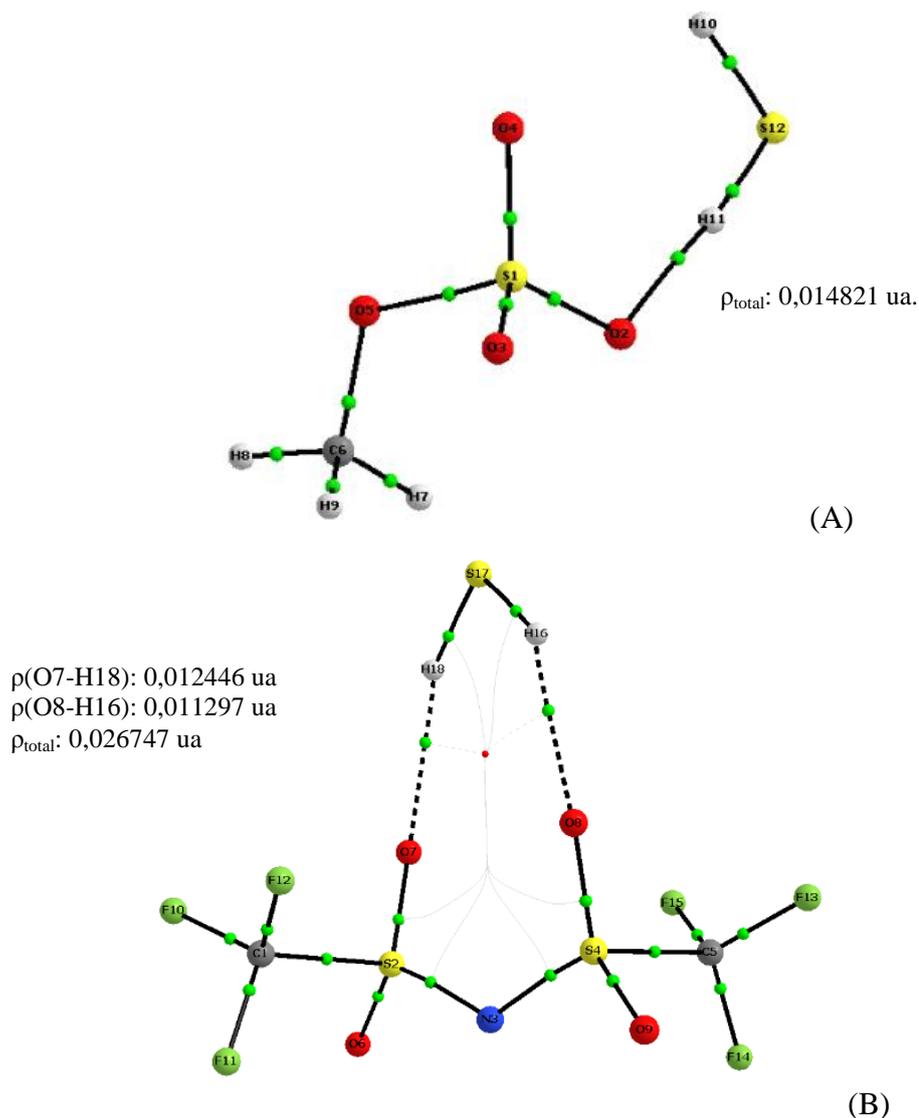


Fonte: do autor.

Embora os ânions que contêm átomos de flúor sejam eficientes na captura de H<sub>2</sub>S, os LI que contêm tais ânions são caros e potencialmente poluentes.<sup>42</sup> Tem surgido como alternativas LI que apresentam ânions não-fluorinados, como lactato e ânions alquilsulfato. [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> é um alquilsulfato que possui a propriedade de separar eficientemente H<sub>2</sub>S de CO<sub>2</sub>. Estudos computacionais indicam que a alta solubilidade de H<sub>2</sub>S nestes LI se deve à capacidade de formação de interações de hidrogênio, em que o doador de próton é a molécula de H<sub>2</sub>S.<sup>42</sup> De fato, ocorre formação de interações de hidrogênio nos sistemas [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, com  $\rho$  de 0,029140 ua e  $\nabla^2\rho$  de +0,094839 ua. Outros sistemas que apresentam interações de H entre ânion-H<sub>2</sub>S incluem Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (uma das ligações O2-H15), [BuSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (O3-H21), [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> (Figura 22B, O7-H18 e O8-H16).

Devido à presença de interações de hidrogênio, as interações [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>S são mais fortes que [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>. Para Jalili e equipe (2012),<sup>41</sup> as interações [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>S são responsáveis pela maior solubilidade de H<sub>2</sub>S em [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], em relação ao CO<sub>2</sub> (Figura 24).

Figura 24-Topologias obtidas por QTAIM para os sistemas  $[\text{MeSO}_4]^- \text{-H}_2\text{S}$  (A) e  $[\text{Tf}_2\text{N}]^- \text{-H}_2\text{S}$  (B).

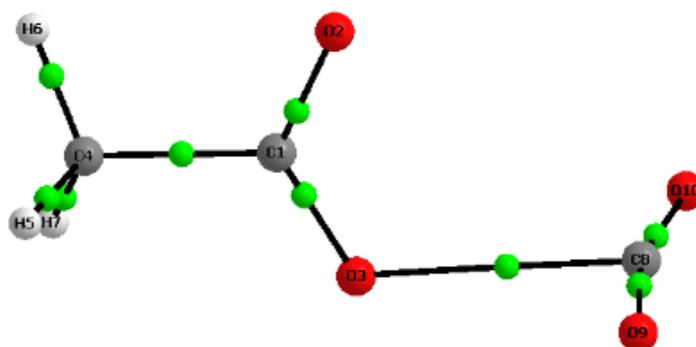


Fonte: do autor.

Coutinho e colaboradores<sup>140</sup> avaliaram a solubilidade de  $\text{CO}_2$  em  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ac}]$  e em  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{COO}]$ , para verificar o efeito de basicidade do ânion e de fluorinação da cadeia, em uma faixa de temperaturas acima de 363 K e pressões acima de 76 MPa.<sup>140</sup> Os pesquisadores esperavam que a fluorinação aumentasse a solubilidade, o que não foi verificado em baixas frações molares de gás. Nestas condições, a solubilidade é significativamente maior em  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ac}]$ , o que foi atribuído à maior contribuição da entalpia de solvatação para  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ac}]$ ,  $-42,0 \text{ kJ/mol}$ , em relação ao apresentado por  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{COO}]$ , de  $-31,8 \text{ kJ/mol}$ , enquanto apresentaram entropia praticamente igual. Os dados foram calculados em nível de teoria MP2/6-31+G(d).

De fato, o acetato é uma base de Lewis mais forte que o trifluoracetato e todos os demais ânions estudados neste trabalho (Tabela 6). A energia de ligação é de -57,23 kJ/mol com  $\text{CO}_2$  e -130,49 kJ/mol, para  $\text{SO}_2$ . Os dados para  $\text{H}_2\text{S}$  não foram calculados, visto que houve sequestro de hidrogênio e formação de nova espécie. Consequentemente, estes sistemas apresentam densidades eletrônicas totais ( $\rho_{\text{total}}$ ) mais elevadas e distâncias mínimas de ligação dos sistemas ânion-gás que correspondem a 2,328 Å e 2,171 Å, para  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , respectivamente. A interação ocorre entre o átomo ácido central de carbono C8 com o oxigênio O3 do grupo carboxilato (Figura 25). Esta interação possui densidade eletrônica ( $\rho$ ) de 0,032560 ua e laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) de +0,088676 ua, correspondendo à interação fraca, embora a superfície exiba uma linha sólida nesta interação.

Figura 25- Topologia obtida por QTAIM para  $[\text{Ac}]^- \text{-CO}_2$ . A densidade eletrônica sobre o PCL da interação é de 0,032560 ua.



Fonte: do autor.

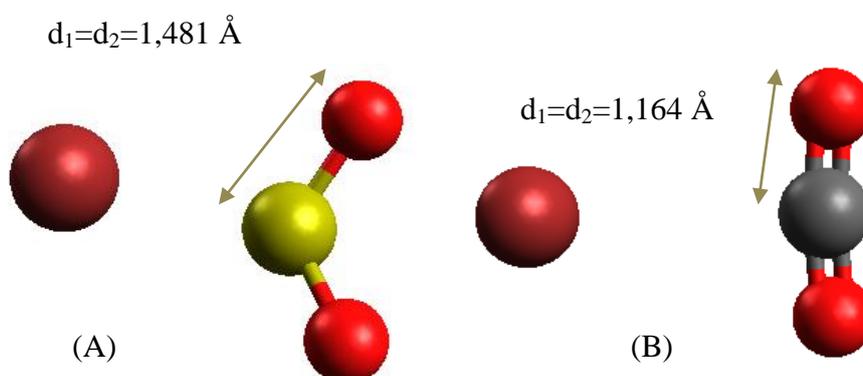
Ao contrário do que ocorre com os cátions, a interação ânion-gás (gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ ) se dá com o dipolo positivo do gás, carbono ou enxofre. Tal interação provoca uma pequena alteração no comprimento de ligação C-O ou S-O de forma simétrica, ou seja, os dois comprimentos de ligação alteram-se igualmente. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 9, enquanto os comprimentos de ligação O-C, S-O e H-S para os gases isolados são de 1,161 Å, 1,458 Å, 1,348 Å, respectivamente. Como exemplo, C-O para  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  é de 1,174 Å (Tabela 9), enquanto para  $[\text{Ac}]^-$  é de 1,170 Å. A Figura 24 destaca os comprimentos de ligação S-O e H-S dos gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  em interação com o ânion brometo.

Tabela 9-Dados de comprimento de ligação dos átomos constituintes do gás após a interação (em Å).

Ânion / Dist. interatômica	C-O... ânion (Å)	S-O... ânion (Å)	H-S... ânion (Å)	
	$d_1 \cong d_2$	$d_1 \cong d_2$	$d_1$	$d_2$
F <sup>-</sup>	1,219	1,489	-	-
Cl <sup>-</sup>	1,166	1,481	1,348	1,418
Br <sup>-</sup>	1,164	1,481	1,347	1,398
I <sup>-</sup>	1,174	1,485	1,350	1,381
[TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	1,161	1,465	1,350	1,349
[TFA] <sup>-</sup>	1,162	1,468	1,358	1,350
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,162	1,465	1,357	1,348
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1,161	1,464	1,350	1,349
[FAP] <sup>-</sup>	1,161	1,463	1,349	1,348
[Ac] <sup>-</sup>	1,170	1,482	-	-
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,230	1,501	-	-
[MeSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,163	1,470	1,348	1,372
[EtSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,161	1,471	1,349	1,366
[BuSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,161	1,471	1,350	1,365

Fonte: do autor.

Figura 26- Estruturas otimizadas para os sistemas Br<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub> (A) e Br<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> (B). Evidencia-se a diferença da distância interatômica X-O de ambos os gases.

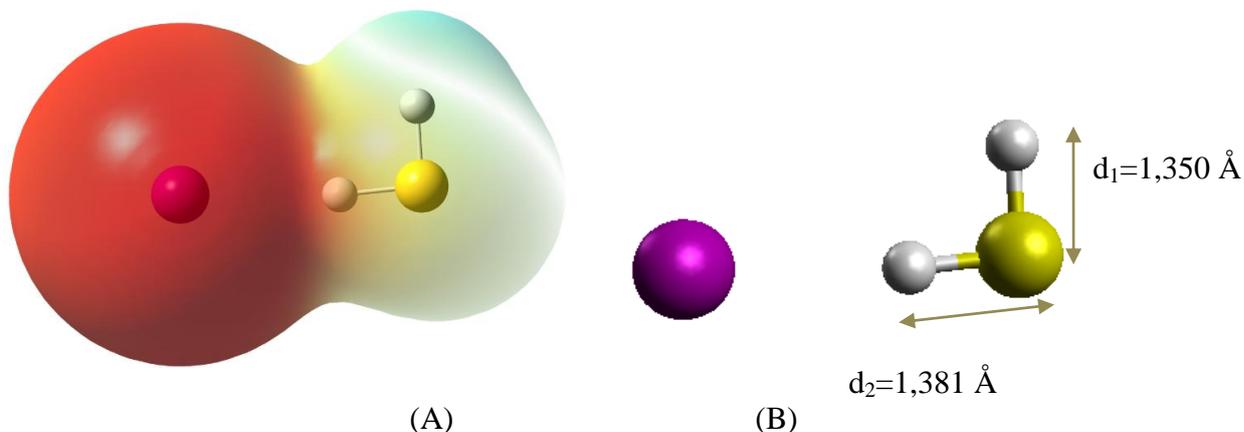


Fonte: do autor.

Para o H<sub>2</sub>S, há uma alteração desigual das duas distâncias interatômicas, comportamento verificado para os sistemas cátion-CO<sub>2</sub> e cátion-SO<sub>2</sub>. Neste caso, as ligações de maior comprimento correspondem à interação com o ânion e há um desvio proporcional à força de interação. A Figura 27 mostra o mapa de potencial eletrostático e a geometria otimizada para o sistema I<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>S. A transferência de carga entre o ânion e o hidrogênio pode ser visualizada pela coloração amarelada na molécula de H<sub>2</sub>S. Por outro

lado, o hidrogênio que não interage torna-se então detentor de maior concentração de carga positiva em relação ao restante do gás, simbolizado pela região azul no mapa.

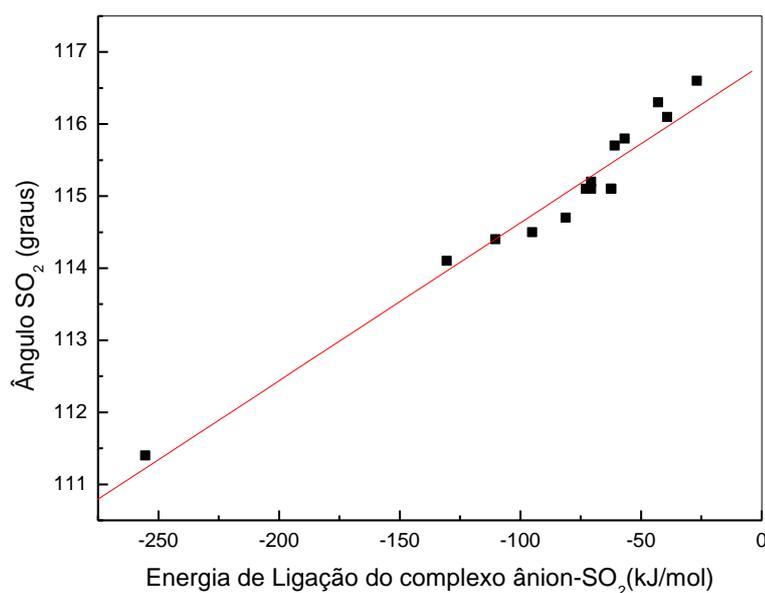
Figura 27-Mapa de Potencial Eletrostático para e  $\Gamma$ -H<sub>2</sub>S, isovalor de 0,0004 escala de -0,170 a -0,050 (A) e geometria otimizada evidenciando os comprimentos de ligação H-S (B).



Fonte: do autor.

Devido ao tipo de interação ácido-base de Lewis,<sup>41,68</sup> em que o gás se comporta como ácido, o enxofre, deficiente em carga, interage com o ânion, ocorre uma repulsão eletrônica entre os átomos de oxigênio de SO<sub>2</sub> e o ânion, alterando o ângulo da geometria molecular do gás. Na Figura 28, é possível observar a relação linear entre as energias de ligação e o ângulo OSO. A distorção do ângulo do gás isolado (118°) variou entre 8,6° [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> e 3,4° [FAP]<sup>-</sup>. Tal relação é válida para os sistemas ânion-CO<sub>2</sub> (ver apêndice D) e está em acordo com a literatura.<sup>68</sup>

Figura 28-Gráfico do ângulo do gás SO<sub>2</sub> em função da energia de ligação do gás complexado com o ânion. R=0,97731.



Fonte: do autor.

## 6.2 FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS E *SPLIT*

Após o processo de otimização, cálculos de frequências vibracionais permitiram avaliar se o ponto corresponderia a um mínimo (frequências positivas) ou a um estado de transição (apresenta uma ou mais frequências imaginárias).<sup>117</sup> Todos os sistemas estudados neste trabalho apresentaram frequências vibracionais positivas, e correspondem, conseqüentemente, a estados de mínimo. No entanto, alguns modos de baixa frequência, geralmente resultado de rotações internas,<sup>121</sup> apresentaram-se negativos. Estes modos não indicam estados de transição e são excluídos do cálculo de correção da energia de ponto-zero.

De acordo com Shimanouchi,<sup>141</sup> a frequência de deformação angular para o CO<sub>2</sub>, em fase gasosa, é de 670,9 cm<sup>-1</sup>. Os valores calculados correspondem a 668,5 e 642,7 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, sem correção e com correção para o método B3LYP.<sup>142</sup> Para o CO<sub>2</sub> isolado, os modos de deformação angular no plano e fora do plano são idênticos, enquanto os modos de estiramento simétrico e assimétrico possuem frequências de 1373 cm<sup>-1</sup> e 2420,0 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

As frequências de estiramento simétrico variaram entre 1284,6 cm<sup>-1</sup> para [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-CO<sub>2</sub> e 1373,5 cm<sup>-1</sup> para [TBA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>. A variação é pequena para cátions ( $\Delta v \leq 5$  cm<sup>-1</sup>) e ânions do mesmo grupo, como o caso do alquilsulfato: [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 1369,2 cm<sup>-1</sup>, [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 1369,3 cm<sup>-1</sup> e 1369,1 cm<sup>-1</sup> para [BuSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Para os demais sistemas, há uma tendência em desvio da frequência do gás isolado, à medida que a interação se torna mais forte. O mesmo efeito ocorre para os estiramentos assimétricos de CO<sub>2</sub>, que variam entre 1764,0 cm<sup>-1</sup> para [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-CO<sub>2</sub> ( $\Delta v = 656,0$  cm<sup>-1</sup>) e 2424,9 cm<sup>-1</sup> para [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> ( $\Delta v = 4,9$  cm<sup>-1</sup>).  $\Delta v$  representa a diferença entre a frequência do modo normal para o gás interagente e o gás isolado.

O modo de deformação angular é duplamente degenerado para CO<sub>2</sub> gasoso. Desta forma, é observado um duplete causado pelo desvio da linearidade.<sup>68</sup> Na Tabela 10, estão dispostos os dados referentes aos modos de deformação angular no plano ( $\nu_1$ ) e fora do plano ( $\nu_2$ ), em cm<sup>-1</sup>. Na última coluna, encontram-se os dados de  $\Delta v'$  entre os dois modos vibracionais. Os ânions com maior diferença entre os modos de deformação angular para CO<sub>2</sub> são Cl<sup>-</sup> (102,2 cm<sup>-1</sup>) e Ac<sup>-</sup> (116,4 cm<sup>-1</sup>).

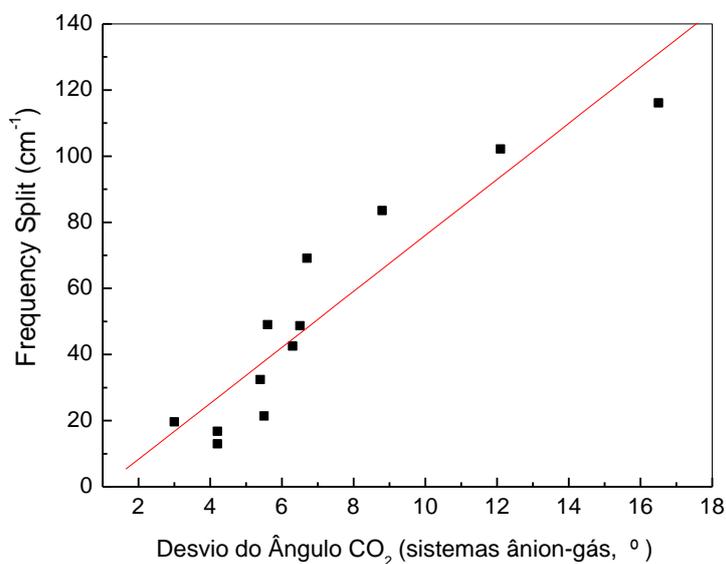
Tabela 10-Dados de frequência referentes aos modos de deformação angular no plano ( $\nu_1$ ) e fora do plano ( $\nu_2$ ) do gás CO<sub>2</sub>, em cm<sup>-1</sup>. As outras colunas referem-se à intensidade da deformação e à variação entre os dois modos.

Ânion	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	Int. km/mol	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	Int. (km/mol)	$\Delta\nu'$ ( $\nu_2 - \nu_1$ ) (cm <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	734,6	259,8	794,4	29,0	59,8
Cl <sup>-</sup>	558,1	272,4	660,3	25,1	102,2
Br <sup>-</sup>	574,5	224,0	658,0	24,4	83,5
I <sup>-</sup>	581,7	177,4	650,8	26,1	69,1
[TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	653,6	75,7	666,6	27,2	13,0
[TFA] <sup>-</sup>	639,8	66,6	672,2	26,7	32,4
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	646,4	86,2	667,8	21,3	21,4
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	652,7	91,8	669,5	16,7	16,8
[FAP] <sup>-</sup>	650,8	180,7	670,4	8,1	19,6
[Ac] <sup>-</sup>	558,8	354,5	674,9	23,7	116,4
[MeSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	626,9	196,6	675,6	29,5	48,7
[EtSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	624,7	132,9	673,7	35,0	49,0
[BuSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	629,2	120,0	671,7	31,3	42,5

Fonte: do autor.

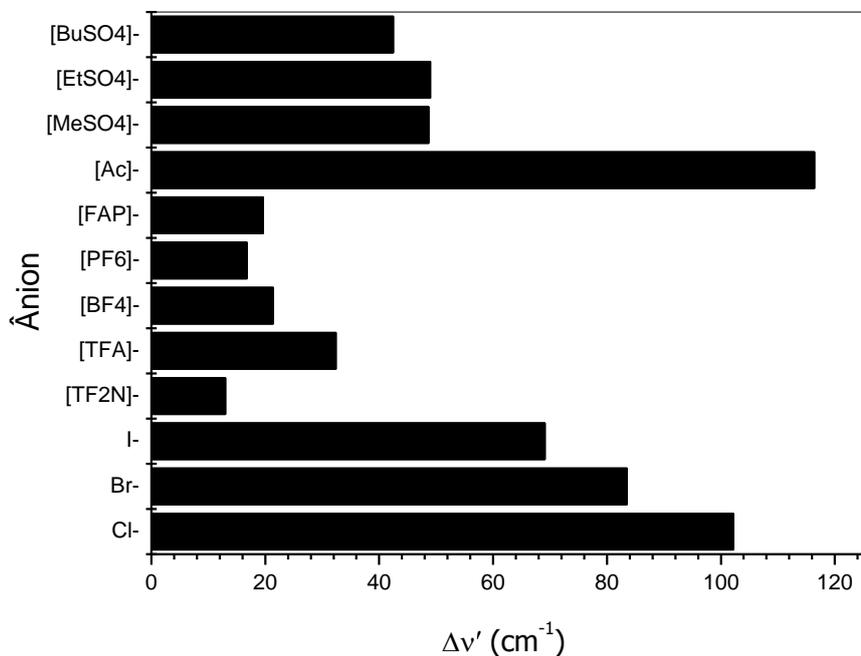
De fato, o *frequency split*  $\Delta\nu'$  está diretamente relacionado à força de interação e apresenta uma relação linear com o desvio da linearidade (Figura 29). A relação gráfica entre  $\Delta\nu'$  para os diferentes ânions pode ser visualizada na Figura 30. Bhargava e colaboradores<sup>68</sup> obtiveram o mesmo comportamento para halogenetos e alguns ânions fluorinados estudados a nível B3LYP/6-311G\* e MP2/6-311G\*. Como exemplo,  $\Delta\nu' = 63,2$  cm<sup>-1</sup> para F<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> (MP2), e 13,4 cm<sup>-1</sup> para ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>), os quais são próximos aos descritos na Tabela 10, observando-se que a diferença existente entre conjuntos de funções de base utilizados neste trabalho e pelos autores. Para os cátions, devido à pequena variação do ângulo do gás, o *frequency split* ( $\Delta\nu'$ ) de 1-2 cm<sup>-1</sup> não permite avaliar sua relação com a força da interação.

Figura 29-Relação entre *Frequency Split* ( $\Delta\nu'$ ) e desvio do ângulo  $\text{CO}_2$  dos sistemas ânion- $\text{CO}_2$  em relação ao gás isolado ( $180,0^\circ$ ).  $R=0,93022$



Fonte: do autor.

Figura 30- *Frequency Split* ( $\Delta\nu'$ ) de  $\text{CO}_2$  em interação com diferentes tipos de ânions.



Fonte: do autor.

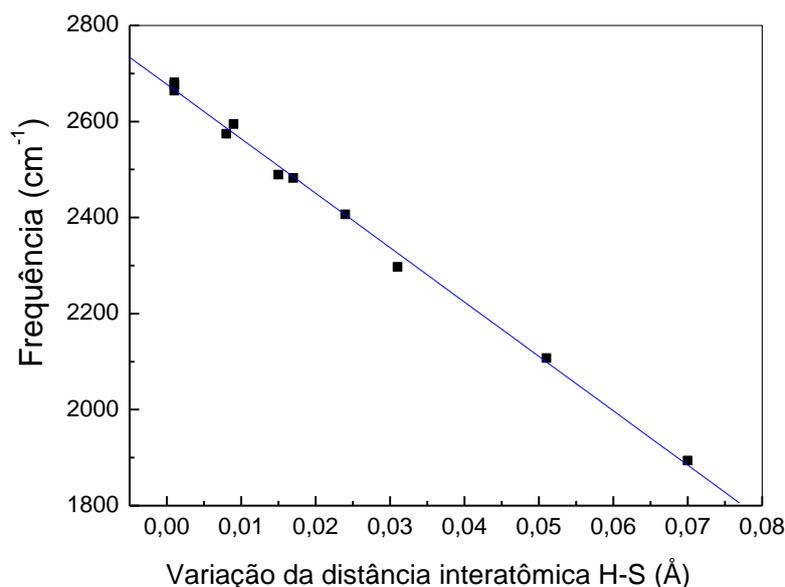
O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é uma molécula não-linear com 3 modos de vibração: deformação angular ( $\nu_2$ ), estiramento simétrico e assimétrico ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ). Frequências experimentais  $\nu_1$  e  $\nu_3$  aparecem como bandas fortes entre  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . A deformação

angular tem baixa frequência e aparece em  $519\text{ cm}^{-1}$ .<sup>143</sup> Os valores calculados são  $1131,0\text{ cm}^{-1}$ ;  $1309,7\text{ cm}^{-1}$  e  $504,0\text{ cm}^{-1}$  para estiramentos simétrico, assimétrico e deformação angular, respectivamente, sem correção para o método.

Devido à baixa força de interação para os cátions, os desvios angulares não são significativos. Para os ânions, a variação de frequência para o estiramento simétrico é de  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SO}_4]^{2-}$ -gás) a  $1127,3\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{FAP}]^-$ -gás) e, para o estiramento assimétrico, de  $1106\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SO}_4]^{2-}$ -gás) e  $1284,1\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{FAP}]^-$ -gás). A deformação angular varia entre  $451,4\text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{SO}_4]^{2-}$ - $\text{SO}_2$  e  $519\text{ cm}^{-1}$ , para  $[\text{Ac}]^-$ - $\text{SO}_2$ . Para os halogenetos, há uma diminuição da variação de frequência com o aumento do raio iônico.

A molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  possui três modos vibracionais, cujos valores de frequência calculados, sem correção, são:  $2679,4\text{ cm}^{-1}$  e  $2694,8\text{ cm}^{-1}$ ; para estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente e  $1208,0\text{ cm}^{-1}$ , para deformação angular. Os valores experimentais correspondem a  $2614,6\text{ cm}^{-1}$ ;  $2626,0\text{ cm}^{-1}$  e  $1182,7\text{ cm}^{-1}$ .<sup>141</sup> O desvio em relação do valor em experimental em relação ao valor calculado corrigido é de  $64,4\text{ cm}^{-1}$ , para o estiramento simétrico. A Figura 31 mostra a relação linear entre a frequência do modo de estiramento simétrico em relação à variação do comprimento de ligação H-S do gás interagente em relação ao gás isolado. De fato, a força de interação está relacionada ao alongamento da ligação, o que altera a frequência de vibração associada.

Figura 31- Relação entre a Frequência do estiramento simétrico e a variação do comprimento de ligação H-S do gás  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{d}_2$ ) após interações com os ânions.  $R=-0,99827$

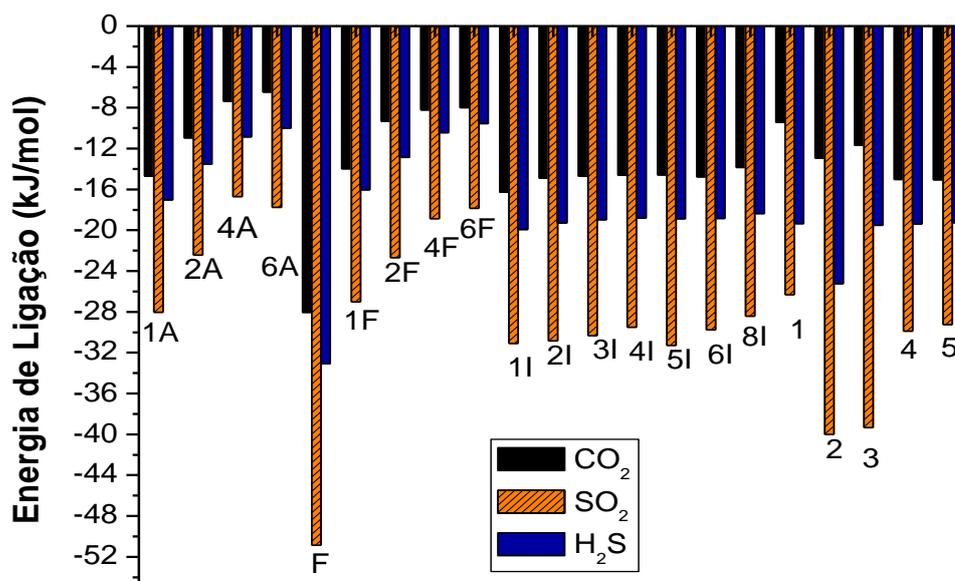


Fonte: do autor.

## 6.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS GASES

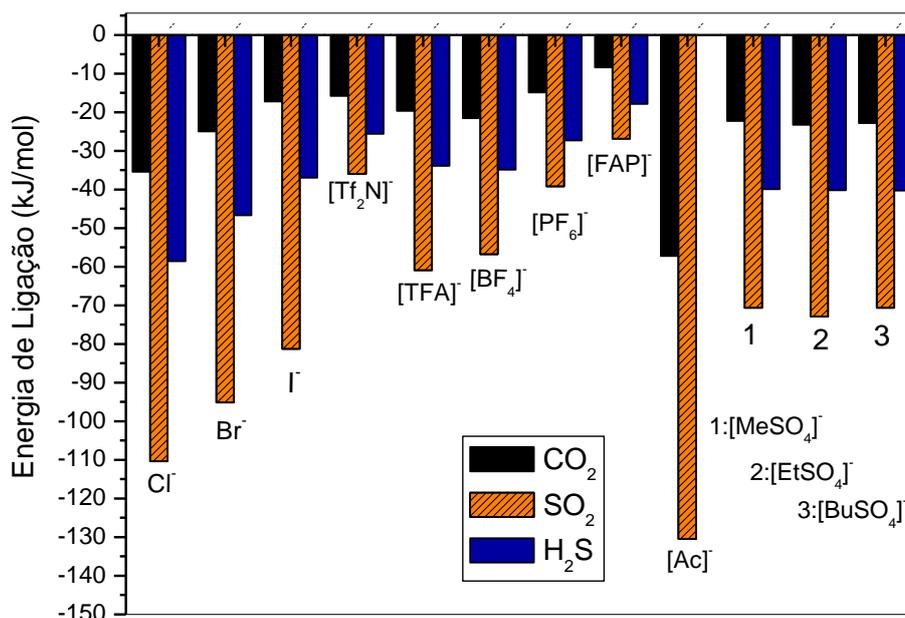
A relação entre as energias de ligação para os sistemas cátion-gás e ânion-gás pode ser visualizada nas Figuras 32 e 33, evidenciando-se a afinidade pelo gás  $\text{SO}_2$ . De fato, todos os sistemas apresentam a ordem de afinidade pelo íon:  $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2$ . A relação determinada para os ânions em interação com  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$  está em concordância com os resultados obtidos por Prasad e Senapati,<sup>75</sup> a nível de teoria MP2/6-311+G\*.

Figura 32- Energia de Ligação dos sistemas cátion-gás, em que X= $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ . [TMA]<sup>+</sup>-1A; [TEA]<sup>+</sup>-2A; [TBA]<sup>+</sup>-4A; [THA]<sup>+</sup>-6A; [Fosfônio]<sup>+</sup>-F; 1F, 2F, 4F, 6F, correspondem ao [TMF]<sup>+</sup>, [TEF]<sup>+</sup>, [TBF]<sup>+</sup>, [THF]<sup>+</sup>; 1I-[C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>; 2I-[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>; 3I-[C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup>; 4I-[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>; 5I-[C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup>; 6I-[C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>; 8I-[C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>; 1-[C<sub>1</sub>Odmim]<sup>+</sup>; 2-[C<sub>1</sub>OC<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup>; 3-[C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Odmim]<sup>+</sup>; 4-[C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Oemim]<sup>+</sup>; 5-[C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup> em nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

Figura 33-Energia de Ligação (kJ/mol) para os sistemas ânion-gás. Os ânions sulfato e fluoreto não estão representados.



Fonte: do autor.

Conforme já discutido, as interações entre gases e LI são do tipo ácido-base de Lewis, em que o ânion atua como base.<sup>24,66</sup> Nas interações cátion-gás e ânion-gás, o gás atua como base de Lewis quando interage com o cátion e como ácido, ao interagir com o ânion. De acordo com Pearson (1990),<sup>144</sup> ácidos e bases de Lewis podem ser agrupados em uma classificação empírica como duros e moles. Tais conceitos relacionam-se à capacidade de polarizabilidade do átomo, sendo os ácidos e bases moles altamente polarizáveis, enquanto os ácidos e bases duros não o são.<sup>144</sup>

Ainda de acordo com a teoria de Pearson, ácidos duros coordenam-se a bases duras e ácidos moles, a bases moles. As combinações mole-mole dependem de ligações covalentes e duro-duro, de ligações iônicas.<sup>144</sup> Considerando a natureza dos LI, que interagem sob forças eletrostáticas fracas, a combinação mole-mole é a mais adequada.

A ordem de dureza e moleza das moléculas ou íons pode ser calculada através da Equação 86.<sup>148,149</sup> De acordo com o teorema de Koopman,  $E_{\text{HOMO}} = -I$  e  $E_{\text{LUMO}} = -AE$ , em que  $I$  é a ionização e  $AE$ , a afinidade eletrônica.<sup>144,145</sup>

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad \sigma = 1/\eta \quad (86)$$

Os dados obtidos a nível B3LYP/6-311+G\*\* estão dispostos na Tabela 11, conjuntamente com os respectivos dados de dureza e moleza. Os resultados encontrados a nível M06-2X/6-311+G\*\* e MP2/6-311+G\*\* estão no Apêndice A e não foram

utilizados para análise devido ao comportamento qualitativo não coerente com os dados de polarizabilidade da literatura.<sup>146</sup>

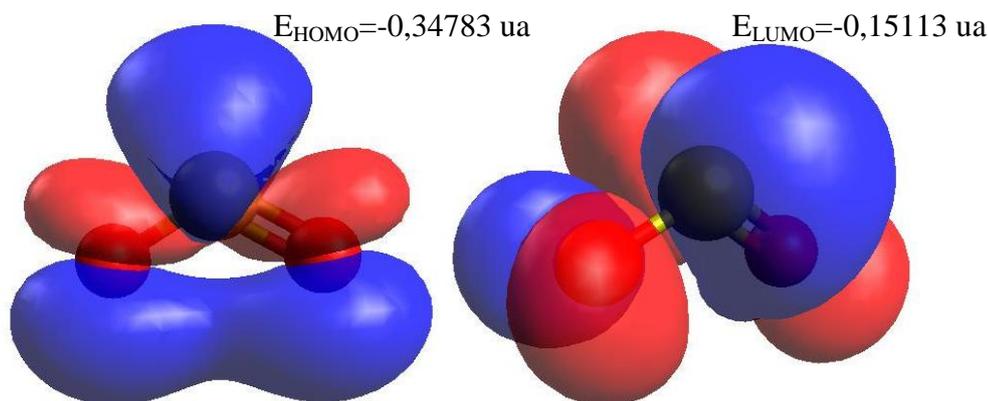
Tabela 11- Dados referentes aos orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para os gases estudados a nível B3LYP/6-311+G\*\*.

Gás	Orbitais de fronteira		Dureza ( $\eta$ )	Moleza( $\sigma$ )
	HOMO	LUMO		
CO <sub>2</sub>	-0,38599 ua	-0,01974 ua	0,183 ua 4,982 eV	5,461 ua 0,201 eV
SO <sub>2</sub>	-0,34783 ua	-0,15113ua	0,098 ua 2,678 eV	10,168 ua 0,373 eV
H <sub>2</sub> S	-0,26766 ua	-0,00945 ua	0,129 ua 3,513 eV	7,746 ua 0,285 eV

Fonte: do autor.

O menor *gap* HOMO-LUMO foi encontrado para o gás SO<sub>2</sub>, o qual apresenta dureza de 2,678 eV. Desta forma, este gás apresenta-se mais mole e polarizável, ou seja, a possibilidade de maior dispersão da nuvem eletrônica no volume molecular favorece a interação com o íon. Em sequência aparecem os gases H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, com 3,513 eV e 4,982 eV, respectivamente. Este comportamento está em acordo com os dados de polarizabilidade disponíveis.<sup>146</sup> Para SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, a polarizabilidade corresponde a  $4,28 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>,  $3,95 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> e  $2,911 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>, respectivamente. A Figura 34 mostra a representação dos orbitais de fronteira para o gás SO<sub>2</sub>. As cores denotam sinais opostos da função de onda.

Figura 34-Orbitais HOMO e LUMO para a molécula de SO<sub>2</sub> e suas energias. Isovalor: 0,02.



Fonte: do autor.

Em estudo realizado por Jalili e colaboradores (2012), a alta polarizabilidade do gás H<sub>2</sub>S ( $3,95 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>) em relação ao valor apresentado por CO<sub>2</sub> ( $2,911 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>) foi

correlacionada à maior solubilidade de H<sub>2</sub>S frente ao CO<sub>2</sub> em compostos de [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N].<sup>41</sup> Esta correlação também é descrita por Brennecke e colaboradores (2005),<sup>66</sup> cujos LI estudados foram [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] e [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. Isto ocorre devido ao domínio de forças de interação dispersivas entre o gás e o LI. No entanto, dentre a série estudada pelos autores, o gás CO<sub>2</sub> possui relativa alta solubilidade devido à presença de momento de quadrupolo e interações específicas entre o gás e o ânion.<sup>66,96</sup>

Weingärtner<sup>96</sup> cita que a solubilidade de outros gases pode ser entendida em termos de interação íon-soluto, em que gases simples sob interações dispersivas fracas dos íons de LI e a solubilidade reflete a polarizabilidade molecular do soluto, fornecendo a série H<sub>2</sub><O<sub>2</sub><CH<sub>4</sub><C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Gases polares, como SO<sub>2</sub> e vapor de água apresentam alta solubilidade. Estudos de interações de LI com SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e ânions [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> indicaram que a seguinte ordem de solubilidade SO<sub>2</sub>>CO<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>, o que se mostra em acordo com os dados de polarizabilidade obtidos na Tabela 11.<sup>75</sup>

No entanto, considerando que a energia de ligação nem sempre está correlacionada à solubilidade, é necessário ter cautela em comparações com dados de polarizabilidade. Estes fatores dão a contribuição entálpica para a solubilidade. No próximo tópico, a discussão do fator entrópico é iniciada, complementando o entendimento.

## 6.4 PARES IÔNICOS

Chen e colaboradores (2013)<sup>42</sup> citam a importância de se realizar uma combinação adequada entre cátions e ânions de um LI para que o processo de absorção seja favorecido. Neste sentido, múltiplas combinações podem ser utilizadas para investigação de propriedades afetáveis pela variação da troca do ânion, fixando-se o cátion, por exemplo. Neste tópico, este efeito é analisado conjuntamente com a variação do cátion sobre a afinidade apresentada pelo par iônico.

### 6.4.1 Série C<sub>1</sub>mim-Ânion

A primeira análise de pares iônicos corresponde à variação do ânion e seu efeito sobre a interação, mantendo-se o cátion fixo. Na Tabela 12, encontram-se os dados obtidos para os sistemas estudados a nível de cálculo B3LYP/ 6-311+G\*\*: energia eletrônica com correção de ponto-zero ( $E_0+ZPE$ ), energia de ligação sem correção de erro de superposição de *basis set* ( $\Delta E_{AB}$ ) e com correção através do método de Counterpoise ( $\Delta E_{CP}$ ) e a distância mínima de interação entre cátion e ânion ( $d_{min}$ ).

Tabela 12-Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas  $C_1mim$ -ânion em nível de teoria B3LYP/ 6-311+G(d,p).

Sistema	$E_0+ZPE$ (hartrees)	$\Delta E_{AB}$ kJ/mol B3LYP	$\Delta E_{CP}$ kJ/mol B3LYP	$d_{min}(\text{Å})$ B3LYP
[C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	-2132,84795	-337,81	-327,21	2,012
[C <sub>1</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-729,96679	-353,57	-357,05	2,060
[C <sub>1</sub> mim][MeSO <sub>4</sub> ]	-1044,39660	-363,68	-368,11	1,941
[C <sub>1</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	-1083,69815	-363,58	-368,56	1,960
[C <sub>1</sub> mim][BuSO <sub>4</sub> ]	-1162,29018	-361,62	-366,72	1,988
[C <sub>1</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	-1246,16964	-328,16	-332,70	2,140

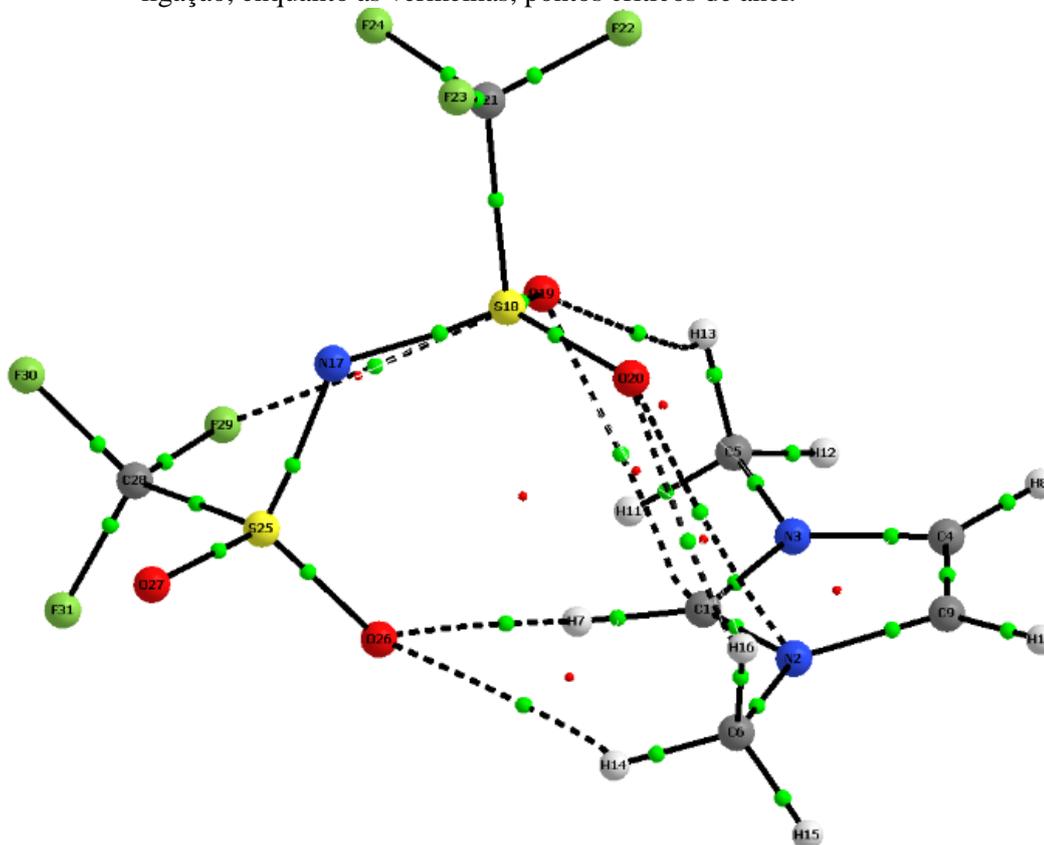
Fonte: do autor.

O primeiro fator a ser observado entre pares iônicos diz respeito à ordem de magnitude da energia de ligação, com uma faixa que abrange -332,70 kJ/mol ([C<sub>1</sub>mim][PF<sub>6</sub>]) e -368,56 kJ/mol ([C<sub>1</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>]). Para efeito de comparação, os sistemas cátion-CO<sub>2</sub> apresentaram afinidade máxima de -28,05 kJ/mol (fosfônio<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>), enquanto para os ânions, este parâmetro atingiu -57,23 kJ/mol (Ac<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>), considerando os sistemas não-reagentes. Este efeito indica que a interação eletrostática entre cátion e ânion é mais significativa e, portanto, deve exercer um papel importante na avaliação da solubilidade de gases.

Como observado para os sistemas cátion-gás e ânion-gás, a distância mínima de ligação entre cátion e ânion tende a tornar-se menor, conforme a energia de ligação aumenta. Por exemplo, o sistema [C<sub>1</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>] apresenta  $d_{min}$  de 1,941 Å, com  $\Delta E_{CP}$  de -368,11 kJ/mol, enquanto para [C<sub>1</sub>mim][PF<sub>6</sub>] exhibe interação mais fraca entre cátion e ânion com  $d_{min}$  é de 2,140 Å e -332,70 kJ/mol. Dentre estes sistemas, o par iônico de menor afinidade é [C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], com  $\Delta E_{CP}$  de -327,21 kJ/mol, e o de maior afinidade, [C<sub>1</sub>mim][BuSO<sub>4</sub>],  $\Delta E_{CP}$  de -368,56 kJ/mol. As estruturas otimizadas encontram-se no Apêndice E. A Figura 35 mostra os PCL e PCA para [C<sub>1</sub>mim][TF<sub>2</sub>N], evidenciando as

interações intermoleculares que ocorrem entre os oxigênios mais eletronegativos do ânion  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  com os hidrogênios, H7-O26, O14-O26, H16-O20 e H13-O19, mas são observadas interações com o átomo de carbono e de nitrogênio do anel, O20-N2 e O19-C1.

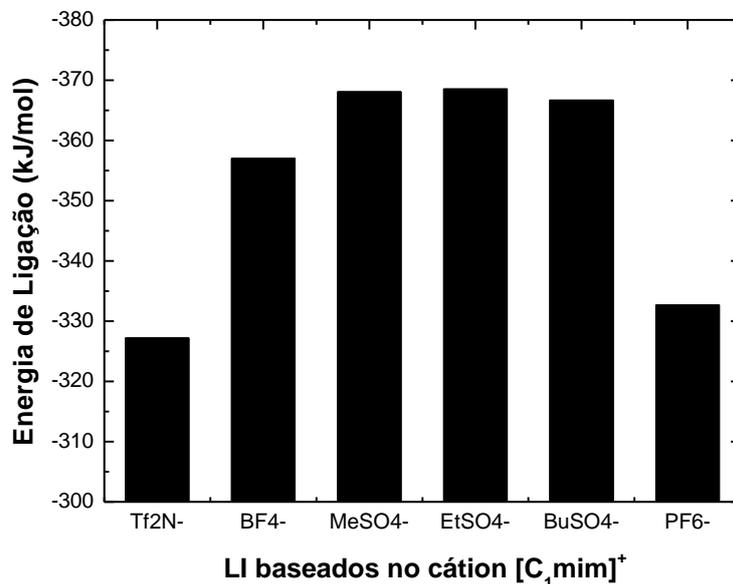
Figura 35- Topologia para o sistema  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  obtida por QTAIM a nível de teoria B3LYP/6-311+G\*\*. As pequenas esferas verdes indicam pontos críticos de ligação, enquanto as vermelhas, pontos críticos de anel.



Fonte: do autor.

Na Figura 36 pode ser observada a relação gráfica entre os dados de energia de ligação calculados em função da troca do ânion. A ordem de afinidade entre cátion-ânion é  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{EtSO}_4] \sim [\text{C}_1\text{mim}][\text{MeSO}_4] > [\text{C}_1\text{mim}][\text{BuSO}_4] > [\text{C}_1\text{mim}][\text{BF}_4] > [\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6] > [\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Tal diferença ocorre devido à menor distribuição de carga em sistemas como  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{MeSO}_4]$  e  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  em relação aos pares iônicos  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6]$  e  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . A distribuição de carga de dois LI é avaliada em seguida.

Figura 36- Relação entre a Energia de Ligação (kJ/mol) com a variação do ânion para os sistemas  $C_1mim$ -ânion. Os dados foram obtidos a nível B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

A Tabela 13 apresenta os dados de cargas parciais de Mulliken obtidas sobre a posição de equilíbrio do cátion  $C_1mim^+$  anterior e posteriormente à interação com os ânions  $PF_6^-$  e  $MeSO_4^-$  para formação dos pares iônicos  $[C_1mim][PF_6]$  e  $[C_1mim][MeSO_4]$ . Os dados referentes aos ânions estão descritos na Tabela 14. As cargas são expressas em múltiplos da carga elementar  $e$ , que equivale a  $1,60217665 \cdot 10^{-19}$  C. As Figuras 37 e 38 exibem o mapa de potencial eletrostático, bem como as cargas parciais dos pares iônicos  $[C_1mim][MeSO_4]$  e  $[C_1mim][PF_6]$ .

Tabela 13-Cargas parciais sobre a posição de equilíbrio do cátion  $C_1mim^+$  em sua forma isolada e após interação com o ânion, em  $[C_1mim][PF_6]$  e  $[C_1mim][MeSO_4]$ .

(Continua)

Átomos	Íon Isolado ( $e$ )	Par Iônico $[C_1mim][PF_6]$ ( $e$ )	Par Iônico $[C_1mim][MeSO_4]$ ( $e$ )
$C_1mim^+$			
C	-0,01077	-0,26270	-0,02827
N	-0,08144	0,03425	-0,06531
N	-0,08142	0,02662	-0,06433
C	-0,08460	-0,06206	-0,10077
C	-0,21563	-0,25977	-0,26845
C	-0,21565	-0,26624	-0,26047

			(Conclusão)
H	0,19172	0,23682	0,19025
H	0,19068	0,15916	0,15479
C	-0,08467	-0,09699	-0,10557
H	0,19068	0,15993	0,15478
H	0,17750	0,22618	0,27327
H	0,21078	0,18735	0,17014
H	0,21227	0,16939	0,17964
H	0,17749	0,22860	0,25900
H	0,21127	0,18235	0,17651
H	0,21180	0,17852	0,17841
<b>Total</b>	<b>+1,00000</b>	<b>+0,84141</b>	<b>+0,84361</b>

Fonte: do autor.

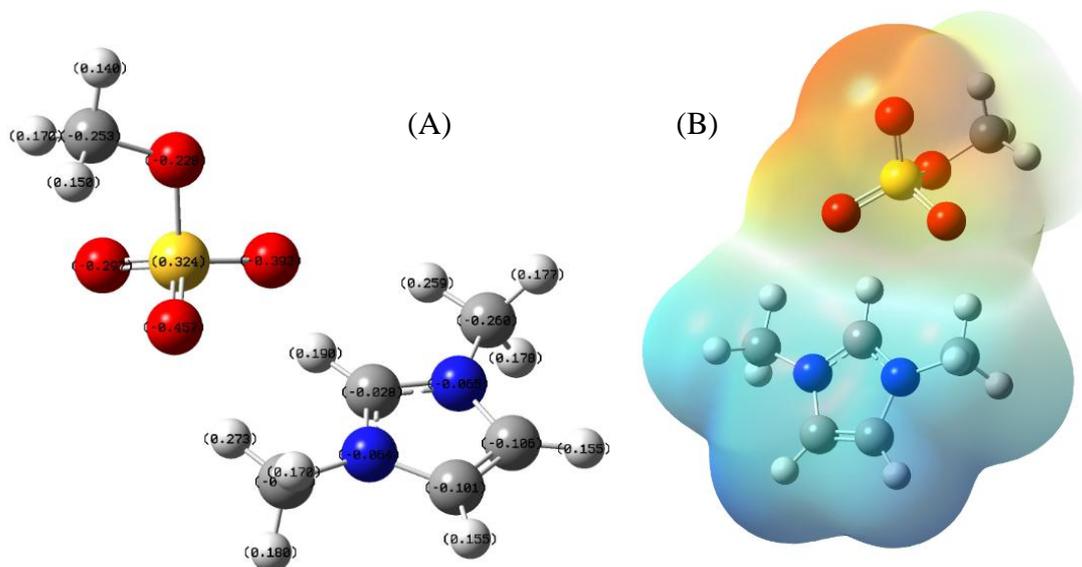
Tabela 14-Cargas parciais sobre a posição de equilíbrio dos ânions  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{MeSO}_4^-$  em sua forma isolada e após interação com o cátion, em  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6]$  e  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{MeSO}_4]$ .

$\text{PF}_6^-$	Par Iônico $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6]$		$\text{MeSO}_4^-$	Par Iônico $[\text{C}_1\text{mim}][\text{MeSO}_4]$	
	Íon Isolado ( $e$ )	( $e$ )		Íon Isolado ( $e$ )	( $e$ )
P	0,61097	0,53907	S	0,49971	0,32403
F	-0,26845	-0,16779	O	-0,43273	-0,29670
F	-0,26851	-0,17333	O	-0,43172	-0,45710
F	-0,26852	-0,15067	O	-0,37474	-0,39315
F	-0,26845	-0,26350	O	-0,36084	-0,22782
F	-0,26853	-0,30573	C	-0,29132	-0,25333
F	-0,26851	-0,31948	H	0,14364	0,17034
			H	0,10487	0,15028
			H	0,14311	0,13985
<b>Total</b>	<b>-1,00000</b>	<b>-0,84141</b>	<b>-</b>	<b>-1,00000</b>	<b>-0,84361</b>

Fonte: do autor.

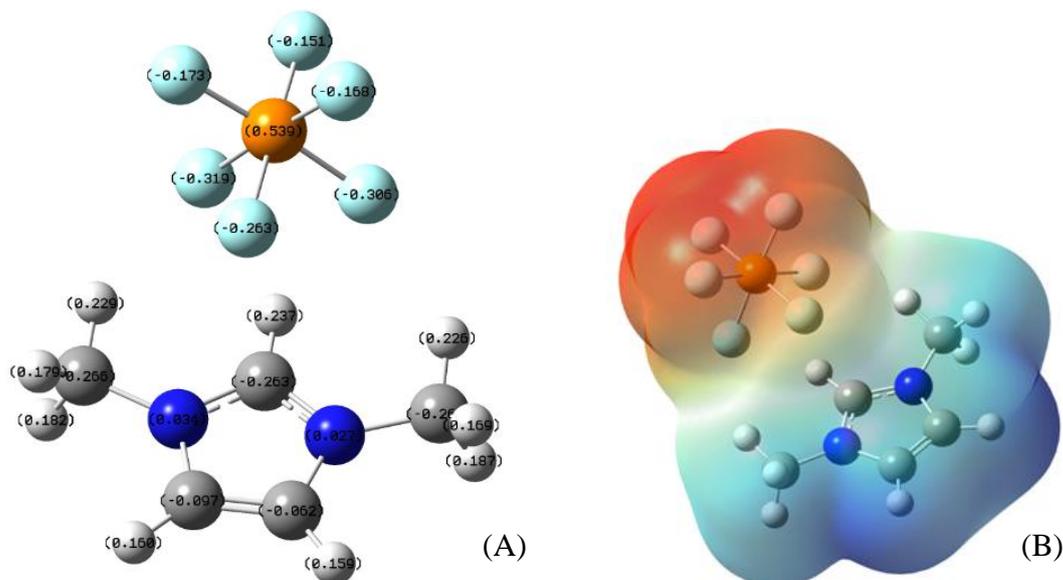
Embora os dois ânions apresentem o mesmo número de oxidação (-1), o ânion  $\text{PF}_6^-$  é simétrico e possui distribuição de carga mais uniforme e em volume superior ao de  $\text{MeSO}_4^-$ . Para efeito de comparação, as cargas parciais dos átomos de flúor no ânion  $\text{PF}_6^-$  isolado é de  $-0,269e$  enquanto os átomos de  $\text{MeSO}_4^-$  carregam cargas distintas: os oxigênios apresentam cargas de  $-0,432e$ ,  $-0,433e$ ,  $-0,375e$  e  $-0,361e$ ; o grupamento metila carrega carga ligeiramente menor, com  $-0,291e$  para o carbono e  $+0,144e$  e  $+0,104e$  para os hidrogênios. Desta forma, o ânion  $\text{PF}_6^-$  exibe maior estabilidade e, portanto, deve exibir menor afinidade pelo cátion.

Figura 37- Cargas Parciais (A) e Mapa de Potencial Eletrostático (B) para o sistema  $[C_1mim][MeSO_4]$  a B3LYP/6-311+G\*\*. Escala -0,010 a 0,080, isovalor: 0,0004.



Fonte: do autor.

Figura 38-Cargas Parciais (A) e Mapa de Potencial Eletrostático (B) para o sistema  $[C_1mim][PF_6]$  a B3LYP/6-311+G\*\*. Escala: -0,075 a 0,070, isovalor: 0,0004.



Fonte: do autor.

Após a interação, as espécies interagentes mostram acúmulo de carga. Como exemplo, os átomos de flúor do ânion  $PF_6^-$  apresentam-se menos eletronegativos (carga parcial máxima de  $-0,319e$ ), comparados aos átomos de oxigênio de  $MeSO_4^-$  envolvidos na interação (cargas parciais de  $-0,457e$  e  $-0,393e$ ), o que resulta da maior densidade de carga na interação  $C_1mim-MeSO_4$ . De fato, a interação  $[C_1mim][MeSO_4]$  é mais acentuada, com  $\Delta E_{CP}$  de  $-368,11$  kJ/mol e  $d_{min}=1,941$  Å, distância entre o hidrogênio de

carga  $0,198e$  e O de carga  $-0,393e$ . Para  $[C_1mim][PF_6]$ ,  $\Delta E_{CP}$  de  $-332,70$  kJ/mol e  $d_{min}$ , de  $2,140$  Å entre o átomo de flúor de carga  $-0,319e$  e o hidrogênio de carga  $+0,237e$ . As cargas parciais e mapas de potencial eletrostático para os outros sistemas podem ser vistas no Apêndice E.

Os átomos de hidrogênio do cátion envolvidos na interação com o ânion também exibem discrepâncias em relação às cargas parciais (Figuras 37A e 38A). O hidrogênio quimicamente ligado ao C=N exibe carga parcial de  $+0,192e$  para o cátion  $C_1mim^+$  isolado,  $+0,190e$  em  $[C_1mim][MeSO_4]$  e  $+0,237e$  em  $[C_1mim][PF_6]$ . No entanto, os dois átomos de hidrogênio interagentes dos grupamentos metila apresentam maior carga parcial em  $[C_1mim][MeSO_4]$ , com valores de  $+0,273e$  e  $+0,259e$ , enquanto as cargas dos mesmos átomos em  $[C_1mim][PF_6]$  são de  $+0,229e$  e  $+0,226e$ . No cátion isolado, estes átomos atingem  $+0,175e$ .

Na formação do par iônico, o centro de carga positiva dos ânions P e S tem sua carga diminuída de  $0,611e$  e  $0,500e$  para  $0,539e$  e  $0,324e$ , respectivamente. Por outro lado, o átomo de carbono ligado aos nitrogênios tem sua carga aumentada de  $-0,1077e$ , no estado isolado, para  $-0,263e$  e  $-0,028e$ , valores respectivos para  $[C_1mim][PF_6]$  e  $[C_1mim][MeSO_4]$ . Este efeito ocorre para os demais carbonos do anel e é resultante da redistribuição de carga ocorrida após a transferência de carga entre íons. A carga resultante do ânion  $[PF_6]^-$ , após a formação do par iônico, é de  $-0,84141e$ , o que resulta numa transferência de  $0,15859e$  para o cátion  $C_1mim^+$ , cuja carga positiva é diminuída em mesma magnitude. Para o ânion  $MeSO_4^-$ , a carga final é de  $-0,84361e$ , com transferência de  $0,15639e$ .

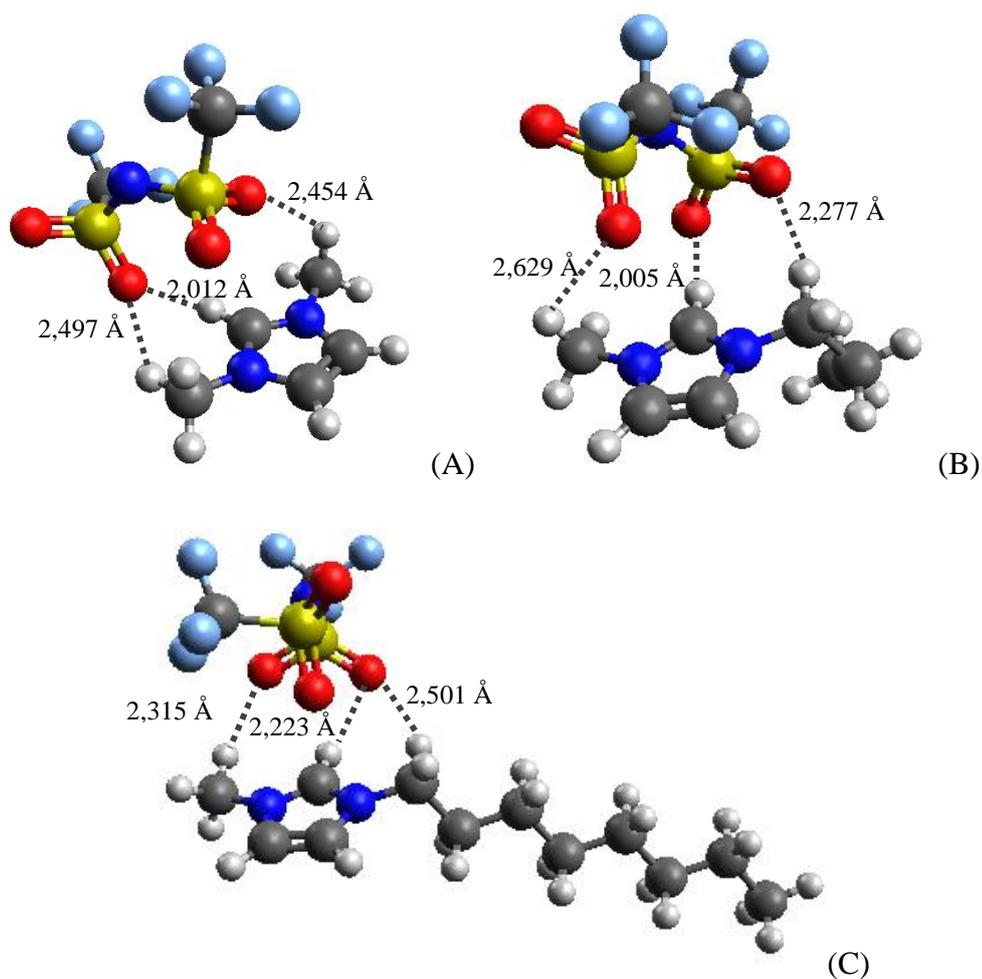
Conforme descrito nas seções 6.1.1 e 6.1.2, a afinidade ânion-gás está correlacionada de forma inversamente proporcional com a solubilidade e é mais acentuada que aquela observada para cátion-gás ( $[C_4mim]^+-CO_2=-14,62$ ;  $[C_4mim]^+-H_2S=-18,82$ ;  $[Tf_2N]^-CO_2=-15,79$ ;  $[PF_6]^-CO_2=-14,87$ ;  $[BF_4]^-CO_2=-21,55$ ;  $[Tf_2N]^-H_2S=-25,63$ ;  $[PF_6]^-H_2S=-27,29$ ;  $[BF_4]^-H_2S:-34,91$ ) kJ/mol. Contudo, a força de interação entre os pares iônicos obtidos para a série com  $C_1mim$ -ânion mostra a ordem  $[C_1mim][Tf_2N]<[C_1mim][PF_6]<[C_1mim][BF_4]$ , com energia de ligação de magnitude acima de  $-300$  kJ/mol. A alta solubilidade de  $CO_2$  em  $[C_4mim][Tf_2N]$  frente aos LI  $[C_4mim][PF_6]$  e  $[C_4mim][BF_4]$  mostra-se então relacionada ao enfraquecimento da interação eletrostática, devido à maior distribuição de carga apresentada por  $[Tf_2N]^-$ , ânion mais volumoso.<sup>41</sup> A  $25^\circ C$ , a constante de Henry varia de  $59,0$  bar para  $[C_4mim][BF_4]$ ,  $53,3$  bar para  $[C_4mim][PF_6]$  e  $33,0$  bar, para  $[C_4mim][Tf_2N]$ .<sup>58,65</sup> Esta

relação foi determinada por Fernandes e colaboradores (2011)<sup>14</sup> e sugere que, para este caso, a componente entrópica é mais significativa na solubilidade de gases. Este efeito é descrito adiante.

#### 6.4.2 Série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

A série  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , considerando  $C_n\text{mim}$  no intervalo de  $C_1\text{mim}^+$  a  $C_8\text{mim}^+$  com exceção de  $C_5\text{mim}^+$ , foi estudada seguindo as metodologias B3LYP e M06-2X. Neste caso, optou-se por utilizar o último método para avaliação dos efeitos de dispersão em cadeias alquila extensas.<sup>109</sup> Algumas estruturas otimizadas por B3LYP podem ser conferidas na figura abaixo, mas outras otimizações encontram-se no Apêndice E.

Figura 39- Estruturas otimizadas dos sistemas  $[C_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (A),  $[C_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (B) e  $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (C) em nível de cálculo B3LYP/6-311+G\*\*.



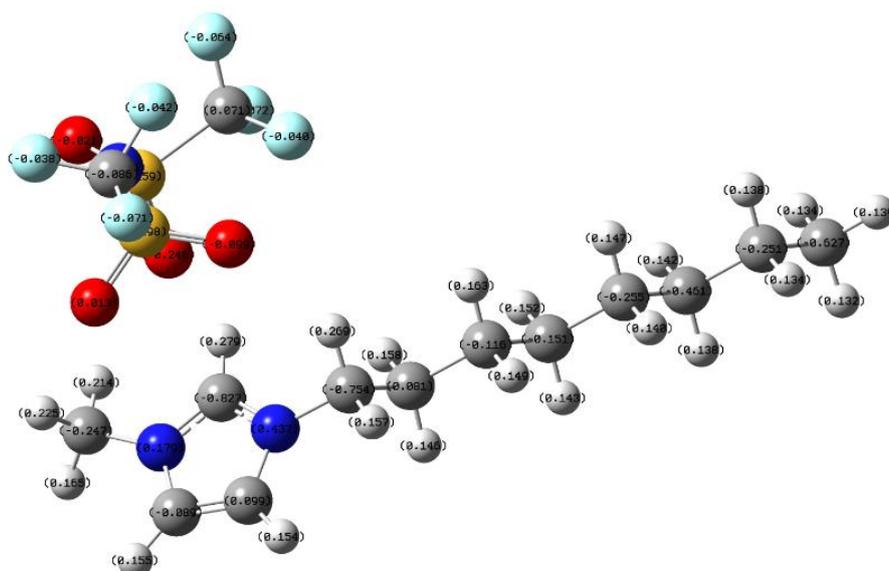
Fonte: do autor.

Como observado na Figura 39, as principais interações ocorrem entre oxigênios do ânion  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  e ao menos três hidrogênios do cátion, os quais incluem o hidrogênio da metila, do  $\text{C}=\text{N}$  do anel e do grupo  $-\text{CH}_2$  da cadeia. A menor distância intermolecular cátion- $\text{H}\cdots\text{O}$  pode ser observada no sítio de interação com o hidrogênio ligado ao  $\text{C}=\text{N}$ , o que indica que esta é a interação mais forte do par iônico. A carga parcial deste hidrogênio atinge  $+0,279e$  em  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Figura 40), sendo o menor valor encontrado para  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , de  $+0,238e$  (Ver Apêndice E).

Por outro lado, o carbono mais afastado do anel de imidazólio apresenta carga parcial negativa que atinge  $-0,627e$  em  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Para  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , esta carga é de  $-0,399e$  e para  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , de  $-0,534e$ . As cargas parciais para os cátions isolados correspondem a  $-0,602e$ ,  $-0,474e$  e  $-0,562e$ . Este fato ilustra a polarização de carga no fim da cadeia, a qual mostra tendência em diminuir com a interação.

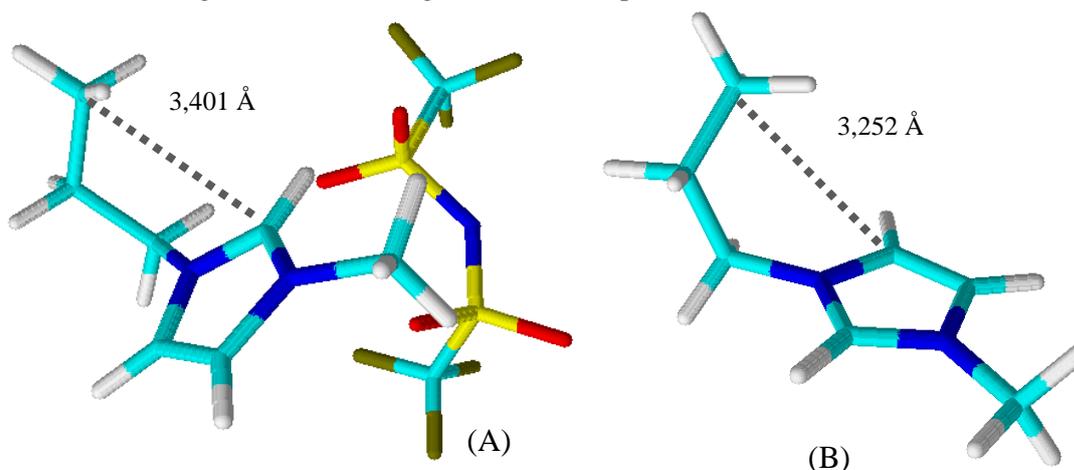
A Figura 41 destaca a mudança de conformação do grupamento metila após o pareamento cátion-ânion, mostrando uma ligeira curvatura deste grupamento em direção ao íon negativamente carregado. Em geral, a cadeia lateral do imidazólio isolado tende a curvar-se em direção ao anel, visto que este concentra a maior parte da carga positiva do íon, enquanto a carga negativa é distribuída na cadeia e encontra-se ligeiramente elevada ao fim desta (Ver os mapas de potencial eletrostático da série de imidazólio no Apêndice B). No entanto, após o pareamento, pouca alteração pode ser vista nesta curvatura, com exceção de  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .

Figura 40- Cargas Parciais para o sistema  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .



Fonte: do autor.

Figura 41- Geometrias otimizadas para  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (A) e  $[\text{C}_3\text{mim}]^+$  (B), obtidas a nível B3LYP/6-311+G\*\*. No modelo de bastão, a coloração azul-clara, azul-escuro, branca, amarela, vermelha e verde representam átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, oxigênio e flúor, respectivamente.



Fonte: do autor.

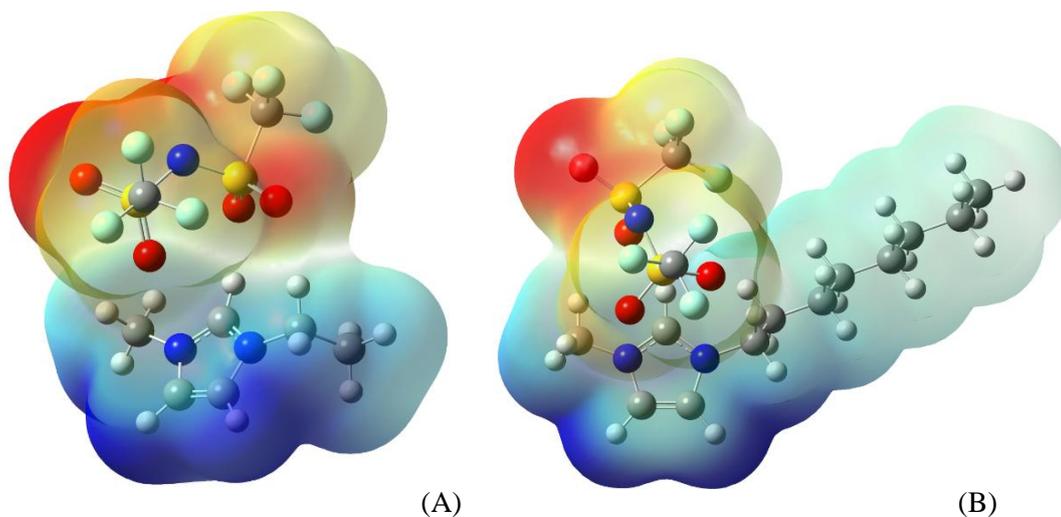
Com o aumento da cadeia alquila, o volume do íon cresce e a carga torna-se mais distribuída, como é possível observar nos mapas de potencial eletrostático  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  e  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Figura 42). Deste modo, é esperado que o sistema seja mais estável e a interação com o ânion ocorra de forma menos acentuada. Os dados de energia de ligação permitem corroborar esta afirmação e estão descritos na Tabela 15. Foram testados os métodos M06-2X e B3LYP.

Tabela 15-Dados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas cátion- $\text{Tf}_2\text{N}$ . Métodos: B3LYP e M06-2X. Conjunto de funções de base: 6-311+G(d,p).

Sistema	$E_0 + \text{ZPE}$ hartrees	$\Delta E_{\text{AB}}$ kJ/mol	$\Delta E_{\text{CP}}$ kJ/mol	$d_{\text{min}}(\text{Å})$	Método
$[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2132,847952	-337,81	-327,21	2,012	B3LYP
		-364,79	-365,40	2,104	M06-2X
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2172,14660	-331,73	-321,14	1,991	B3LYP
		-358,36	-360,87	2,413	M06-2X
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2211,44265	-331,03	-318,49	2,005	B3LYP
		-364,59	-363,18	2,128	M06-2X
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2250,73920	-330,95	-317,77	2,002	B3LYP
		-367,41	-365,85	2,272	M06-2X
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2329,33242	-329,29	-317,81	1,929	B3LYP
		-358,11	-360,27	2,071	M06-2X
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-2407,92307	-333,65	-313,41	2,223	B3LYP
		-349,72	-351,89	2,071	M06-2X

Fonte: do autor.

Figura 42- Mapas de Potencial Eletrostático dos sistemas  $[C_2mim][Tf_2N]$  (A) e  $[C_8mim][Tf_2N]$  (B) a B3LYP+G\*\*. Escala: -0,050 a 0,050, isovalor: 0,0004.

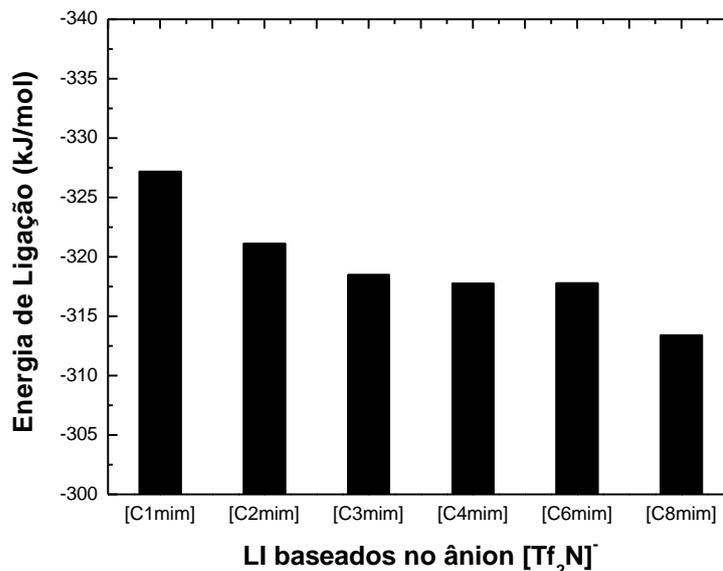


Fonte: do autor.

Para a série  $C_nmim-Tf_2N$  e método B3LYP, a energia de ligação determinada para o sistema  $[C_1mim][Tf_2N]$  é de -327,21 kJ/mol, com  $d_{min}$  de 2,012 Å. Para  $[C_8mim][Tf_2N]$ , a energia de ligação é de -313,41 kJ/mol e  $d_{min}$  de 2,223 Å. A faixa de desvio da energia de ligação é de 13,87 kJ/mol, enquanto para os sistemas  $C_1mim$ -ânion, esta faixa é de 41,35 kJ/mol. A visualização gráfica destes resultados está na Figura 43, enquanto as distâncias mínimas encontram-se no Apêndice E. Considerando o método B3LYP, pode ser observado o declínio da afinidade entre cátion e ânion, conforme a cadeia alquila avança no sentido  $C_1mim^+ \rightarrow C_8mim^+$ . Este resultado foi observado anteriormente, sem a presença do ânion.

A análise da transferência de carga mostra que há um aumento ao longo da série, com exceção de  $[C_4mim][Tf_2N]$ . A sequência obtida a nível B3LYP/6-311+G\*\* é de  $0,169826e$ ,  $0,19352e$ ,  $0,12228e$ ,  $0,201085e$  e  $0,20673e$  para a série  $C_1mim^+ \rightarrow C_8mim^+$ . Neste ponto, salienta-se que o aumento da cadeia provoca maior distribuição da carga transferida e deve compensar a elevação desta transferência, já que a interação cátion-ânion torna-se menor. Portanto, a região da interação deve exibir menor densidade de carga.

Figura 43- Relação entre Energia de Ligação e a variação do cátion nos sistemas cátion-Tf<sub>2</sub>N. Nível de cálculo: B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

No entanto, não foi observado o mesmo comportamento com o funcional M06-2X. Primeiramente, devido aos efeitos de dispersão considerados neste funcional, as energias de ligação calculadas mostraram-se mais negativas com relação ao B3LYP. Na série, é possível notar que ocorre decréscimo da afinidade de [C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (-365,40 kJ/mol) a [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (-360,87 kJ/mol), contudo existe um aumento em [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N](-363,18 kJ/mol) e [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (-365,85 kJ/mol). Em seguida, a partir de [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], o comportamento é o mesmo observado para os cálculos B3LYP, quando há diminuição progressiva da afinidade entre cátion-ânion devido ao efeitos de dispersão mostrarem-se mais significativos. A energia de ligação para [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] é de -360,27 kJ/mol e para [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], -351,89 kJ/mol.

O efeito observado com a metodologia B3LYP tem sido associado à solubilidade de gases em LI. Gonzalez-Miquel e colaboradores (2014)<sup>76</sup> realizaram medições de solubilidade e coeficientes de difusão para CO<sub>2</sub> em [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] e [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], em T=298,15 K, 308,15K e 323,15K a 20 bar. Os pesquisadores verificaram que a solubilidade aumenta com a cadeia, seguindo a ordem [C<sub>10</sub>mim]<sup>+</sup>> [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>> [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>. Por outro lado, a difusividade diminui no mesmo sentido, com o aumento da temperatura e pressão. Para [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], o coeficiente de difusão é de 6.24x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s, enquanto para [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] este coeficiente chega a 4.06x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s. A explicação para tal comportamento é a ocorrência do enfraquecimento da interação

cation-ânion, o que provoca um aumento de volumes livres no LI e consequente aumento do espaço para acomodação de gases. Esta disponibilidade de volumes livres é associada à elevada solubilidade de H<sub>2</sub>S em [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] comparado a [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>].<sup>43</sup> A 333,15 K, a constante de Henry é de 24,5 bar and 37,4 bar, respectivamente. Neste sentido, Costa e colaboradores<sup>82</sup> observaram através de simulações de Dinâmica Molecular em [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] que o volume livre não tem um papel importante na capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> no LI, devido ao aumento do volume fracional livre e do volume livre em relação à concentração.

Portanto, o método M-062X mostra-se mais adequado para descrição da energética dos pares iônicos a partir de [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], quando os efeitos dispersivos tornam-se mais evidentes e o comportamento concorda com aquele verificado para B3LYP ao longo da série.

### 6.4.3 Pares Iônicos com cátions funcionalizados

Os resultados referentes aos pares iônicos de cátions funcionalizados com grupamento éter estão descritos na Tabela 16. O par [C<sub>1</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N] pode ser comparado a [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], sendo o oxigênio ligado ao anel de imidazólio através de um grupamento -CH<sub>2</sub> (Figura 44). O sistema [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] apresenta  $\Delta E_{CP}$  de -318,49 kJ/mol, enquanto o sistema funcionalizado [C<sub>1</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N] mostra maior afinidade, com  $\Delta E_{CP}$  de -331,44 kJ/mol. Este sistema apresentou a maior energia de ligação dentre os LI funcionalizados. Analogamente, o par iônico [C<sub>1</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N] pode ser comparado a [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], apresentando  $\Delta E_{CP}$  de -323,77 kJ/mol e -317,77 kJ/mol, respectivamente, calculados com B3LYP.

Tabela 16-Dados obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas com cátions imidazólio funcionalizados com grupamento éter.

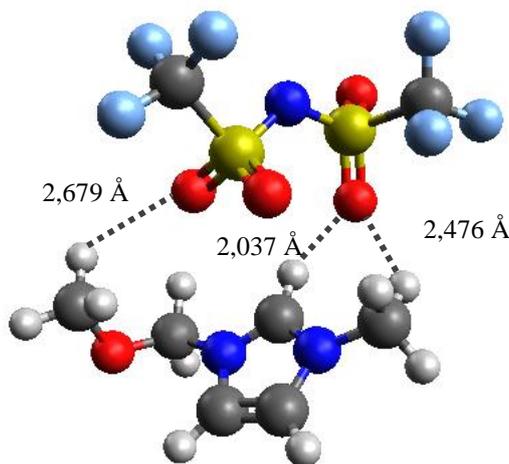
(Continua)

Sistema	$E_0+ZPE$ (hartrees)	$\Delta E_{AB}$ kJ/mol	$\Delta E_{CP}$ kJ/mol	$d_{\min}(\text{Å})$	Método
[C <sub>1</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]	-2247,36815	-342,39	-331,44	2,037	B3LYP
	-	-376,19	-376,31	2,135	M06-2X
[C <sub>1</sub> OC <sub>3</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]	-2440,48173	-333,75	-329,07	2,049	B3LYP

					(Conclusão)
	-	-379,90	-376,86	2,233	M06-2X
<b>[C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	-2401,18265	-336,44	-325,60	2,005	B3LYP
	-	-368,46	-386,50	2,412	M06-2X
<b>[C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	-2440,47498	-333,44	-326,07	1,989	B3LYP
	-	-369,75	-380,32	2,310	M06-2X
<b>[C<sub>1</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	-2286,66099	-333,19	-323,77	1,953	B3LYP
	-	-365,90	-364,11	2,393	M06-2X

Fonte: do autor.

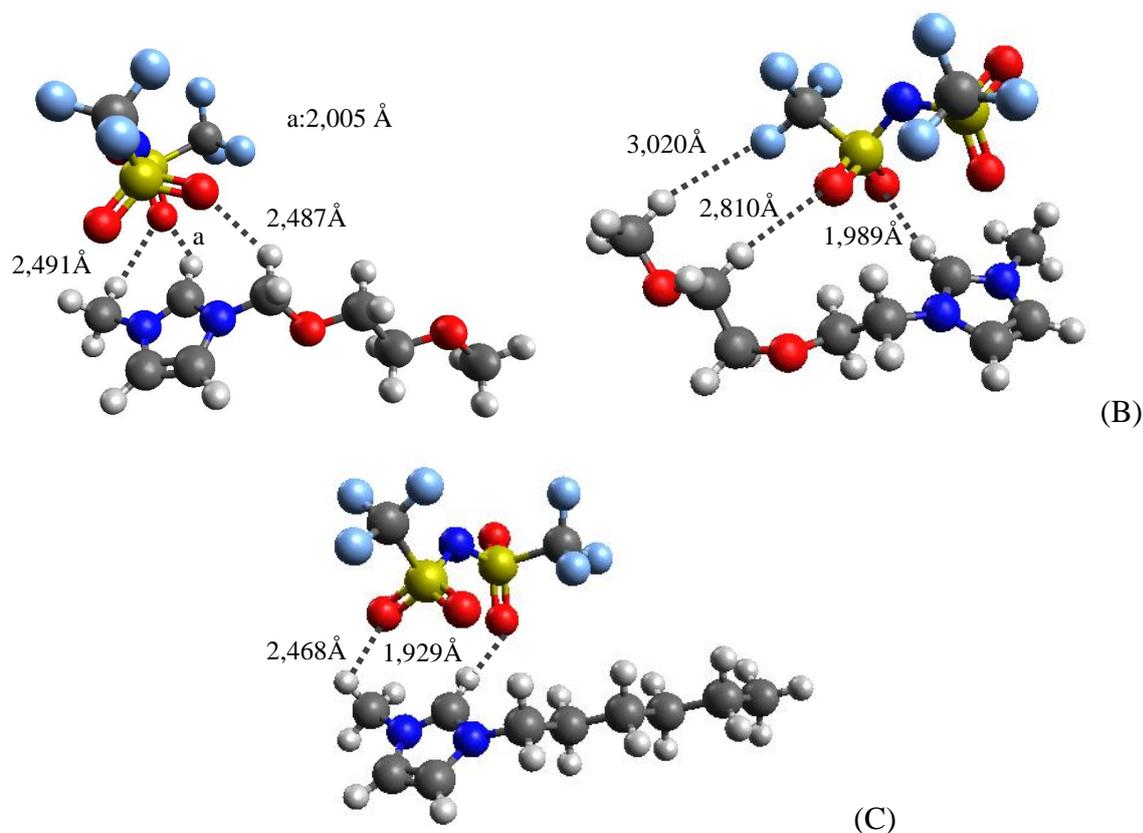
Figura 44- Geometria otimizada do sistema [C<sub>1</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N]. Método: B3LYP, função de base: 6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

Comparados ao [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], os pares iônicos [C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>Odmim][Tf<sub>2</sub>N] e [C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N] apresentaram afinidade ligeiramente mais elevada, de -325,60 e -326,07, respectivamente, para o método B3LYP e -386,50 kJ/mol e -380,32 kJ/mol, utilizando o método M06-2X. Para [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N],  $\Delta E_{CP}$  é de -363,18 (M06-2X) e -317,81 kJ/mol (B3LYP). As geometrias otimizadas com o método B3LYP estão descritas na Figura 45.

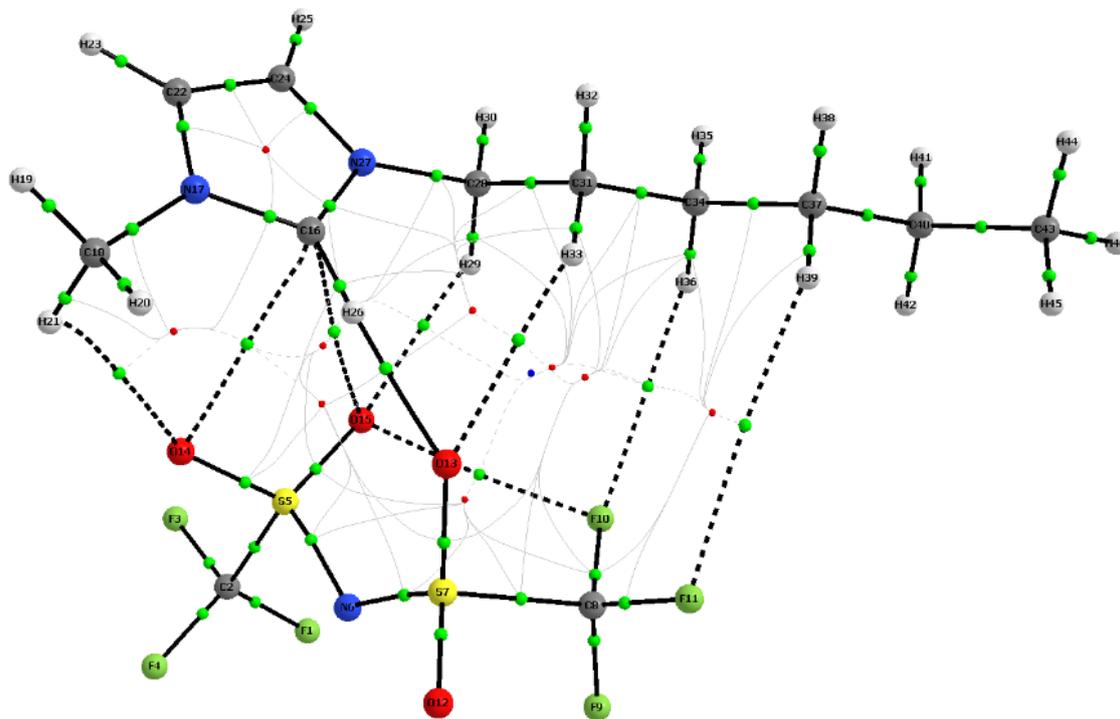
Figura 45- Geometrias otimizadas dos sistemas  $[C_1C_2Odmim][Tf_2N]$  (A),  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$  (B) e  $[C_6mim][Tf_2N]$  (C). Método: B3LYP, função de base: 6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

As Figuras 45 A, B e C sugerem que  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$  e  $[C_6mim][Tf_2N]$  possuem mais sítios de interação que o par iônico  $[C_1C_2Odmim][Tf_2N]$ . Os sítios de interação para os sistemas  $[C_6mim][Tf_2N]$  e  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$  são mostrados nas topologias obtidas por QTAIM expressas nas Figuras 46 e 47, respectivamente. Os dados de densidade eletrônica e laplaciano da densidade  $\nabla^2 \rho$  sobre os pontos críticos encontram-se expressos no Apêndice E. Os dados positivos de  $\nabla^2 \rho$  indicam interações fracas. A inclusão de dois átomos de oxigênio em  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$  causou uma leve curvatura da cadeia, o que acabou por favorecer interações de hidrogênio distantes com átomos de  $Tf_2N^-$ , como H27-O33 ( $\rho=0,004784$  ua) e H30-F36 ( $\rho=0,002075$  ua). Em  $[C_6mim][Tf_2N]$ , não há interação com os dois grupamentos  $-CH_2$  mais distantes da cadeia, sendo a intensidade da densidade eletrônica em H36-F10 de 0,002434 ua e em F11-H39, de 0,000471 ua, as quais são ligeiramente mais fracas. Para este par iônico foram ainda observados 8 PCA e 1 PCG, enquanto para aquele, 6 PCA foram relacionados às interações intermoleculares.

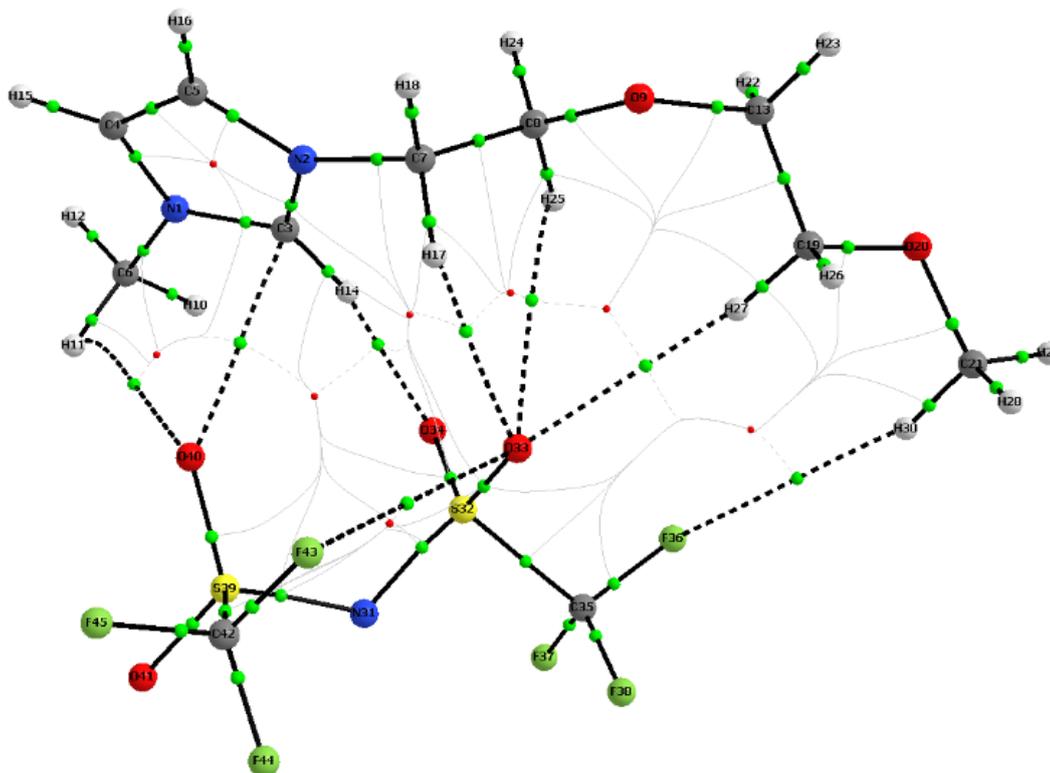
Figura 46- Topologia obtida por QTAIM para o sistema  $[C_6mim][Tf_2N]$  em nível de cálculo B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

O sítio de interação (metila)  $H \cdots O$ , incluindo os pontos críticos H21-O14 e O40-H11, mostra-se mais forte em  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$ , com  $\rho=0,011986$  ua e de  $0,009034$  ua, para  $[C_6mim][Tf_2N]$ . Neste último sistema, observam-se duas interações  $C \cdots O$  (C16-O14; C16-O15), com  $\rho=0,008411$  ua e  $0,005420$  ua, respectivamente. Para  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$ , há somente uma interação  $C \cdots O$  (C3-O40), com  $\rho=0,011986$  ua. Foram identificadas interações cátion- $H \cdots O$  com características de interações de hidrogênio, para cada sistema: H26-O13 em  $[C_6mim][Tf_2N]$ , apresenta  $\rho=0,025133$  ua e H14-O34, em  $[C_1C_2Oemim][Tf_2N]$ , de intensidade  $0,025133$  ua. As interações O14-H21, H26-O13, O15-H29, F10-H36 ( $C_6mim-Tf_2N$ ) e O40-H11, O34-H14, O33-H17, O33-H25, O33-H27 e F36-H30 ( $C_1C_2Oemim-Tf_2N$ ) também correspondem a interações de hidrogênio. Os valores de  $\rho$  sobre estes PCL constam no Apêndice E.

Figura 47-Topologia obtida por QTAIM para o sistema  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  em nível de cálculo B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

Na Tabela 17 estão descritas as cargas parciais para o ânion  $Tf_2N^-$  em sua forma isolada e em interação com os cátions  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  e  $[C_6mim][Tf_2N]$ , calculadas em nível B3LYP/6-311+G\*\*. A visualização das cargas parciais para os pares iônicos é dada nas Figuras 48 A e B.

Tabela 17-Cargas parciais localizadas sobre as configurações de equilíbrio dos núcleos dos átomos no ânion  $[Tf_2N]^-$  isolado e presente nos pares iônicos  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  e  $[C_6mim][Tf_2N]$ .

(Continua)

Átomos do ânion $Tf_2N^-$	Ânion Isolado ( $e$ )	Par isolado ( $e$ ) $[C_1OC_2Oemim]^+$	Par isolado ( $e$ ) $[C_6mim]^+$
C1	0,05461	-0,11286	-0,04305
S2	0,41554	0,06707	0,30766
N3	-0,84390	-0,56718	-0,57779
S4	0,41570	0,22199	0,19589
C5	0,05450	0,15194	-0,04189
O6	-0,14087	-0,02995	0,01403
O7	-0,14087	-0,07459	-0,26488
O8	-0,14088	-0,15267	-0,04379
O9	-0,14088	-0,01869	-0,08127
F10	-0,11078	-0,05518	-0,05026
F11	-0,07789	-0,03455	-0,07198



formação do par iônico  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$ , ocorre uma transferência de carga de  $0,19542e$ , em que o ânion atinge  $-0,80458e$  e o cátion,  $+0,80458e$ . Portanto, a perda de carga negativa se dá numa extensão de 19,54%. No caso de  $[C_6mim][Tf_2N]$ , a transferência de carga é ligeiramente maior, de  $0,20108e$ . O ânion  $[Tf_2N]$ , neste caso, atinge a carga de  $-0,79892e$  e o cátion  $[C_6mim]^+$ , de  $+0,79892e$ .

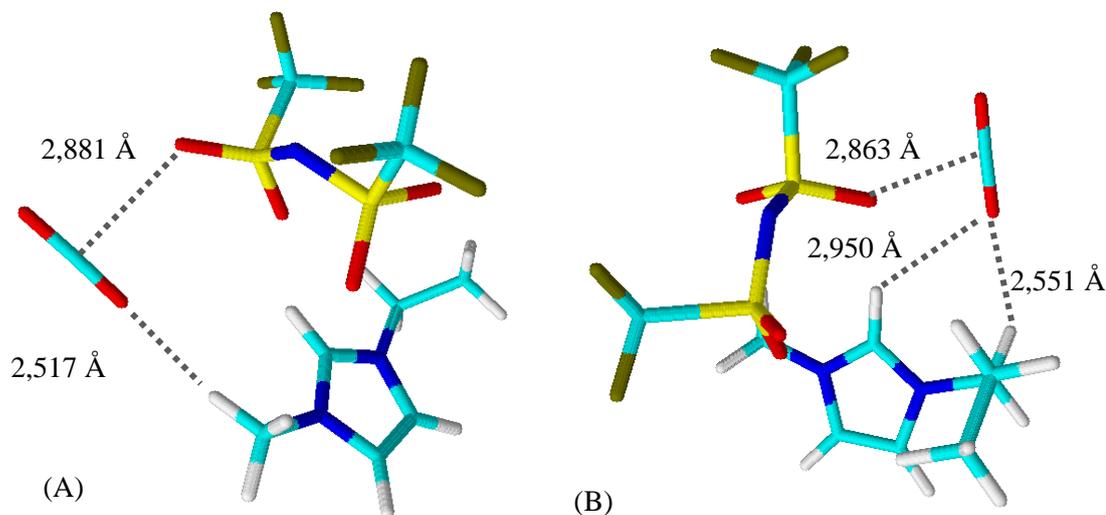
A carga parcial do átomo de carbono ligado ao N do anel para o cátion  $C_6mim^+$  é de  $0,006e$ , praticamente neutro, sendo a carga do hidrogênio de  $0,181e$  (Apêndice E). Ao interagir com  $Tf_2N^-$ , a carga do carbono atinge  $-0,848e$ , resultado da transferência de carga, enquanto o hidrogênio torna-se mais positivo ( $0,296e$ ). Neste sítio, a interação mostra-se mais fraca no sistema  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$ , com carga de  $-0,673e$  e  $0,236e$  para carbono e hidrogênio, respectivamente. No entanto, o segundo carbono apresenta-se mais eletronegativo em  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  (carga de  $-0,239e$ , contra a carga positiva de  $0,166e$  em  $C_6mim^+$ ). A carga dos hidrogênios diminui com a distância do anel de imidazólio, para os dois casos, de  $0,277e$  (HC ligado ao N do anel) para  $0,139e$  (hidrogênio da cadeia n-hexila), para  $[C_6mim][Tf_2N]$ . Ainda é possível notar que o último carbono da cadeia apresenta carga parcial de  $-0,627e$  e  $-0,230e$  para  $[C_6mim][Tf_2N]$  e  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$ , respectivamente. Por outro lado, o antepenúltimo átomo da cadeia tem carga parcial de  $-0,160e$  em  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  e  $-0,230e$  em  $[C_6mim][Tf_2N]$ .

## 6.5 PARES IÔNICOS-GASES

### 6.5.1 Interações Par Iônico-Gás

Na última etapa deste trabalho o gás foi alocado próximo ao par iônico e suas interações foram verificadas. Cerca de quatro configurações foram consideradas para cada sistema par iônico-gás. Para  $[C_1mim][Tf_2N]$  foram testadas duas posições em que o gás interage com apenas um íon, as quais mostraram-se desfavoráveis energeticamente. Para os demais sistemas, foram então avaliados quatro configurações com a localização do gás próxima ao cátion e ao ânion. A partir de  $[C_3mim][Tf_2N]$  os pares iônicos foram congelados, a fim de melhorar o custo computacional. Dois sistemas otimizados são mostrados na Figura 49. Os demais estão dispostos no Apêndice F.

Figura 49-Estruturas otimizadas dos sistemas  $[C_2mim][Tf_2N]$  (A) e  $[C_3mim][Tf_2N]$  (B) a nível B3LYP/6-311+G\*\*.



Fonte: do autor.

O sistema  $[C_4mim][Tf_2N]$  apresentou configuração próxima à mostrada na Figura 49 A. Ambos os sistemas exibiram curvatura elevada da cadeia alquila, o que alterou ligeiramente a conformação de  $Tf_2N$  e o sítio de interação com o gás. Os demais pares iônicos possuem configurações similares à da Figura 49 B. A distância de interação do dipolo positivo do gás, carbono, em relação ao ânion é mais elevada em  $[C_2mim][Tf_2N]$ , com 2,881 Å, em relação a  $[C_3mim][Tf_2N]$ .

Os resultados obtidos através dos cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas  $[C_nmim][Tf_2N]$  na presença de  $CO_2$  estão descritos na Tabela 18, com metodologia B3LYP. Em parênteses, constam os resultados obtidos por M06-2X. As três últimas colunas expõem os parâmetros estruturais do gás  $CO_2$ , assim como foi feito para os sistemas cátion-gás e ânion-gás.  $\Delta E_{CP}$  representa a energia de ligação total do gás, considerando a interação cátion-ânion. A exclusão desta interação é dada na coluna  $\Delta E_{CP}$  Gás- Par Iônico. Esta representa a interação do gás com o par, já que a interação cátion-ânion não se altera com a presença do gás. Como citam Chen e colaboradores, a energia de ligação reflete a força da interação entre o LI e o gás, bem como a estabilização do gás através de interações. Os valores negativos de energia de ligação obtidos indicam que os sistemas tendem a ser estáveis com a absorção de gases.<sup>42</sup>

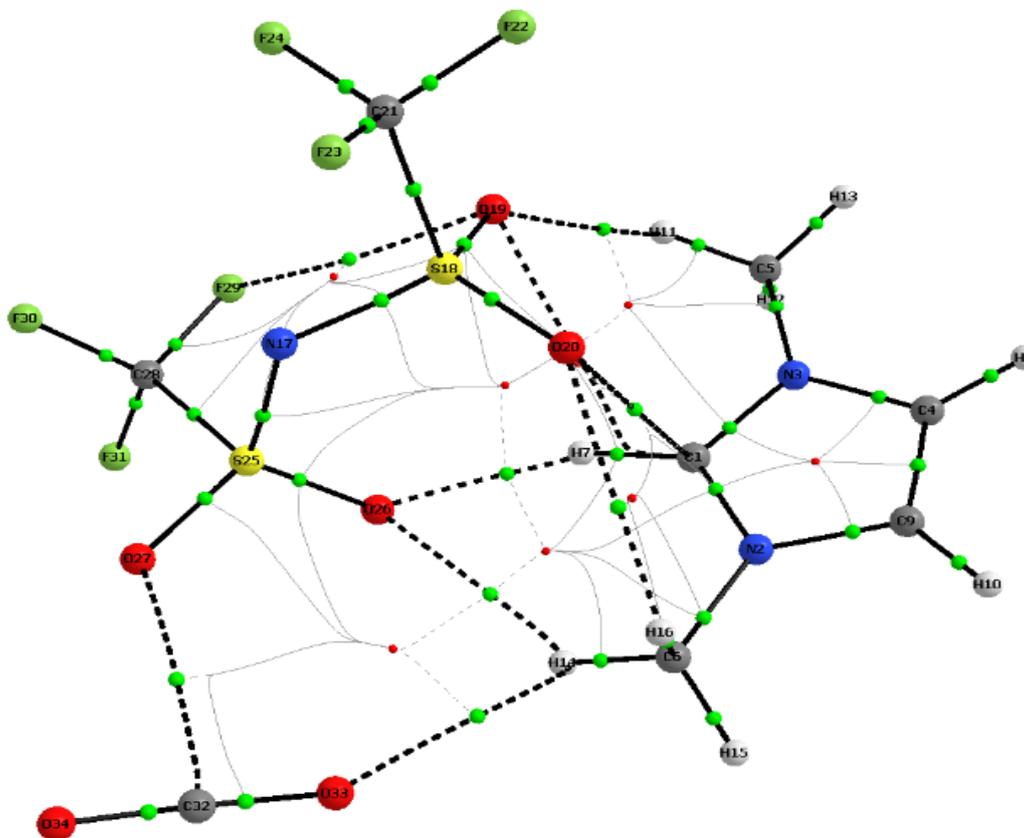
Tabela 18-Dados obtidos por cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  na presença de  $\text{CO}_2$ , método B3LYP. Os dados em parênteses correspondem aos valores obtidos por M06-2X.

Sistema	$E_0+\text{ZPE}$ (hartrees)	$\Delta E_{\text{CP}}$ kJ/mol Total	$\Delta E_{\text{CP}}$ kJ/mol Gás-Par Iônico	$d_1$ Å	$d_2$ Å	Ângulo OCO(°)
$[\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2321,487310	-337,51 (-394,90)	-10,30 (-29,50)	1,158	1,164	177,6
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2360,786795	-331,78	-10,64	1,157	1,165	177,3
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2400,082077	-342,70 (-388,27)	-24,21 (-25,09)	1,157	1,165	177,8
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2439,378829	-343,25 (-386,48)	25,48 (-20,63)	1,157	1,165	177,8
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2517,971977	-328,45 (-328,53)	-10,64 (-25,27)	1,158	1,164	177,4
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$	-2596,562870	-326,06	-12,65	1,158	1,164	177,3

Fonte: do autor.

O primeiro ponto a ser analisado corresponde aos dados estruturais do gás  $\text{CO}_2$ , expresso nas três últimas colunas. Os comprimentos de ligação destoam do valor apresentado pela ligação C-O no gás  $\text{CO}_2$  isolado, de 1,161 Å. Como exemplo, para  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $d_1=1,158$  Å e  $d_2=1,164$  Å. Tal diferença na variação das distâncias interatômicas foi observada para os sistemas cátion-gás, com  $d_1=1,153$  Å e  $d_2$ , de cerca de 1,169 Å, para todos os sistemas. Por outro lado, o ângulo OCO apresenta-se com desvio em relação à linearidade, como observado para os sistemas ânion- $\text{CO}_2$ . Para  $\text{Tf}_2\text{N}^- \text{-CO}_2$ , OCO é de 175,8°. Como comparativo, OCO= 180,0° para  $\text{C}_1\text{mim}^+ \text{-CO}_2$ , e  $d_1=d_2=1,161$  Å, para  $\text{Tf}_2\text{N}^- \text{-CO}_2$ . Este fato indica que o gás interage com o cátion e o ânion, o que é confirmado por cálculos de QTAIM (Figura 50). A interação do gás com o ânion C32-O27 tem intensidade de  $\rho=0,008322$  ua, enquanto para a interação do cátion com o gás, O33-H14,  $\rho=0,003930$  ua e corresponde à interação de hidrogênio. A intensidade da densidade eletrônica sobre o PCL C32-O37 mostra-se mais elevada em comparação com O33-H14, indicando que a interação mais forte ocorre entre o ânion e o gás.

Figura 50- Topologia obtida por QTAIM para  $[C_1mim][Tf_2N]CO_2$  a nível B3LYP/6-311+G\*\*. Em evidência, as interações  $CO_2$ -ânion e  $CO_2$ -cátion.



Fonte: do autor.

A Figura 51 e a Tabela 19 retratam as cargas parciais para o sistema  $[C_2mim][Tf_2N]CO_2$ . A Tabela 19 também descreve as cargas parciais para os íons em ausência do gás. O átomo de oxigênio exibe carga de  $-0,232e$ , ligeiramente mais elevada em relação ao gás isolado (de  $-0,186e$ ), enquanto o hidrogênio, de  $0,209e$ . Por outro lado, na interação (ânion)  $O \cdots C$  (gás), o carbono apresenta carga de  $0,491e$ , para  $CO_2$  isolado é de  $0,37e$ , enquanto o oxigênio possui carga parcial de  $-0,040e$ . Para o ânion  $Tf_2N^-$  isolado, a carga é ligeiramente mais elevada, de  $-0,147e$ . No par iônico isolado, a transferência de carga é de  $0,170e$ , em que a carga do ânion é de  $-0,830e$  e, conseqüentemente, a do cátion é de  $+0,830e$ . Com a presença do gás, a transferência de carga total diminui para  $0,144e$ . Neste caso, a carga do cátion aumenta em  $0,023e$  e chega a  $0,855e$ , enquanto o ânion atinge  $-0,915e$ . Por conseguinte, o gás apresenta-se ligeiramente positivo, com carga de  $+0,058e$ , após a interação.

Figura 51- Cargas parciais calculadas para o sistema  $[C_2mim][Tf_2N]CO_2$  a nível B3LYP/6-311+G\*\*.

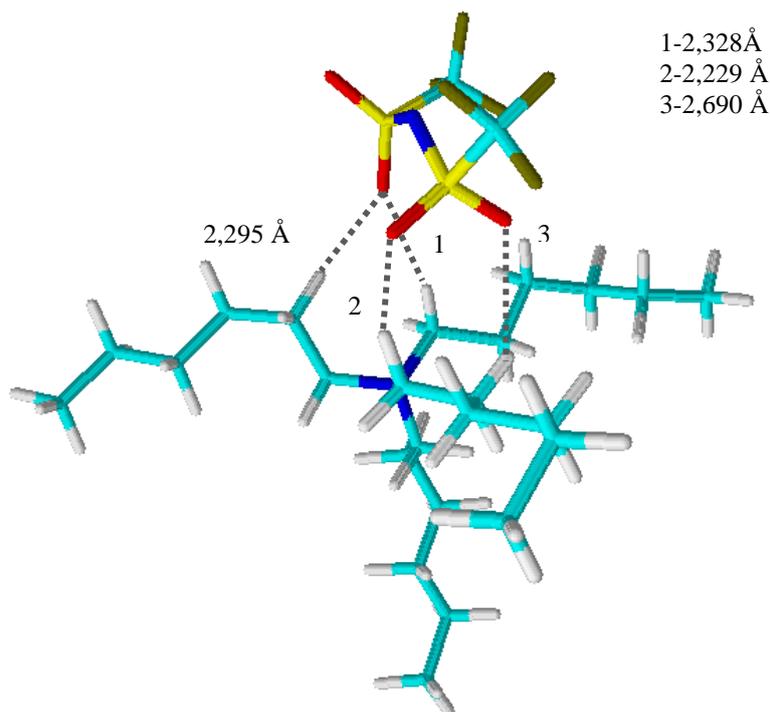


tendência interessante, considerando a metodologia B3LYP. A interação gás- par tende a aumentar com a cadeia, exceto para  $[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , com  $-10,64$  kJ/mol, enquanto  $\Delta E_{\text{CP}}$  para  $[C_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  é de  $-10,30$  kJ/mol e  $-25,48$  kJ/mol, para  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Considerando a metodologia M06-2X, o comportamento é o oposto, com declínio até  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , mas aumento de  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  a  $[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , com  $\Delta E_{\text{CP}}$  de  $-20,63$  kJ/mol e  $-25,27$  kJ/mol. Este comportamento foi verificado para os pares iônicos sem a presença do gás e permite concluir que, a partir de  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , M06-2X concorda com o comportamento verificado para B3LYP em toda a variação da cadeia.

Neste sentido, é importante ressaltar o decréscimo da força de interação que ocorre entre o cátion  $[C_n\text{mim}]$  e o gás, com a variação da cadeia.  $\Delta E_{\text{CP}}$   $C_1\text{mim}^+-\text{CO}_2$ :  $-16,25$  kJ/mol e  $-13,84$  kJ/mol, para  $C_8\text{mim}^+-\text{CO}_2$ ; com leve aumento em  $C_6\text{mim}^+-\text{CO}_2$ , de  $-14,77$  kJ/mol em relação a  $C_4\text{mim}^+-\text{CO}_2$ . Estes fatos sugerem que o enfraquecimento da interação cátion-ânion torna o ânion mais disponível para a interação. Xu e colaboradores (2014)<sup>148</sup> apontam que tal enfraquecimento é uma forma de se melhorar a basicidade, principalmente quando os LI considerados possuem o mesmo ânion, por exemplo,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ . Considerando que interações do tipo ácido-base são mais fracas que as ligações covalentes, a interação eletrostática exerce o papel mais importante nas interações intermoleculares ácido-base.

Em acordo com as considerações acima descritas, foi realizado o *design* de uma nova estrutura: a escolha envolveu um cátion com baixa acidez e ânion com basicidade intermediária, resultando no par iônico  $[\text{THA}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . A estrutura otimizada encontra-se na Figura 53, e, como esperado, mostra uma interação fraca entre cátion-ânion, com a Energia de  $-274,86$  kJ/mol. Os três oxigênios do ânion mostram interação com hidrogênios próximos ao centro de carga. Algumas distâncias de possíveis interações estão expressas na Figura 52. Para este par iônico, a transferência de carga, em termos absolutos, é de  $0,181e$ . Esta estrutura deve apresentar maior espaço de acomodação para gases, devido ao amplo volume do cátion, mas estudos de Dinâmica Molecular devem ser realizados para avaliação de outras propriedades em fase condensada, como viscosidade, coeficientes de difusão e a própria solubilidade.

Figura 52-Estrutura otimizada do par iônico [THA][Tf<sub>2</sub>N] a nível B3LYP/ 6-311 +G\*\*.



Fonte: do autor.

## 6.6 PERSPECTIVAS

### 6.6.1 Propriedades Termodinâmicas e Correlação com a Solubilidade

No subtópico 2.2.3 foi discutida a determinação da solubilidade de gases em LI, a qual é descrita pela constante de Henry (Equação 8), bem como os fatores que podem influenciar tal propriedade. A constante de Henry para LI pode ser relacionada à pressão do gás, devido à baixa pressão de vapor do LI, o que acaba por aproximar o comportamento ao ideal, considerando dados experimentais.<sup>53</sup> Considerando a relação da Energia de Gibbs com a solubilidade, soluções ideais apresentam-se completamente miscíveis quando  $\Delta_{\text{mist}}G < 0$ , em que a energia média das interações A-B na mistura é igual à energia média das interações A-A e B-B nos líquidos puros. Estruturalmente, a componente entálpica é expressa pelas interações, enquanto a componente entrópica, pelos volumes livres contidos na estrutura.<sup>80,149</sup>

As propriedades termodinâmicas para [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] foram determinadas por Jou e Mather (2007),<sup>71</sup> com constante de Henry de 14,30 bar, a 298,15K:  $\Delta G = 6,59$  kJ/mol,

$\Delta H = -16,3$  kJ/mol e  $\Delta S = -76,9$  J/mol.K. Neste caso,  $H_2S$  mostrou solubilidade três vezes maior que  $CO_2$ , a 303,15 K. <sup>71</sup> Considerando a maior entropia do gás em meio gasoso, ao ser introduzido em meio líquido, possui entropia diminuída, resultando no termo entrópico negativo  $\Delta S$ . Desta forma,  $\Delta_{mist}G$  mostra-se positivo e indica que a solubilidade ocorre numa faixa de composições. <sup>148</sup>

A maior disponibilidade de volumes livres na estrutura do LI para acomodação de gases tem sido reportada como explicação para a alta solubilidade de gases em LI com cadeias alquila extensas ou contendo ânions volumosos. <sup>70,79,80,82</sup> Abaixo são apresentados alguns estudos resumidos que mostram este fato. Para mais detalhes, consultar a Revisão de Literatura, seção 2.2.3. Vale ressaltar, no entanto, que o papel do volume fracional livre sobre a solubilidade de  $CO_2$  tem sido questionada, como apontado em recente estudo sobre o LI  $[C_2mim][Tf_2N]$ . <sup>82</sup>

-Haghighbakhsh e colaboradores (2013) <sup>79</sup> estabeleceram a seguinte ordem de solubilidade de  $CO_2$  em LI baseado no ânion triflato:  $[C_8mim][TFA] > [C_6mim][TFA] > [C_4mim][TFA] > [C_2mim][TFA]$ ;

-Ordem de solubilidade apresentada para a série  $C_nmim-Tf_2N$ :  $[C_2mim][Tf_2N] < [C_4mim][Tf_2N] < [C_6mim][Tf_2N] < [C_8mim][Tf_2N]$ . <sup>80</sup> Os autores mencionam que a densidade molar aumenta no mesmo sentido;

-Maior solubilidade apresentada por  $H_2S$   $[C_2mim][Tf_2N]$  frente ao  $[C_2mim][PF_6]$ , em trabalho realizado por Sakhaeinia e colaboradores (2010). <sup>43</sup> A 333,15 K, a constante de Henry é de 24,50 bar e 37,40 bar, respectivamente;

-Os dados obtidos por Young Lee et al para  $SO_2$  (em mol/mol, a 323K e 1 bar):  $[C_4mim]Cl = 2,06$ ;  $[C_2mim]Cl = 2,03$ ;  $[C_6mim]Cl = 2,19$ ;  $[C_8mim]Cl = 2,19$ . LI com cátions maiores tendem exibir maior solubilidade, exceto o caso do  $[C_8mim]Cl$ . <sup>70</sup>

No entanto, a consideração energética é importante e deve ser avaliada na solubilidade. Por exemplo, a densidade molar apresenta-se mais elevada em  $[C_2mim][EtSO_4]$ , comparado a  $[C_2mim][Tf_2N]$  e  $[hemim][Tf_2N]$  e menor que outros LI. Contudo, a solubilidade de  $H_2S$  em  $[C_2mim][EtSO_4]$  é a menor dentre LI baseados em  $[C_2mim]$  e  $[hemim]$ . <sup>43</sup> Cálculos de química quântica mostraram que a energia de interação entre  $H_2S$ -ânion possui força comparável à das interações de hidrogênio, o que pode ser responsável pela maior solubilidade de  $[C_2mim][Tf_2N]$ . Dentre  $[C_2mim][Tf_2N]$ ,  $[C_6mim][Tf_2N]$ ;  $[C_2mim][PF_6]$ ,  $[C_4mim][PF_6]$ ,  $[C_2mim][Ac]$  e  $[C_4mim][Ac]$ , estes dois últimos LI apresentam maior capacidade de dissolução de  $CO_2$ , devido à maior força de interação entre  $CO_2$  e  $[Ac]$ .

É necessário ressaltar que, neste trabalho, devido à realização de cálculos *ab initio* em fase gasosa, a comparação com dados termodinâmicos obtidos em fase condensada deve ser realizada de forma cautelosa. Os cálculos de propriedades termodinâmicas foram realizados a partir das Equações 77 e 78, presentes na seção de Frequências Vibracionais e Cálculo de Propriedades Termodinâmicas (3.5). Posteriormente, foram encontradas inconsistências relacionadas ao comportamento da variação da cadeia, mesmo com o uso de critério de convergência V-Tight. Desta forma, os dados estão dispostos no Apêndice G, mas não são considerados neste trabalho. Dar-se-á continuidade à realização destes cálculos posteriormente, com vistas à comparação com dados experimentais.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, cálculos *ab initio* em sistemas íon-gás, cátion-ânion e par iônico-gás foram realizados utilizando as metodologias B3LYP e M06-2X. Além disso, a relação estrutura-propriedade foi discutida a partir de dados experimentais de solubilidade encontrados na literatura.

Em acordo com dados já reportados, verificou-se que as interações ânion-gás são mais intensas em relação às interações cátion-gás, a partir dos dados de energia de ligação. Dentre os íons estudados, o  $\text{THA}^+$  e  $\text{FAP}^-$  apresentaram menor afinidade com os gases, enquanto a maior afinidade foi observada para os cátions fosfônio<sup>+</sup> e ânion acetato<sup>-</sup>, considerando somente os sistemas que não reagem. A interação íon-gás é do tipo ácido-base de Lewis, em que o gás atua como ácido frente aos ânions e exibe um desvio de ângulo, devido à repulsão dos dipolos negativos da molécula pelo ânion. Este desvio possui relação linear com a energia de ligação. Para  $\text{CO}_2$ , o modo de deformação angular é desdobrado em dois modos (no plano e fora do plano), cujo desvio também está relacionado à força de interação. Nos sistemas cátion-gás, o gás atua como base, sendo o Oxigênio (para  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ ) e enxofre ( $\text{H}_2\text{S}$ ) os sítios de interação com o cátion. Neste caso, foi verificado um alongamento da ligação C-O ou S-O cujo oxigênio é interagente. Para todos os sistemas cátion-gás e ânion-gás estudados, as interações mostraram intensidade na ordem  $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2$ . Considerando a teoria de Pearson de ácidos e bases duros e moles, foi calculada a dureza e moleza para os três gases, encontrando-se que o

gás  $\text{SO}_2$  é mais polarizável. Os dados de solubilidade comparados seguem o mesmo comportamento.

Na segunda parte do trabalho, o estudo com pares iônicos permitiu verificar que a troca do ânion possui efeito mais acentuado na energia de ligação em detrimento à troca do cátion. A série  $\text{C}_n\text{mim-Tf}_2\text{N}$  apresentou energia de ligação decrescente com o aumento da cadeia para B3LYP. Para M06-2X, os resultados concordam a partir de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , levando a concluir que este método mostra-se mais eficiente para descrição de sistemas com cadeias alquilas mais extensas. Este enfraquecimento da interação cátion-ânion tem sido associado à maior disponibilidade de volumes livres e aumento da solubilidade com o aumento da cadeia. A inclusão do gás na estrutura permitiu observar que a energia de ligação entre o gás e o par iônico aumenta com a série. Este fato sugere que o ânion mostra-se mais disponível com o enfraquecimento da interação cátion-ânion.

Ainda foram analisados os pares iônicos com cátions funcionalizados com grupamentos éter, os quais apresentam-se inéditos na literatura. Os dados de energia de ligação obtidos para esta série mostraram-se mais elevados em comparação com a série de imidazólio comum. Desta forma, sob este ponto de vista, estes sistemas não se mostraram interessantes para estudos posteriores. Dados de propriedades termodinâmicas foram determinados, mas não foram discutidos neste trabalho, devido a inconsistências encontradas.

No entanto, foi testado um sistema considerado como inovação deste trabalho, com base no estudo das interações cátion-gás e ânion-gás. O par iônico  $[\text{THA}][\text{Tf}_2\text{N}]$  mostra-se promissor, considerando sua menor afinidade em relação a  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , o LI da série de imidazólio com maior solubilidade, dentre os considerados neste projeto.

**REFERÊNCIAS**

- 1 WHITTINGHAM, M. S.; SAVINELL, R. R.; ZAWADZINSKI, T. Special Issue on batteries and fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, 2004.
- 2 FURTADO, C. A.; AL., E. Electrochemical Behavior of Polyurethane Ether Electrolytes/Carbon Black Composites and Application to Double Layer Capacitor. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10, p. 1629-1634, 2001.
- 3 MOWERY, K. A. et al. More biocompatible Electrochemical Sensors using Nitric Oxide Release Polymers. **Electroanalysis**, v. 11, n. 10-11, p. 681-686, 1999.
- 4 LINDSTRÖM, U. M. Stereoselective Organic Reactions in Water. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 8, p. 2751-2772, 2002.
- 5 SIEGEL, R. W. E. A. **Nanostructure Science and Technology**. Holanda: Springer, 1999.
- 6 BOYDE, S. Green Lubricants: environmental benefits and impacts of lubrication. **Green Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 293-307, 2002.
- 7 MOLINA, G. J. et al. Importance of Low-Energy Triboelectrons for the initiation of Tribochemical Reactions. **Tribologia**, v. 22, s. n., p. 103-122, 2003.
- 8 WELTON, T. Room Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1999.
- 9 CAMPER, D. et al. Room Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO<sub>2</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8496-8498, 2008.
- 10 ANTHONY, J. L. et al. Feasibility of Using Ionic Liquids for carbon dioxide capture. **Int. J. Environmental Technology and Management**, v. 1, n. 1-2, p. 105-115, 2004.
- 11 SEDDON, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 68, n. 4, p. 351-356, 1997.

12 QUIJANO, G. et al. Potential of Ionic Liquids for VOC Absorption and Biodegradation in Multiphase Systems. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 12, 2707-2712, 2011.

13 FREEMANTLE, M. **An Introduction to Ionic Liquids**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

14 GURKAN, B. E. A. Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 24, p. 3494-3499. 2010.

15 NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). **Global Climate Change: Vital Signs of The Planet**. 2013. Disponível em: <<http://climate.nasa.gov/evidence>>. Acesso em: 26 out. 2013.

16 WMO. World Meteorological Organization Greenhouse Gas Bulletin. **The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere based on Global Observations Through 2011**. 2012. Disponível em: <<http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>>. Acesso em: 26 out. 2013.

17 LI, J. R.; YUOGUANG, M. M.; MCCARTHY, C. Carbon Dioxide Capture-related gas absorption and separation in Metal Organic Frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255., n. 115-116, p. 1791-1823, 2011.

18 WMO. World Meteorological Organization Greenhouse Gas Bulletin. **The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2012**, 2013. Disponível em: <[http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/documents/GHG\\_Bulletin\\_No.9\\_en.pdf](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/documents/GHG_Bulletin_No.9_en.pdf)>. Acesso em: 19 jan. 2014.

19 APARICIO, S.; ATILHAN, M. et al. Study on Hydroxylammonium-Based Ionic Liquid.II. Computational Analysis of CO<sub>2</sub> Absorption. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 43, p. 12487-12498, 2011.

20 KARADAS, F. ; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Review On The Use Of Ionic Liquids (IL) As Alternative Fluids For CO<sub>2</sub> Capture and Natural Gas Sweetening Energy Fuels. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5817-5828, 2010.

- 21 SISTLA, Y. S.; KHANNA, A. Validation and Prediction of the Temperature-Dependent Henry's Constant for CO<sub>2</sub>-Ionic Liquid Systems Using the Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 4045-4060, 2011.
- 22 ZHANG, X. E. A. Carbon Capture with Ionic Liquids: Overview And Progress. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6668-6681, 2012.
- 23 CARBON CAPTURE AND STORAGE ASSOCIATION. **What is CCS?** 2014. Disponível em: <<http://www.ccsassociation.org/>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 24 RAMDIN, M.; LOOS, T. W.; VLUGT, T. J. H. State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 24, 8149, 2012.
- 25 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage**. 2013. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,39359,en.html>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 26 GLOBAL CCS INSTITUTE. **Large-scale Integrated CCS Projects**. 2013. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/projects/browse>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 27 CENTER FOR CLIMATE AND ENERGY SOLUTIONS. **Carbon Capture and Storage: Quick Facts**. 2013. Disponível em: <<http://www.c2es.org/technology/factsheet/CCS>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 28 GLOBAL CCS INSTITUTE. **Petrobras Lula Oil Field CCS Project**. 2013. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/project/petrobras-lula-oil-field-ccs-project>>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- 29 FIGUEROA, J. et al. Advances In CO<sub>2</sub> Capture Technology-The U.S. Department Of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2008.
- 30 TAMURA, M. et al. Direct Conversion of CO<sub>2</sub> with Diols, Aminoalcohols and Diamines to Cyclic Carbonates, Cyclic Carbamates And Cyclic Ureas Using Heterogeneous Catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 1, p. 19-33, 2014.

31 ERTEM, M.; ARAUJO, C. M. et al. Functional Role of Pyridinium during Aqueous Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Pt (111). **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 5, p. 745-748, 2013.

32 CAO, L. et al. Carbon Nanoparticles as Visible-Light Photocatalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Conversion and Beyond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 13, p. 4754-4757, 2011.

33 SONG, D. et al. Gaseous Carbon Dioxide Conversion And Calcium Carbonate Preparation By Magnesium Phyllosilicate. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 4037- 4040, 2014.

34 KANNICHE, M. et al. Pre-Combustion, Post-Combustion And Oxy-Combustion In Thermal Power Plant For CO<sub>2</sub> Capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 1, p. 53-62, 2010.

35 FAN, L. S. et al. Chemical Looping Processes For CO<sub>2</sub> Capture And Carbonaceous Fuel Conversion – Prospect And Opportunity. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7254-7280, 2012.

36 WALL, T. Combustion Processes for Carbon Capture. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 31-47, 2007.

37 HAN, B. Understanding CO<sub>2</sub> Capture Mechanisms in Aqueous. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 6, p. 522-526, 2011.

38 WANG, C. et al. Highly Efficient and Reversible SO<sub>2</sub> Capture by Tunable Azole-based Ionic Liquids Through Multiple-Site Chemical Absorption. **Journal of American Chemical Society**, v. 133, n. 31, p. 11916-11919, 2011.

39 CUI, G.; WANG, C. et al. Highly Efficient SO<sub>2</sub> Capture By Dual Functionalized Ionic Liquids Through A Combination Of Chemical And Physical Absorption. **Chemical Communications**, v. 48, n. 20, p. 2633-2635, 2012.

40 SHOKOUHI, M. et al. Solubility And Diffusion Of H<sub>2</sub>S And CO<sub>2</sub> In The Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 4, p. 1663-1668, 2010.

41 JALILI, A. H. et al. Solubility of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide. **The Journal of Physical Chemistry B.**, v. 116, n. 9, p. 2758-2774, 2012.

42 CHEN, J.; LI, W. W.; YU, H. Q. Capture of H<sub>2</sub>S from Binary Gas Mixture by Imidazolium-Based Ionic Liquids with Nonfluorous Anions: A Theoretical Study. **AIChE Journal**, v. 59, n. 10, p. 3824-3833, 2013.

43 SAKHAEINIA, H.; JALILI, A. H. et al. Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ([emim][PF<sub>6</sub>]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide ([emim][Tf<sub>2</sub>N]). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 12, p. 5839- 5845, 2010.

44 POMELLI, C. S. et al. Influence of the Interaction between Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids on Solubility: Experimental and Theoretical Investigation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 45, p. 13014-13019, 2007.

45 ILIUTA, M. C.; LARACHI, F. Solubility of Total Reduced Sulfurs (Hydrogen Sulfide, Methyl Mercaptan, Dimethyl Sulfide, and Dimethyl Disulfide) in Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 1, p. 2-19, 2007.

46 GHOBADI, A. et al. Investigation on the Solubility of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in Imidazolium-Based Ionic Liquids using NPT Monte Carlo Simulation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 46, p. 13599-13607, 2011.

47 REN, S. E. A. What Are Functional Ionic Liquids for the Absorption of Acidic Gases? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 8, p. 2482-2486, 2013.

48 DUPONT, J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 11, p. 1223-1231, 2011.

49 FERRAZ, R. et al. Ionic Liquid as Active Pharmaceutical Ingredients. **Chem Med Chem**, v. 6, n. 6, p. 675-685, 2011.

50 BÄUERLEIN, P. S. **Ionic Liquids-Are they worth their salts?** Zutphen: University of Technology Library, 2009.

51 HOUGH, L. W. E. A. The Third Evolution of Ionic Liquids: Active Pharmaceutical Ingredients. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1429-1436, 2007.

52 FIELD, M. J. **A Practical Introduction To The Simulation Of Molecular Systems**. 2<sup>a</sup>. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

53 WELTON, T.; WASSERCHEID, P. **Ionic Liquids in Synthesis**. 2<sup>a</sup>. ed. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, 2008.

54 ESCARD, M. G.; SEDDON, K. R. **Molten Salts and Ionic Liquids- Never the twain?** EUA: John Willy, 2010.

55 BELIERES, J. P.; ANGELL, C. A. Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization and Free Proton Level Representation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 18, p. 4926-4937, 2007.

56 WILKES, J. S. A Short History Of Ionic Liquids-From Molten Salts To Neoteric Solvents. **Green Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 73-80, 2002.

57 CALLEJA, E. et al. CO<sub>2</sub> Capture In Ionic Liquids: A Review of Solubility And Experimental Methods. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-16, 2013.

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

59 ZHANG, J. et al. Solubilities of the Gaseous and Liquid Solutes and Their Thermodynamics of Solubilization in the Novel Room-Temperature Ionic Liquids at Infinite Dilution by Gas Chromatography. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2277-2283, 2007.

60 KUMAR, A.; PAWAR, S. High Viscosity Of Ionic Liquids Causes Rate Retardation Of Diels-Alder Reactions. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1633-1637, 2012.

61 RIBEIRO, M. High Viscosity Of Imidazolium Ionic Liquids With The Hydrogen Sulfate Anion: A Raman Spectroscopy Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 24, p. 7281-7290, 2012.

62 SHARMA, P. et al. Selective Chemical Separation Of Carbon Dioxide by Ether Functionalized Imidazolium Cation Based Ionic Liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, n. 1, p. 834-841, 2012.

63 ANDERSON, J. L.; DIXON, J. K.; BRENNECKE, J. F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide: Comparison to other IL. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 11, p. 1208- 1216, 2007.

64 BLANCHARD, L. A. et al. Green Processing Using Ionic Liquids And CO<sub>2</sub>. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 28-29, 1999.

65 BALTUS, R. E. et al. Low-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 2, p. 721-727, 2004.

66 ANTHONY, J. L. et al. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 13, p. 6366-6374, 2005.

67 YIM, J. H.; LIM, J. S. CO<sub>2</sub> Solubility Measurement In 1-Hexyl-3-Methylimidazolium([hmim]) Cation Based Ionic Liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 352, s. n., p. 67-74, 2013.

68 BHARGAVA, B. L.; BALASUBRAMANIAN, S. Probing Anion-Carbon dioxide interactions in room temperature Ionic Liquids: Gas phase cluster calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 4-6, p. 242-246, 2007.

69 SUDDHA, S. Y.; KHANNA, A. Evaluating The Interactions of CO<sub>2</sub>-Ionic Liquid Systems Through Molecular Modeling. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 9, p. 506-509, 2009.

70 LEE, K. Y. Effects of Halide Anions to Absorb SO<sub>2</sub> in Ionic Liquids. **Bulletin of Korean Chemistry Society**, v. 31, n. 7, p. 1937-1940, 2010.

71 JOU, F. Y.; MATHER, A. E. Solubility of Hydrogen Sulfide in [bmim][PF<sub>6</sub>]. **International Journal of Thermophysics**, v. 28, n. 2, p. 490-495, 2007.

72 JALILI, A. H. E. A. Solubility of H<sub>2</sub>S in Ionic Liquids [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], and [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 54, n. 6, p. 1844-1849, 2009.

73 RAHMATI-ROSTAMI, M.; JALILI, A. H. et al. Solubility of H<sub>2</sub>S In Ionic Liquids [hmim][PF<sub>6</sub>], [hmim][BF<sub>4</sub>], and [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 9, p. 1052-1055, 2009.

74 SHIFLETT, M. B.; YOKOZEKI, A. Separation of CO<sub>2</sub> And H<sub>2</sub>S Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1-2, p. 105-113, 2010.

75 PRASAD, B. R.; SENAPATI, S. Explaining the Differential Solubility of Flue Gas Components in Ionic Liquids from First-Principle Calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 4, p. 4739-4743, 2009.

76 GONZALEZ-MIQUEL, M.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, F. Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in [hxmim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>], and [dcmim][NTf<sub>2</sub>] at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar. **The Journal of Chemistry & Engineering Data**, v. 59, n. 2, p. 212-217, 2014.

77 CHEN, Y. E. A. Solubility of CO<sub>2</sub> in Imidazolium-Based Tetrafluoroborate Ionic Liquids. **Thermochimica Acta**, v. 441, n. 1, p. 42-46, 2006.

78 ZHANG, X.; LIU, Z.; WANG, W. Screening of Ionic Liquids to Capture CO<sub>2</sub> by COSMO-RS and Experiments. **AIChE Journal**, v. 54, n. 10, p. 2717-2728, 2008.

79 HAGHBAKHS, R.; SOLEYMANI, H.; RALISSI, S. A Simple Correlation To Predict High Pressure Solubility of Carbon Dioxide In 27 Commonly Used Ionic Liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 77, s. n., p. 158- 166, 2013.

80 HONG, S. Y. E. A. Ether-Functionalized Ionic Liquids As Highly Efficient SO<sub>2</sub> Absorbents. **Energy Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1802- 1806, 2011.

81 CADENA, C. E. A. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of Americal Chemistry Society**, v. 126, n. 16, p. 5301-5308, 2004.

82 LOURENÇO, T. C.; SPOEL, D. V. D.; COSTA, L. T. Insights on the Solubility of CO<sub>2</sub> in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoro)sulphonylimide from the Microscopic Point of View. **Environmental Science Technology**, v. 47, n. 13, p. 7421-7429, 2013.

83 FINOTELLO, A. et al. Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 10, p. 3453-3459, 2008.

84 AFZAL, W.; LIU, X.; PRAUSNITZ, J. M. Solubilities Of Some Gases In Four Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 63, p. 88-94, 2013.

85 NONTHANASIN, T.; HENNI, A.; SAIWAN, C. Solubility of Carbon Dioxide in Five Promising Ionic Liquids. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, s. n., p. 1417-1422, 2013.

86 GONZALEZ-MIQUEL, M. E. A. Anion Effects on Kinetics and Thermodynamics of CO<sub>2</sub> Absorption in IL. **The Journal of Physical Chemistry B**, 117, n. 12, p. 3398-3406, 2013.

87 WANG, C. et al. Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO<sub>2</sub> Capture. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 21, p. 4918-4922, 2011.

88 SHIFLETT, M. B.; YOKOZEKI, A. Y. Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] + [emim][Trifluoroacetate] Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 1, p. 108-114, 2009.

89 SHIFLETT, M. B.; YOKOZEKI, A. Chemical Absorption of Sulfur Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 49, n. 3, p. 1370-1377, 2010.

90 REN, S. et al. Properties of Ionic Liquids Absorbing SO<sub>2</sub> and the Mechanism of the Absorption. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 6, p. 2175-2179, 2010.

91 SHANG, Y. et al. Guanidinium-Based Ionic Liquids For Sulfur Dioxide Sorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, s. n., p. 324-329, 2011.

92 JALILI, A. et al. Solubility Of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S And Their Mixture in the [omim][Tf<sub>2</sub>N]. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 9, p. 2758-2774, 2009.

93 SHIFLETT, M. B.; YOKOZEKI, A. Separation of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][MeSO<sub>4</sub>]. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1001-1008, 2010.

94 JALILI, A. H.; FATEMINASSAB, F. et al. Solubility And Diffusion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S In The Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 10, p. 1298-1303, 2010.

95 ANDERSON, J. et al. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in 1- Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 11, p. 1208-1216, 2007.

96 WEINGÄRTNER, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, s. n., p. 654-670, 2008.

97 SIQUEIRA, L. J. A.; RIBEIRO, M. C. C. Alkoxy Chain Effect on The Viscosity of a Quaternary Ammonium Ionic Liquid: Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 4, p. 1074-1079, 2009.

98 MCQUARRIE, D.; SIMMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [S.l.]: University Science Books, 1997.

99 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

100 LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 6<sup>a</sup>. ed. Nova Iorque: Thomas Timp, 2009.

101 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

102 PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Nova York: Oxford University Press, 1994.

103 JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2<sup>a</sup>. ed. Londres: Wiley, 2007.

104 XU, X.; GODDARD, W. The Extended Perdew-Burke-Ernzerhof Functional With Improved Accuracy For Thermodynamic And Electronic Properties Of Molecular Systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 9, p. 4068- 4081, 2004.

105 HARRISON, N. M. **An Introduction to Density Functional Theory in Computational Materials Science**. Londres: IOS Press, v. 187, 2003.

106 CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4, p. 01-69, 2006.

107 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. The M06 Suite Of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, And Transition Elements: Two New Functionals And Systematic Testing of Four M06-Class Functionals And 12 Other Functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 2008.

108 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

109 IZGORODINA, E. I.; BERNARD, U. L.; MACFARLANE, D. R. Ion-Pair Binding Energies of Ionic Liquids: Can DFT compete with Ab-Initio based Methods? **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 12, p. 7064-7072., 2009.

110 TRUHLAR, D. G.; ZHAO, Y. The M06 Suite Of Density Functionals For Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, And Transition Elements: Two New Functionals And Systematic Testing Of Four M06-Class Functionals And 12 Other Functional. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 2008.

111 HOHENSTEIN, E. G.; CHILL, S. T.; SHERRILL, C. D. Assessment of the Performance of the M05-2X and M06-2X Exchange-Correlation Functionals for Noncovalent Interactions in Biomolecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 12, p. 1996- 2000, 2008.

112 MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

113 KIRSCHNER, K. N.; SORENSEN, J. B.; BOWEN, J. P. Calculating Interaction Energies Using First Principle Theories: Consideration of Basis Set Superposition Error and Fragment Relaxation. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 7, p. 1225-1229, 2007.

114 BRANDENBURG, J. G. E. A. Geometrical Correction for the Inter- and Intramolecular Basis Set Superposition Error in Periodic Density Functional Theory Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 38, p. 9282-9292, 2013.

115 JENSEN, F. The Magnitude Of Intramolecular Basis Set Superposition Error. **Chemical Physics Letters**, v. 261, n. 6, p. 633-636, 1996.

116 SHI, W. E. A. Theoretical and Experimental Studies of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Separation Using the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate ([emim][CH<sub>3</sub>COO]) Ionic Liquid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 6, p. 633-636, 2012.

117 LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2<sup>a</sup>. ed. Toronto: Kluwer Academic Publishers, 2011.

118 SCHLEGEL, H. B. Geometry Optimization. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 790-809, 2011.

119 ZETTILI, N. **Quantum Mechanics Concepts and Applications**. 2<sup>a</sup>. ed. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2009.

120 SEDDON, J. M.; GALE, J. D. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

121 OCHTERSKI, J. W. **Termochemistry in Gaussian**. Gaussian. 2000. Disponível em: < [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm) > Acesso em: 19 out. 2013.

122 OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C.; RAMOS, M. N. A Topologia Molecular QTAIM e A Descrição Mecânico-Quântica De Ligações De Hidrogênio e Ligações De Di-Hidrogênio. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.

123 BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. 2<sup>a</sup>. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.

124 MANDADO, M.; MOA, M. J. G.; MOSQUERA, R. **Aromaticity: Exploring Basic Chemical Concepts with the Quantum Theory of Atoms in Molecules**. Galicia: Nova Science Publishers, 2008.

125 MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design**. 1<sup>a</sup>. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

126 POPELIER, P. L. A. Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density. The **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 10, p. 1873-1878, 1998.

127 HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization and Analysis Platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, s. n., p.1-17, 2012.

128 FRISCH, M. J. et al. **Gaussian, Inc.** Software. Wallingford CT, USA. 2009.

129 ZAHN, S.; MACFARLANE, D.; IZGORODINA, E. Assessment of Kohn–Sham Density Functional Theory and Møller–Plesset Perturbation Theory For Ionic Liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 32, p. 13664-13675, 2013.

130 KEITH, T. A. **AIMall (Version 13.05.06)**. TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA. 2013.

131 DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView, Version 5**. Semichem Inc., Shawnee Mission KS. [S.l.]. 2009.

132 VISWANATHAN, B. Reflections on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Metallic Surfaces. **Indian Journal of Chemistry**, v. 51A, s. n., p. 166-173, 2012.

133 GRABOWSKI, S. J. Non-Covalent Interactions – QTAIM and NBO Analysis. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 11, p. 4713-4721, 2013.

134 BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. **AIChE Journal**, v. 47, n. 11, p. 2384-2389, 2001.

135 SEDDON, K. R.; A., S.; TORRES, M. J. **Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids**. Washington: ACS Symp. Ser., 2001.

136 SHI, W. M. E. Atomistic Simulation of the Absorption of Carbon Dioxide and Water in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf<sub>2</sub>N]). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 7, p. 2045-2055, 2008.

137 SINGHAL, A. **The Pearson Guide to Objective Chemistry for the AIEEE**. 2<sup>a</sup>. ed. India: Anand Sons, 2011.

138 ZHAO, Z.; DONG, H.; ZHANG, X. The Research Progress of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 120-129, 2012.

139 ZHANG, S. et al. Physical Properties of Ionic Liquids: Database And Evaluation. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 35, n. 4, p. 1475-1517, 2006.

140 CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. P. et al. Specific Solvation Interactions of CO<sub>2</sub> on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 19, p. 6803-6812, 2009.

141 SHIMANOUCI, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I. **National Bureau of Standards**, 1972.

142 ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. V. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p). **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 12, p. 2937- 2941, 2005.

143 HERZBERG, G. **Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules**. Nova Iorque: Van Nostrand, 1966.

144 PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases- The Evolution of A Chemical Concept. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, s. n., p. 403-425, 1990.

145 VASCONCELLOS, M. L. A. A. A Teoria de Pearson para a Disciplina de Química Orgânica: Um Exercício Prático e Teórico Aplicado em Sala de Aula. **Química Nova**, v. 37, n. 1, 171-175, p. 2014.

146 LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84<sup>a</sup> ed. [S.l.]: CRC Press, 2003-2004.

147 FERNANDES, A. et al. Evaluation of Cation-Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 4033-4041, 2011.

148 XU, D. E. A. Enhancing the Basicity of Ionic Liquids by Tuning the Cation-Anion Strategy and via the Anion-Tethered Strategy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 4, p. 1071-1079, 2014.

149 ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico Química**. 8<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

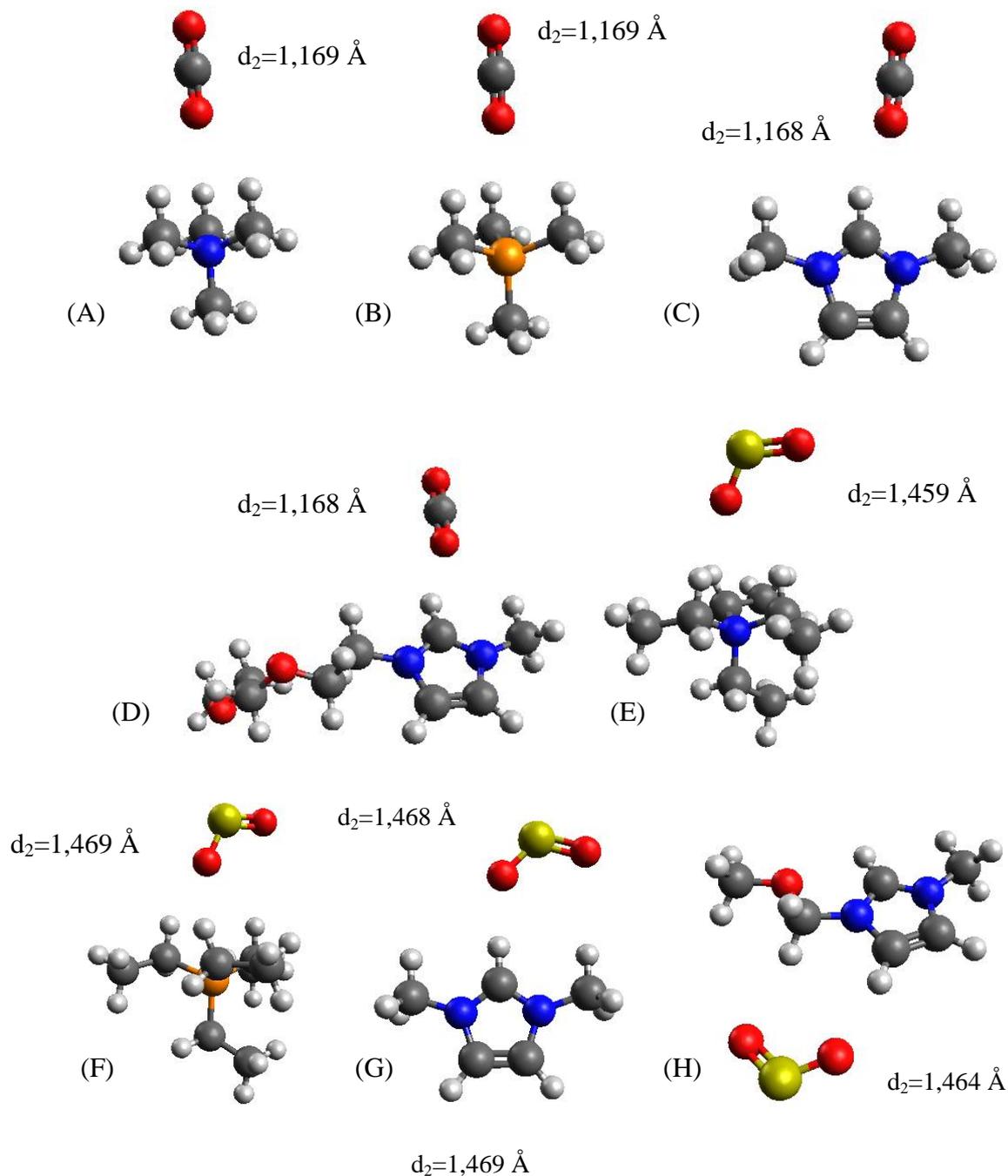
150 PNG, N. **Io Leonardo**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: [s.n.], 2010.

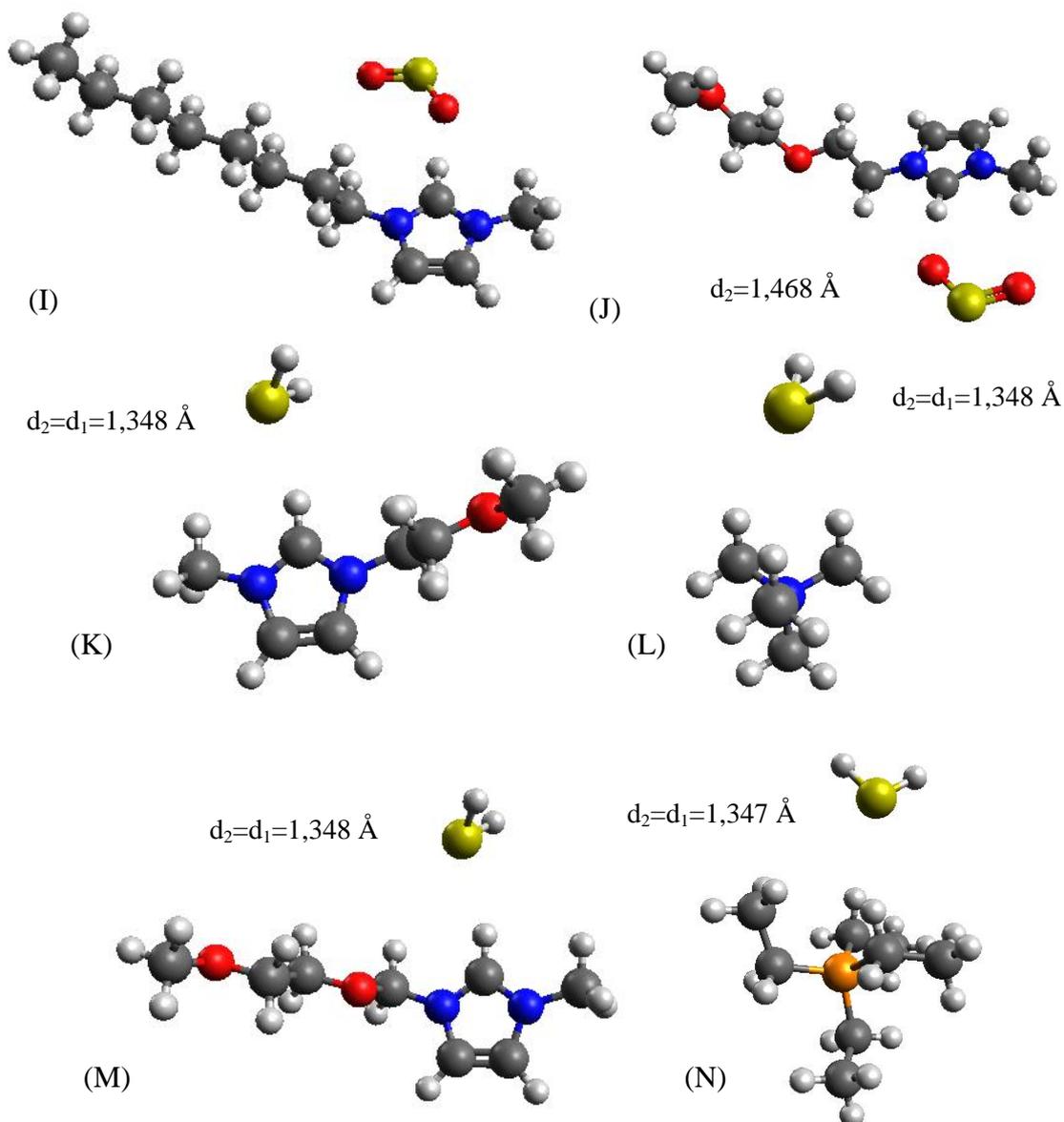
## APÊNDICES

A- Estruturas Otimizadas dos Sistemas Cátion-Gás e Ânion-Gás (Método B3LYP) E Energias De Ligação Para Sistemas Imidazólio-Gás (M06-2X).

*Cátion-Gás*

Figura 1A-(A) [TMA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (B) [TMF]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (C) [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (D) [C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Oemim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (E) [TEA]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (F) [TEF]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (G) [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (H) [C<sub>1</sub>Odmim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (I) [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (J) [C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Oemim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (K) [C<sub>1</sub>Oemim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S; (L) [TMA]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S; (M) [C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Odmim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S; (N) [TEA]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S.





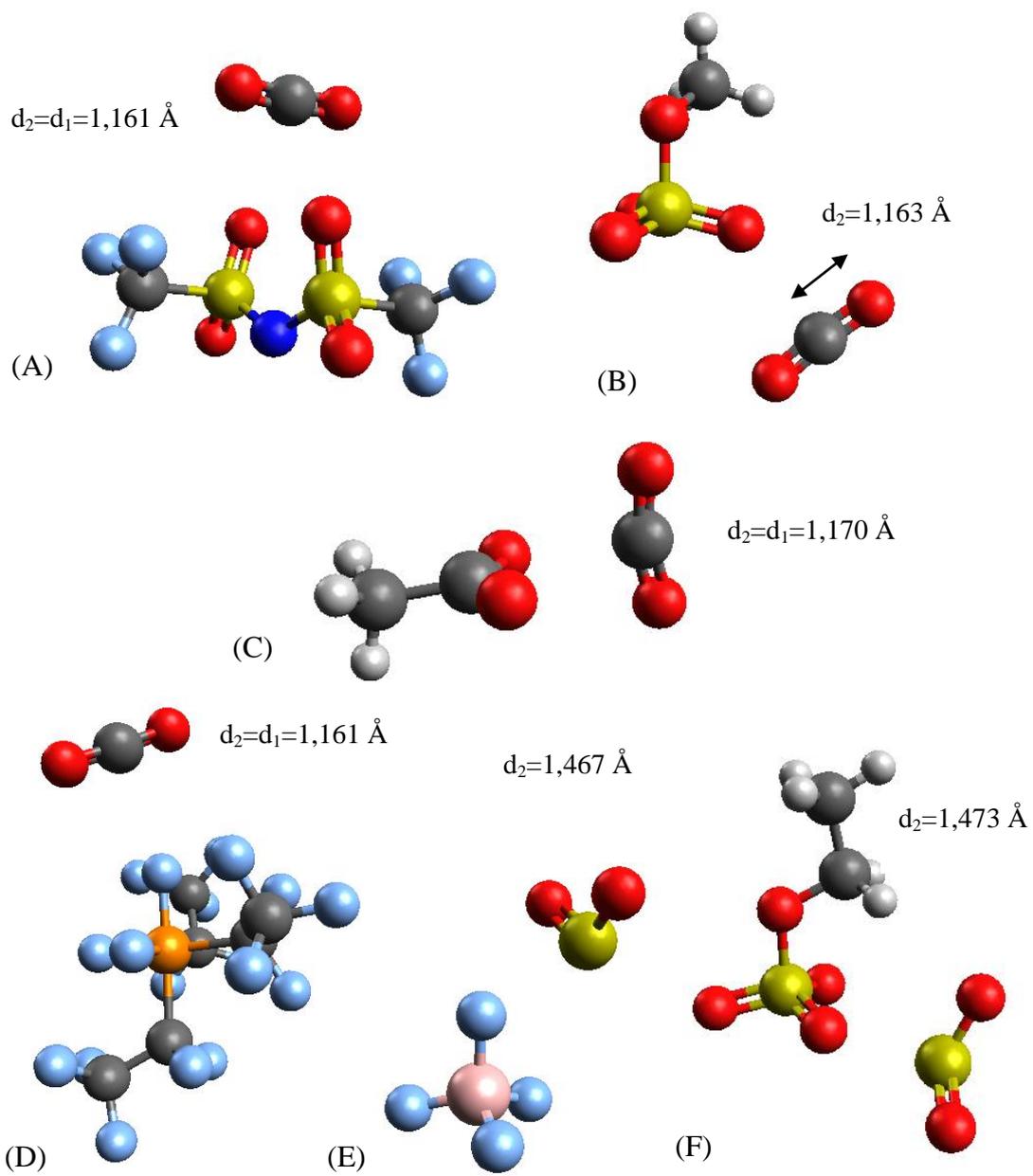
Fonte:do autor

### *Ânion-Gás*

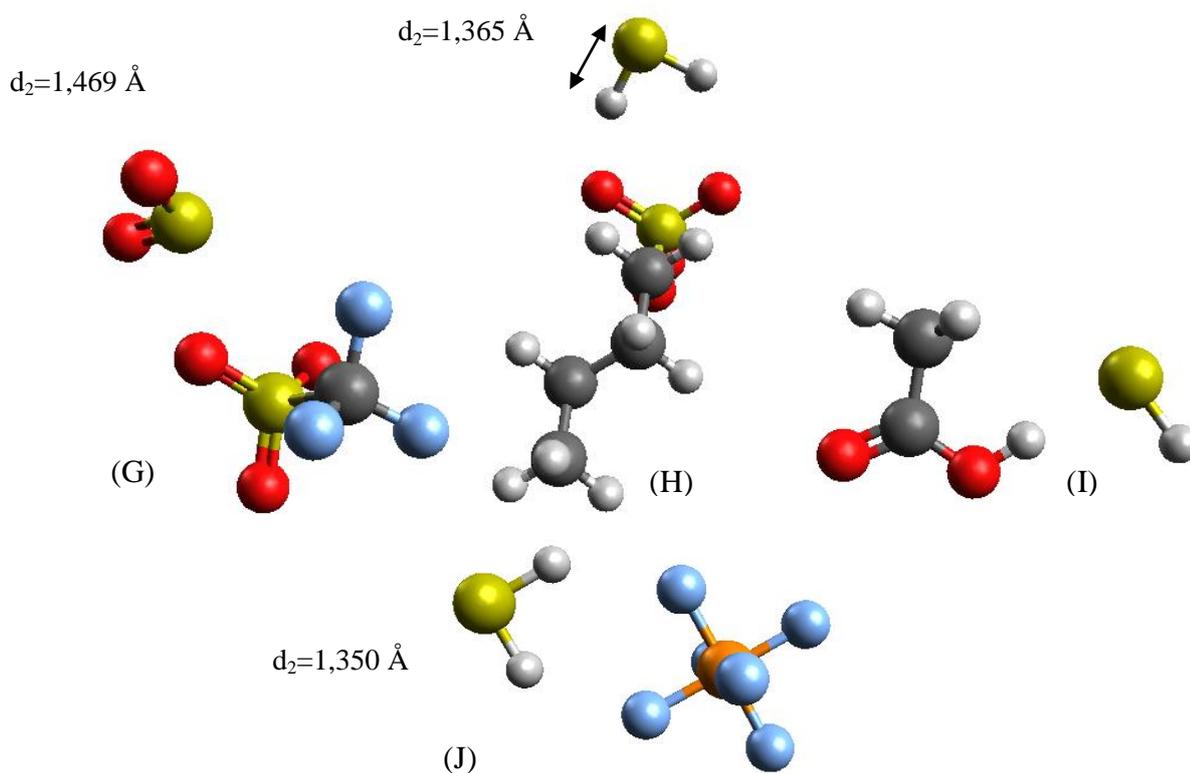
Figura 2A-(A)  $[\text{Tf}_2\text{N}]^- \text{-CO}_2$ ; (B)  $[\text{MeSO}_4]^- \text{-CO}_2$ ; (C)  $[\text{acetato}]^- \text{-CO}_2$ ; (D)  $[\text{FAP}]^- \text{-CO}_2$ ; (E)  $[\text{BF}_4]^- \text{-SO}_2$ ; (F)  $[\text{EtSO}_4]^- \text{-SO}_2$ ; (G)  $[\text{TFA}]^- \text{-SO}_2$ ; (H)  $[\text{BuSO}_4]^- \text{-H}_2\text{S}$ ; (I)  $[\text{Ac}]^- \text{-H}_2\text{S}$ ; (L)  $[\text{PF}_6]^- \text{-H}_2\text{S}$ .

(Continua)

(Continua)



(Conclusão)



Fonte: do autor.

**Energia de Ligação – Método M06-2X**Tabela 1A- Energias de Ligação para os sistemas imidazólio-CO<sub>2</sub>.

	$\Delta E_{CP}(B3LYP)$	$\Delta E_{CP}(M06-2X)$
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>	-16,25	-19,11
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	-14,91	-18,32
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	-14,71	-18,70
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	-14,62	-18,77
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup>	-14,77	-18,46
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup>	-13,84	-20,19

Fonte: do autor.

Tabela 2A- Energias de Ligação para os sistemas imidazólio-H<sub>2</sub>S.

	$\Delta E_{CP}(B3LYP)$	$\Delta E_{CP}(M06-2X)$
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>	-19,91	-29,53
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	-19,30	-29,06
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	-18,96	-25,45
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	-18,82	-31,26

$[C_6mim]^+$	-18,85	-27,87
$[C_8mim]^+$	-18,38	-27,57

Fonte: do autor.

### Orbitais de Fronteira

Tabela 3A- Dados referentes aos orbitais de fronteira obtidos a nível M06-2X/6-311+G\*\*.

Gás	Orbitais de fronteira		Dureza ( $\eta$ )	Moleza( $\sigma$ )
	HOMO	LUMO		
CO <sub>2</sub>	-0,45413 ua	-0,00144 ua	0,226 ua	4,419 ua
			6,137 eV	0,163eV
SO <sub>2</sub>	-0,41111 ua	-0,09758 ua	0,157 ua	6,378 ua
			4,25 eV	0,235 eV
H <sub>2</sub> S	-0,31997 ua	-0,02034 ua	0,149 ua	6,676 ua
			4,062 eV	0,2462 eV

Fonte: do autor.

Tabela 4A- Dados referentes aos orbitais de fronteira obtidos a nível MP2/6-311+G\*\*.

Gás	Orbitais de fronteira		Dureza ( $\eta$ )	Moleza( $\sigma$ )
	HOMO	LUMO		
CO <sub>2</sub>	-0,54588 ua	+0,05523 ua	0,301 ua	3,327 ua
			8,178 eV	0,122 eV
SO <sub>2</sub>	-0,50102 ua	-0,01538 ua	0,243 ua	4,118 ua
			6,58 eV	0,152 eV
H <sub>2</sub> S	-0,38474 ua	-0,07327 ua	0,156 ua	6,423 ua
			4,223 eV	0,237 eV

Fonte: do autor.

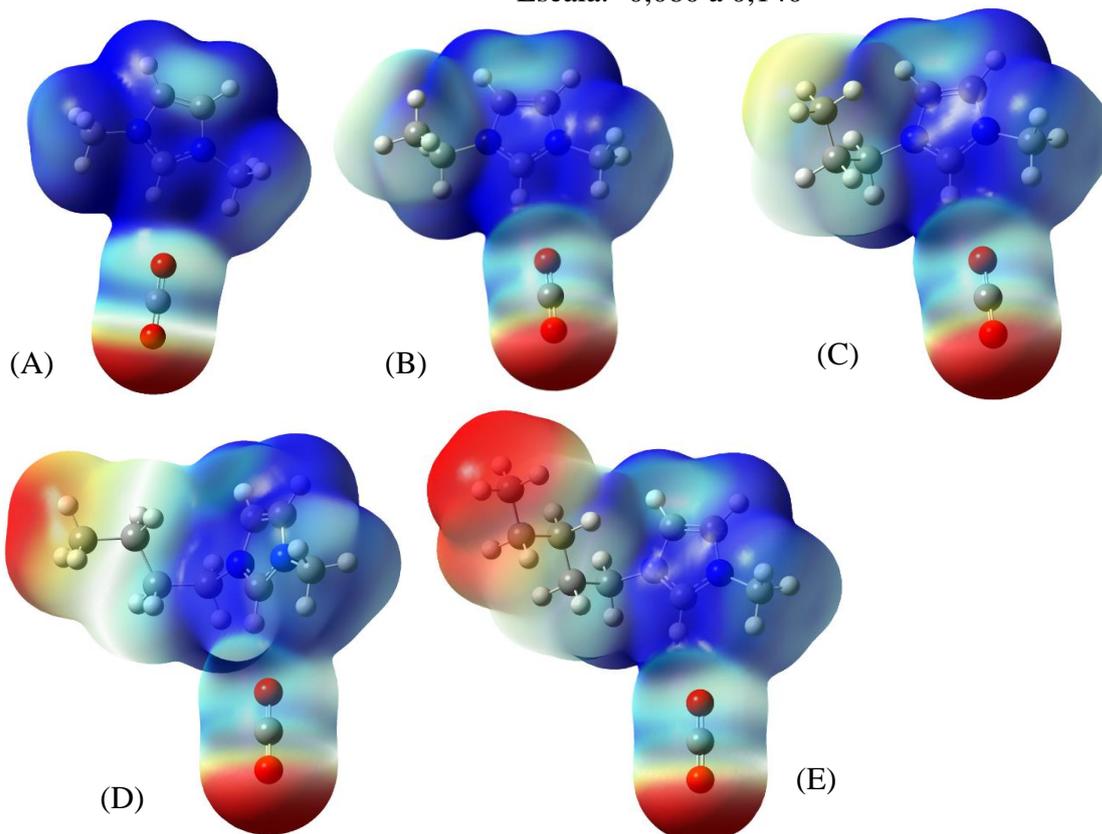
B- Mapas De Potencial Eletrostático Baseado Na Densidade Eletrônica Para os Sistemas Cátion-Gás e Ânion-Gás (Método B3LYP).

*Série C<sub>n</sub>mim-CO<sub>2</sub>*

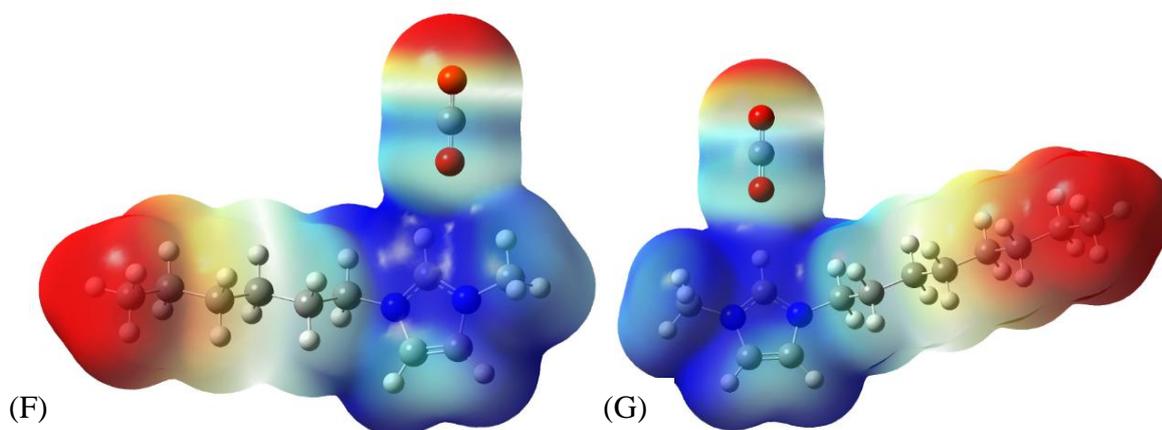
Figura 3A- (A) [C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (B) [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (C) [C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (D) [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (E) [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (F) [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (G) [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (H) [TMA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (I) [TEA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (J) [TBA]<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>; (K) [Fosfônio]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (L) [TEF]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (M) [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>; (N) [C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S; (O) [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>S.

(Continua)

Escala: -0,080 a 0,140

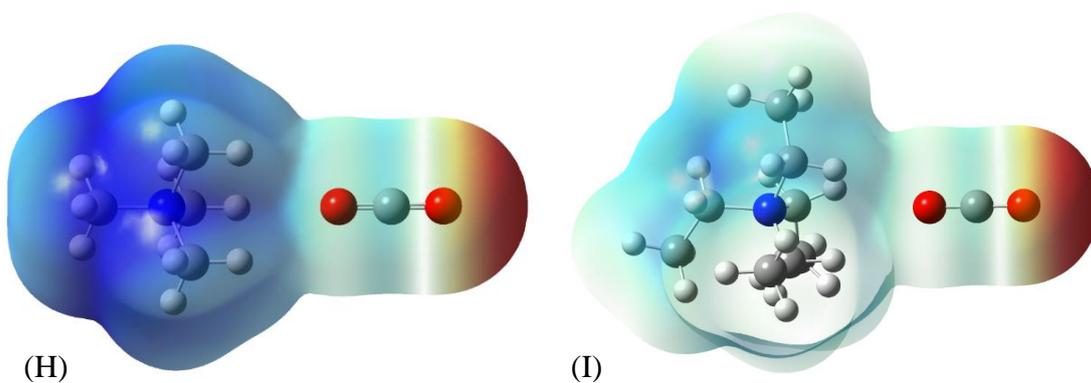


Escala: -0,070 a 0,140 (F); -0,060 a 0,140 (G)

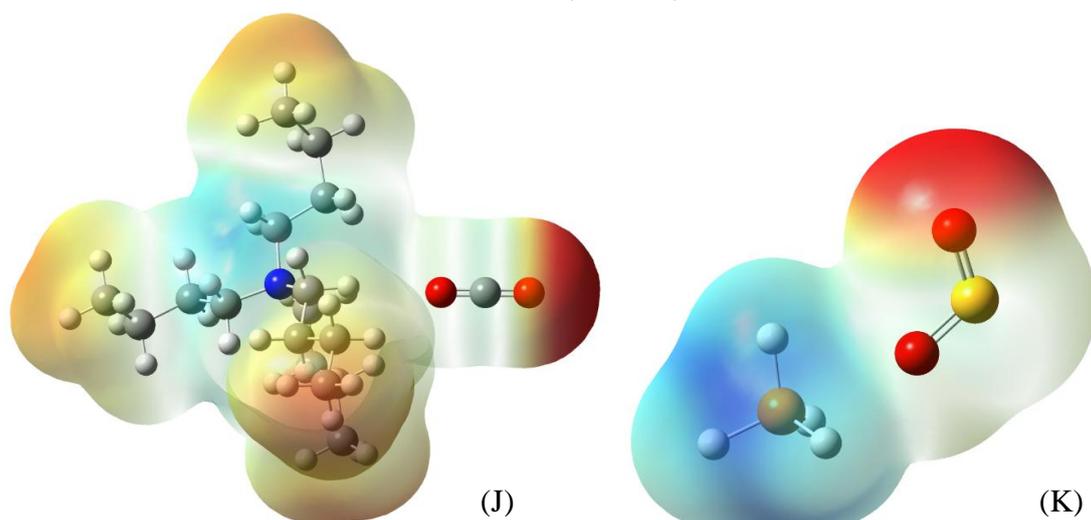


(Continua)

Escala: 0,070 a 0,160

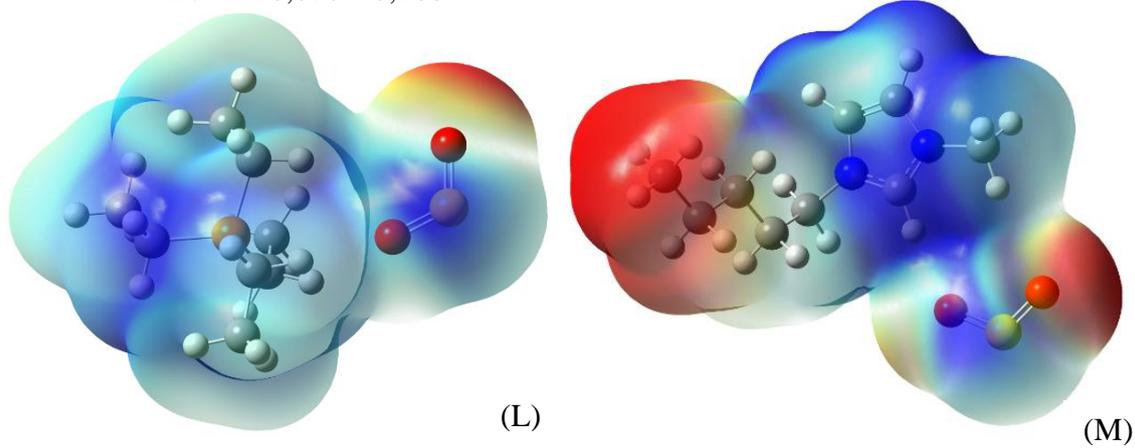


Escala: 0,070 a 0,160

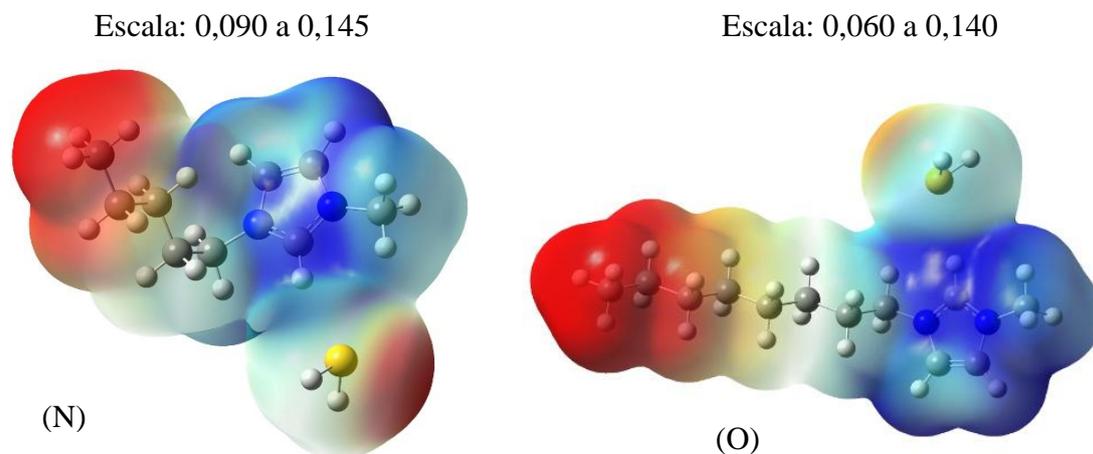


Escala: 0,070 a 0,160

Escala: 0,100 a 0,140



(Conclusão)

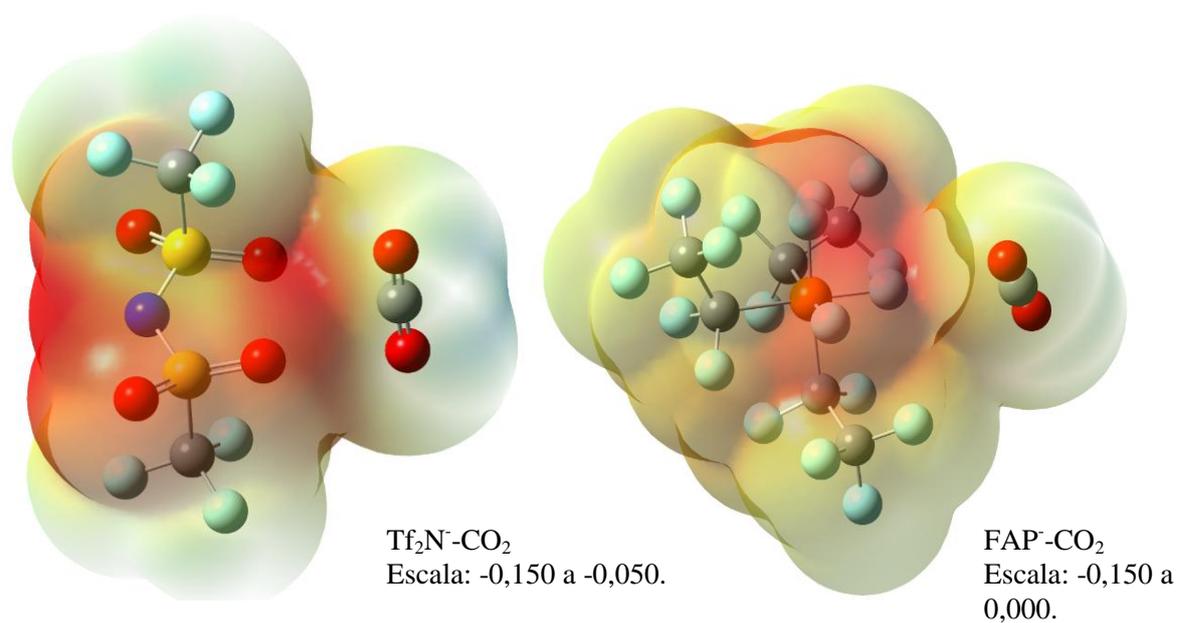


Fonte: do autor.

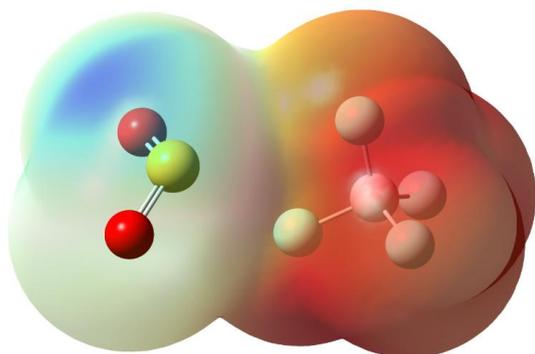
**Ânions-Gás**

Figura 4A- Mapas de Potencial Eletrostático para alguns sistemas ânion-gás. Isovalor: 0,0004.

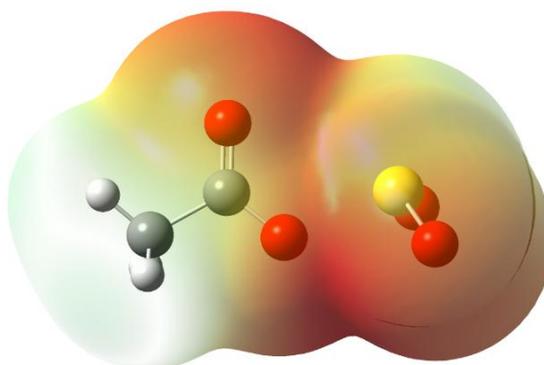
(Continua)



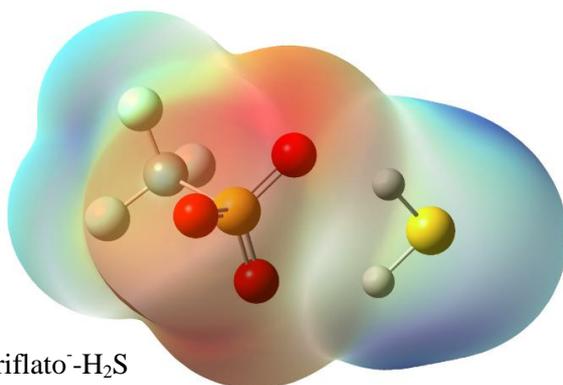
(Conclusão)



$\text{BF}_4\text{-SO}_2$   
Escala: -0,170 a 0,070.

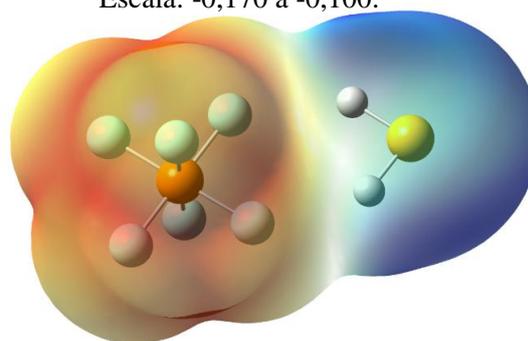


Acetato<sup>-</sup>- $\text{SO}_2$   
Escala: -0,180 a -0,020.

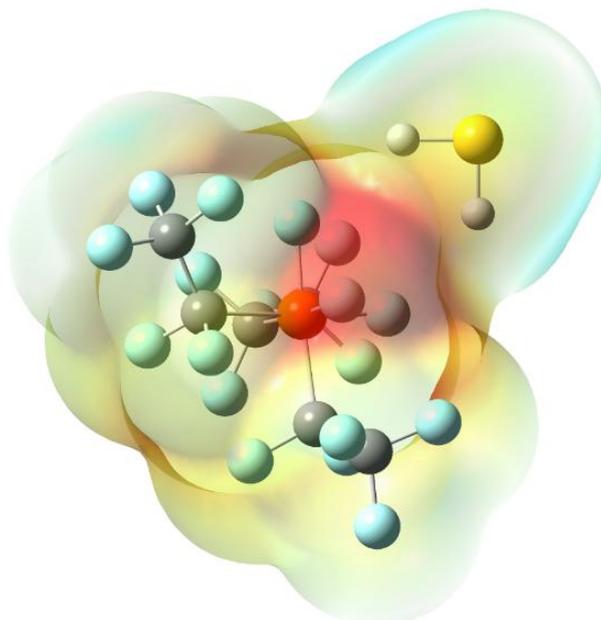


Triflato<sup>-</sup>- $\text{H}_2\text{S}$   
Escala: -0,170 a -0,100.

$\text{PF}_6\text{-H}_2\text{S}$   
Escala: -0,170 a -0,100.



FAP- $\text{H}_2\text{S}$   
Escala: -0,140 a -0,060.



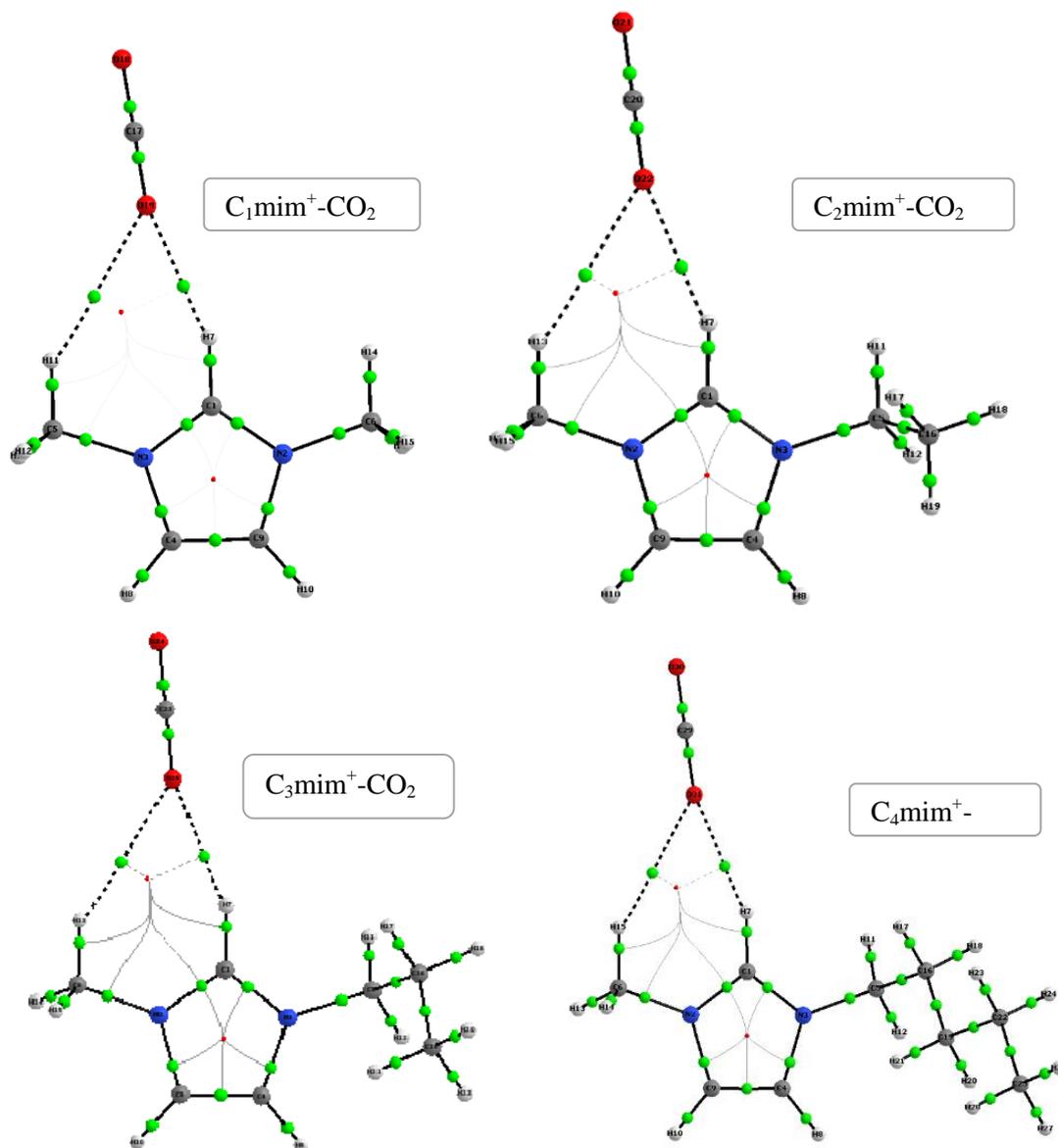
Fonte: do autor.

C-Dados de QTAIM obtidos para os Sistemas X-Gás, em que X é o Cátion ou Ânion.

*Superfícies cátion-Gás*

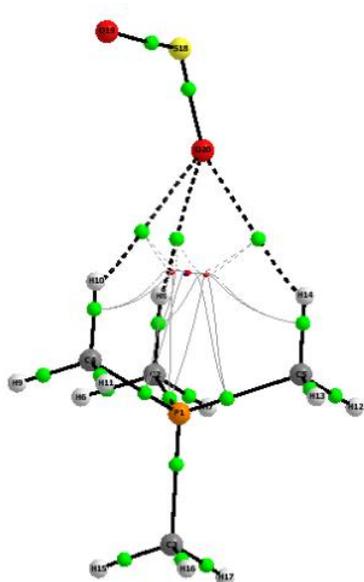
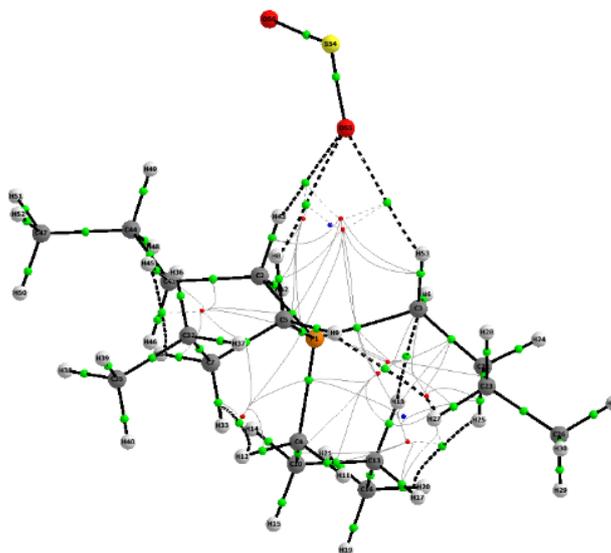
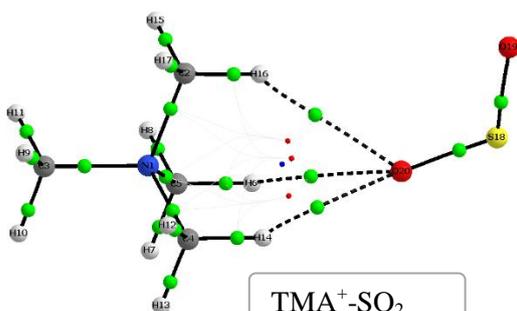
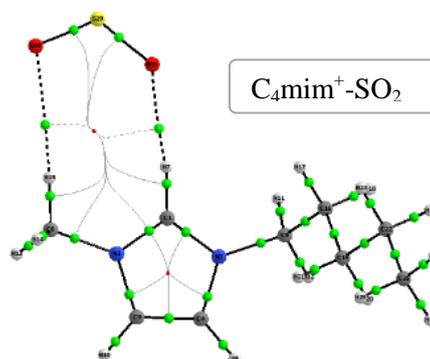
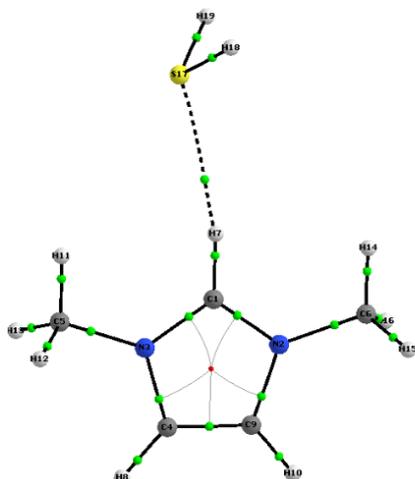
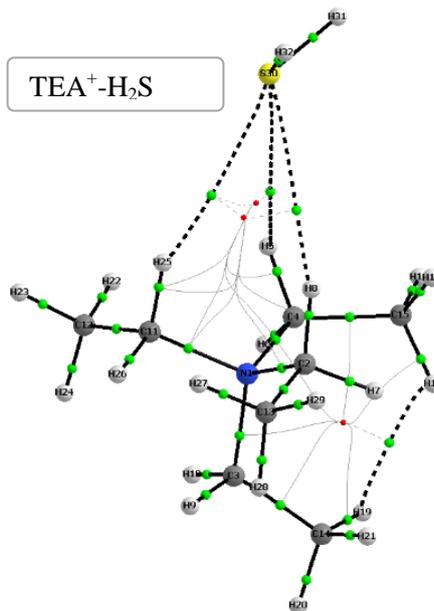
Figura 5A- Estruturas obtidas por QTAIM para alguns sistemas cátion-gás.

(Continua)

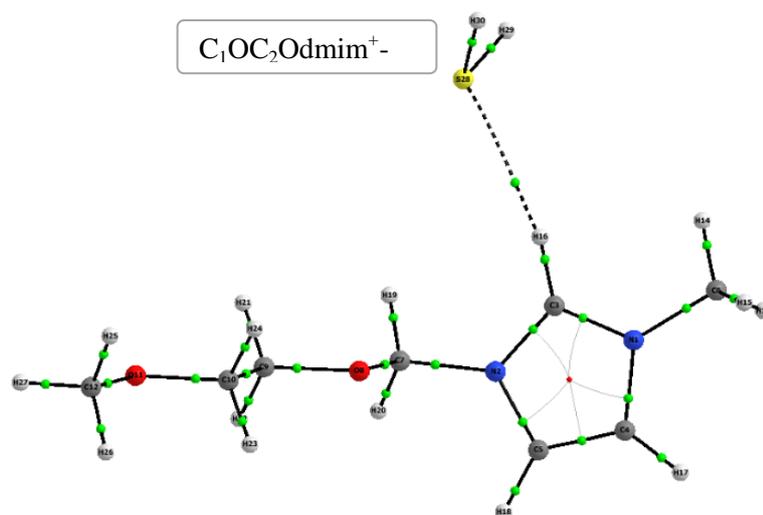




(Continua)

 $\text{TMF}^+\text{-SO}_2$  $\text{TBF}^+\text{-SO}_2$  $\text{TMA}^+\text{-SO}_2$  $\text{C}_4\text{mim}^+\text{-SO}_2$  $\text{C}_1\text{mim}^+\text{-H}_2\text{S}$  $\text{TEA}^+\text{-H}_2\text{S}$ 

(Conclusão)

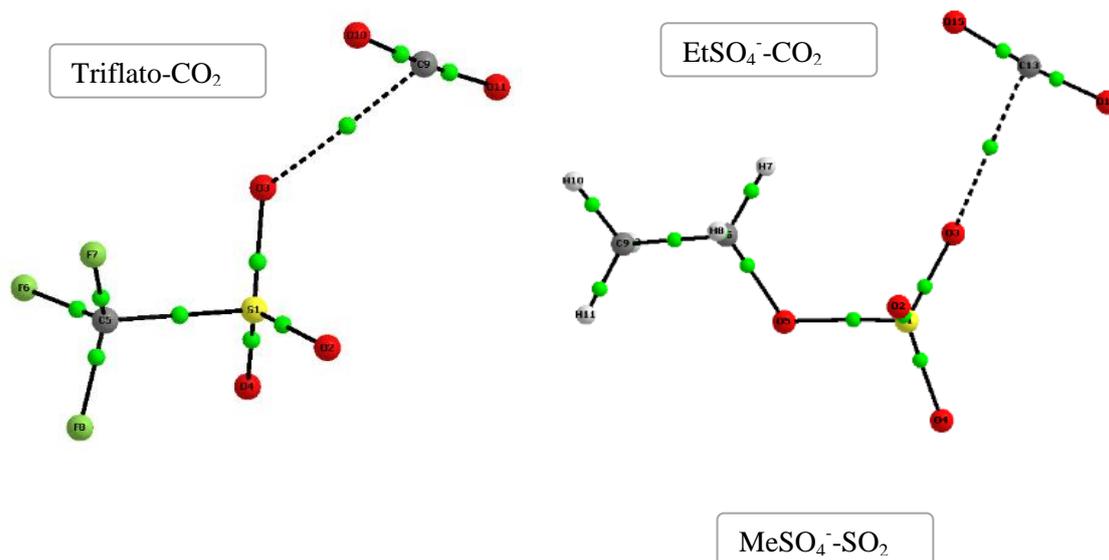


Fonte: do autor.

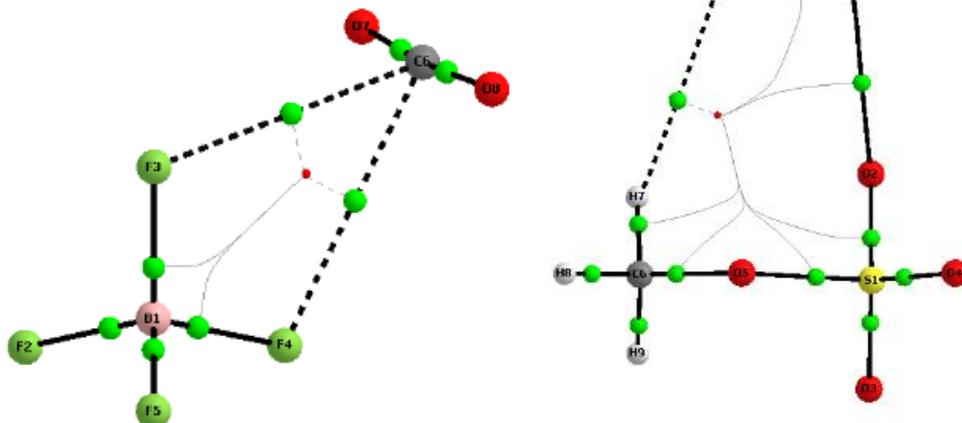
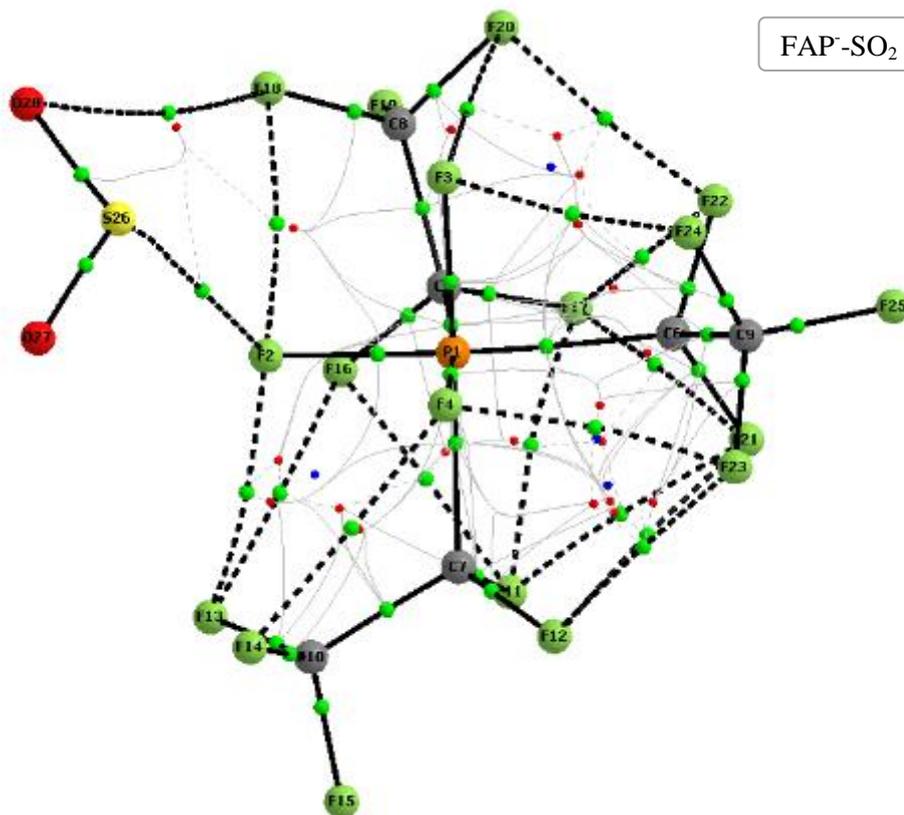
*Ânions-Gás*

Figura 6A- Estruturas obtidas por QTAIM para alguns sistemas ânion-gás.

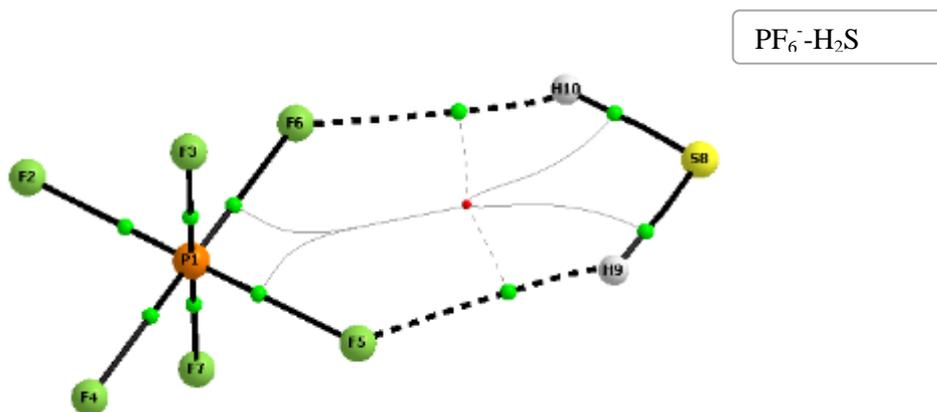
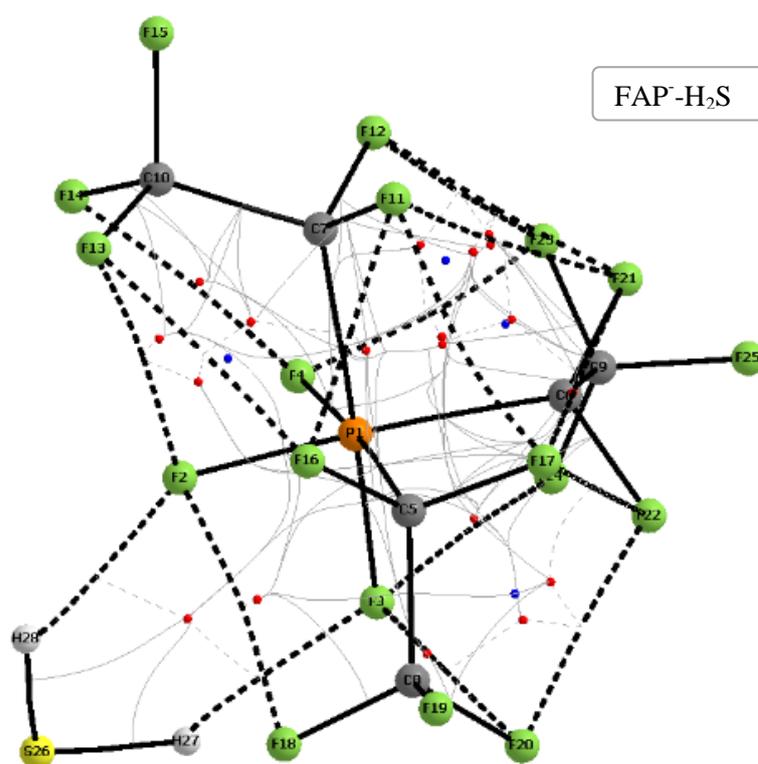
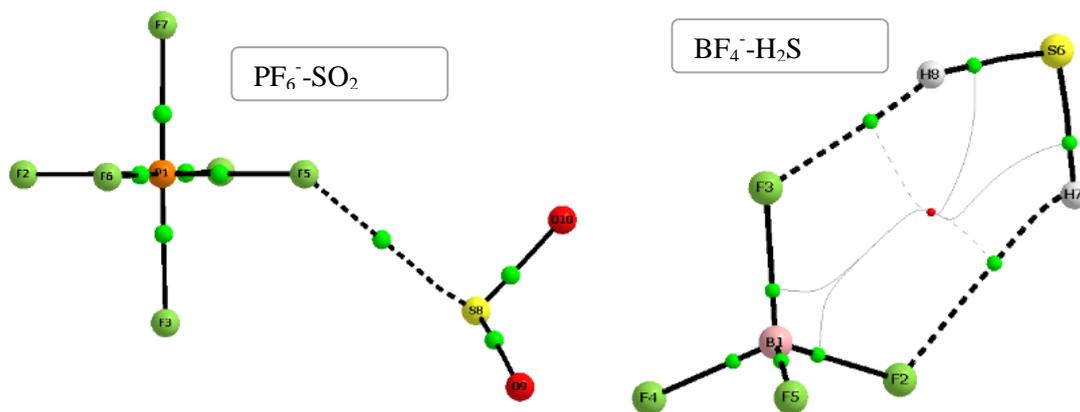
(Continua)



(Continua)

 $\text{BF}_4^- \cdot \text{CO}_2$  $\text{FAP}^- \cdot \text{SO}_2$ 

(Conclusão)



Fonte: do autor.

Tabela 3A- Dados de QTAIM para os PCL de sistemas cátion-gás.

(Continua)

Sistema	Átomos	CO <sub>2</sub>		Átomos	SO <sub>2</sub>		Átomos	H <sub>2</sub> S	
		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)		$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)
[TMA] <sup>+</sup>	O19-H7	0,005677	+0,019754	O20-H14	0,008346	+0,028408	S18-H16	0,003849	+0,011144
	O19-H10	0,005832	+0,020265	O20-H6	0,008234	+0,028281	S18-H6	0,003612	+0,010470
	O19-H13	0,005757	+0,020025	O20-H16	0,007771	+0,024167	S18-H14	0,006040	+0,015230
[TEA] <sup>+</sup>	O32-H25	0,005476	+0,019010	O32-H25	0,006024	+0,020716	S30-H8	0,005102	+0,013177
	O32-H5	0,004564	+0,016347	O32-H8	0,007063	+0,021889	S30-H25	0,003897	+0,011518
	O32-H8	0,004391	+0,015570	O32-H5	0,008796	+0,029947	S30-H5	0,002566	+0,007787
[TBA] <sup>+</sup>	O56-H16	0,004782	+0,017257	O56-H7	0,005647	+0,019333	S54-H25	0,004222	+0,012184
	O56-H7	0,004418	+0,015798	O56-H16	0,009115	+0,030422	S54-H6	0,002311	+0,007008
	-	-	-	-	-	-	S54-H48	0,001902	+0,005036
[THA] <sup>+</sup>	O80-H7	0,004825	+0,017128	O80-H43	0,008093	+0,025973	S54-H34	0,003666	+0,009579
	O80-H25	0,004512	+0,016429	O80-H6	0,007228	+0,023570	S78-H6	0,002663	+0,007940
				O80-H61	0,006151	+0,021387	S78-H43	0,004160	+0,011864
[Fosfônio] <sup>+</sup>	P1-O8	0,011233	+0,041940	O7-P1	0,016148	+0,053998	S78-H61	0,003639	+0,009497
[TMF] <sup>+</sup>	O20-H9	0,005379	+0,018611	O20-H14	0,007261	+0,024518	P1-S6	0,010000	+0,024600
	O20-H15	0,004991	+0,017391	O20-H10	0,006126	+0,019196	S18-H8	0,003971	+0,012284
	O20-H6	0,004679	+0,016431	O20-H8	0,007564	+0,025744	S18-H10	0,005750	+0,015115
[TEF] <sup>+</sup>	O32-H9	0,001482	+0,006297	O32-H14	0,007741	+0,025993	S18-H14	0,001948	+0,005926
	O32-H13	0,004891	+0,017329	O32-H25	0,006771	+0,022939	S30-H26	0,006187	+0,016134
	O32-H19	0,005551	+0,019225	O32-H8	0,005400	+0,016934	S30-H20	0,003174	+0,010099
[TBF] <sup>+</sup>	O56-H8	0,003801	+0,013775	O55-H43	0,006063	+0,018809	S30-H26	0,006187	+0,016134
	O56-H43	0,004633	+0,016214	O55-H8	0,006715	+0,022270	S54-H18	0,002463	+0,007333
	O56-H53	0,004160	+0,014766	O55-H53	0,006427	+0,021951	S54-H6	0,005175	+0,013515
[THF] <sup>+</sup>	H8-O79	0,003637	+0,013272	H77-O80	0,007556	+0,024042	S54-H42	0,002638	+0,008574
	H33-O79	0,004166	+0,015082	H8-O79	0,001825	+0,007166	H12-S78	0,005380	+0,014437
	H77-O79	0,004264	+0,015070	H47-O79	0,000454	+0,002158	S78-H27	0,002976	+0,009298
[C <sub>1</sub> mim] <sup>+</sup>				H33-O79	0,008332	+0,026690			
	O19-H7	0,010183	+0,040671	O18-H7	0,016050	+0,061282	S17-H7	0,010531	+0,027227

(Conclusão)									
[C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	O19-H11	0,003667	+0,013336	O19-H11	0,002586	+0,009011	-	-	-
	O22-H7	0,009864	+0,039084	O21-H7	0,015943	+0,061010	S20-H7	0,010053	+0,026176
[C <sub>3</sub> mim] <sup>+</sup>	O22-H13	0,003833	+0,013817	O22-H13	0,002215	+0,007977	S20-H13	0,002566	+0,008597
	O25-H7	0,009710	+0,038345	O25-H7	0,015033	+0,056067	S23-H7	0,009861	+0,025655
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	O25-H13	0,003881	+0,013968	O24-H13	0,004581	+0,014348	S23-H13	0,002657	+0,008821
	O27-H7	0,009687	+0,038218	O28-H7	0,015028	+0,056076	S26-H7	0,009746	+0,025420
[C <sub>5</sub> mim] <sup>+</sup>	O27-H15	0,003905	+0,014048	O26-H15	0,004352	+0,013743	S26-H15	0,002794	+0,009072
	O31-H7	0,009661	+0,038093	O31-H7	0,014923	+0,055418	S29-H7	0,009834	+0,025610
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup>	O31-H15	0,003898	+0,014026	O30-H15	0,004582	+0,014373	S29-H15	0,002795	+0,009199
	H17 - O32	0,004224	+0,014966	H17-O34	0,004376	+0,013825	H13-S33	0,010335	+0,026798
[C <sub>1</sub> Odmim] <sup>+</sup>	H13 - O32	0,009539	+0,037414	H13-O32	0,015050	+0,055825	-	-	-
	C21-O8	0,006482	+0,027814	H20 - O22	0,005681	+0,017822	H16 - S21	0,010462	+0,027117
[C <sub>1</sub> OC <sub>3</sub> Odmim] <sup>+</sup>	C3-O23	0,006731	+0,024569	H18 - O23	0,012330	+0,044013	H10 - S21	0,002609	+0,008739
	O33-H15	0,008729	+0,033714	H15 - O33	0,016569	+0,064877	H10 - S31	0,004968	+0,014588
	O33-H10	0,005515	+0,019357	O22 -S31	0,024915	+0,071611	O22 - H32	0,020285	+0,066003
-	-	-	-	H24 - O32	0,005633	+0,019663	H15 - S31	0,008060	+0,021576

Fonte: do autor.

Tabela 4A- Dados obtidos por QTAIM para PCA e PCG de sistemas cátion-gás.

(Continua)

Sistema	N° de átomos	CO <sub>2</sub>		N° de átomos	SO <sub>2</sub>		N° de átomos	H <sub>2</sub> S	
		ρ(ua)	∇ <sup>2</sup> ρ (ua)		ρ(ua)	∇ <sup>2</sup> ρ (ua)		ρ(ua)	∇ <sup>2</sup> ρ (ua)
[TMA] <sup>+</sup>	6	0,003597	+0,015196	6	0,004719	+0,019363	6	0,003189	+0,010018
	6	0,003579	+0,015133	6	0,004687	+0,019267	6	0,003285	+0,010347
	6	0,003557	+0,015067	6	0,004813	+0,019872	-	-	-
	8-PCG	0,003222	+0,014897	8(PCG)	0,004210	+0,019303	-	-	-
[TEA] <sup>+</sup>	6	0,003593	+0,014492	6	0,004892	+0,018890	6	0,003312	+0,010324

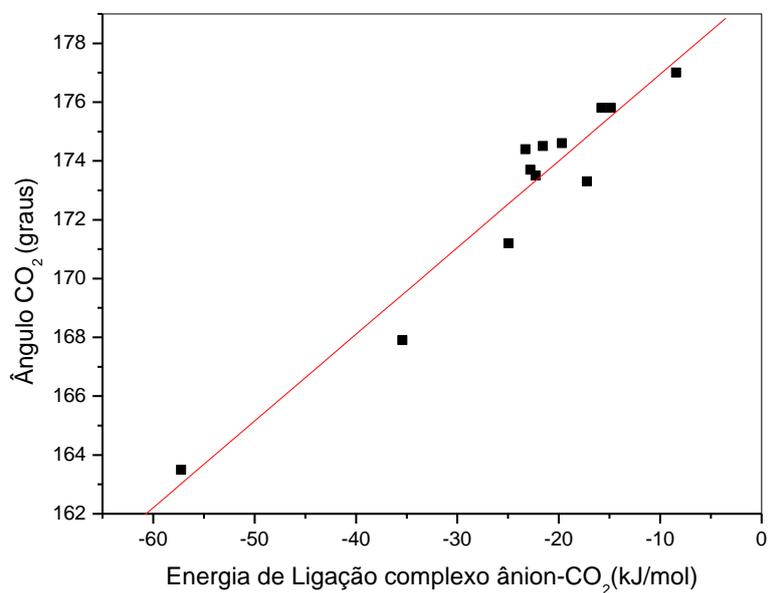
(Conclusão)

	6	0,003464	+0,013989	6	0,005137	+0,019466	6	0,002505	+0,008053
<b>[TBA]<sup>+</sup></b>	6	0,003287	+0,013541	6	0,004697	+0,018166	6	0,003042	+0,009181
							7	0,001871	+0,005301
<b>[THA]<sup>+</sup></b>	6	0,003364	+0,013804	6	0,005129	+0,019429	6	0,002308	+0,007061
				6	0,004555	+0,017961	6	0,002543	+0,007773
				6	0,004435	+0,017615	6	0,003032	+0,009059
				8 (PCG)	0,004241	+0,018122			
<b>[TMF]<sup>+</sup></b>	6	0,002592	+0,011823	6	0,003511	+0,015446	6	0,002407	+0,008318
	6	0,002508	+0,011499	6	0,003497	+0,015395	6	0,001848	+0,005927
	6	0,002556	+0,011668	6	0,003626	+0,016018			
	8-PCG	0,002477	+0,011549	8(PCG)	0,003496	+0,015398			
<b>[TEF]<sup>+</sup></b>	6	0,002626	+0,011307	6	0,003688	+0,015795	6	0,002294	+0,007880
	7	0,001413	+0,006160	6	0,003332	+0,014516	6	0,001411	+0,004795
	7	0,001418	+0,006198				8(PCG)	0,001401	+0,004705
	9-PCG	0,001355	+0,005938						
<b>[TBF]<sup>+</sup></b>	6	0,002153	+0,009578	6	0,003307	+0,014325	3	0,002307	+0,007196
	6	0,002331	+0,010133	6	0,003206	+0,014039	6	0,002212	+0,007481
	6	0,002334	+0,010218	6	0,003260	+0,014263			
	8-PCG	0,002098	+0,009696	8(PCG)	0,003095	+0,014263			
<b>[THF]<sup>+</sup></b>	-			8	0,003184	+0,011234	7	0,002803	+0,010386
<b>[C<sub>1</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003191	+0,013538	8	0,001716	+0,007200	-	-	
<b>[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003245	+0,013786	8	0,001546	+0,006552	6	0,002549	+0,008856
<b>[C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003258	+0,013851	8	0,002100	+0,008866	6	0,002621	+0,009108
<b>[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003268	+0,013893	8	0,002040	+0,008646	6	0,002684	+0,009487
<b>[C<sub>5</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003263	+0,013874	8	0,002021	+0,008650	6	0,002717	+0,009487
<b>[C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup></b>	6	0,003384	+0,014411	8	0,001949	+0,008380	-	-	
<b>[C<sub>10</sub>dmim]<sup>+</sup></b>	6	0,003759	+0,015000	8	0,001735	+0,007484	6	0,002596	+0,008995
<b>[C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Odmim]<sup>+</sup></b>	6	0,003734	+0,016094	11	0,002252	+0,010162	6	0,003760	+0,013006
				6	0,004979	+0,021997	11	0,001927	+0,006401

Fonte: do autor.

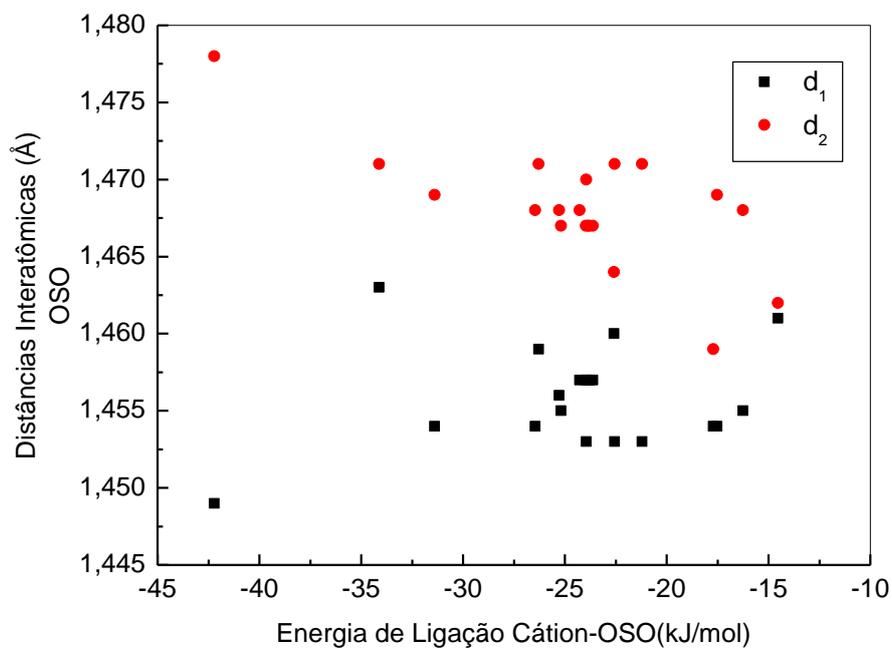
## D- Algumas Relações Gráficas

Figura 7A-Relação entre ângulo do gás CO<sub>2</sub> em função da energia de ligação do gás complexado com o ânion. R=0,96582.



Fonte: do autor.

Figura 8A-Relação entre distâncias interatômicas OSO em função da energia de ligação do gás complexado com o cátion.

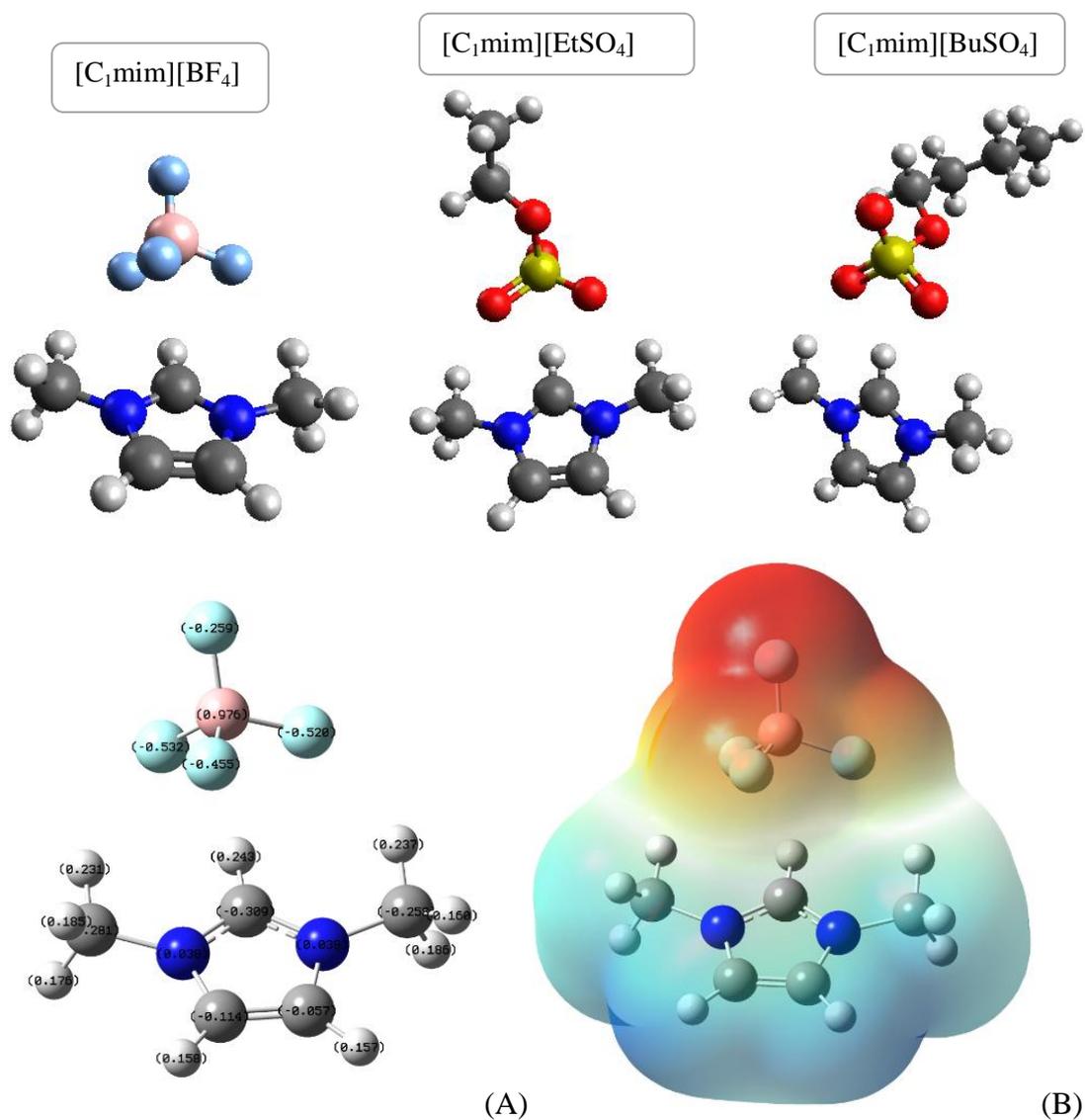


Fonte: do autor.

## E-Pares Iônicos

*Estruturas Otimizadas C<sub>1</sub>mim-ânion- Método B3LYP*

Figura 9A- Estruturas otimizadas para os sistemas C<sub>1</sub>mim-ânion. Abaixo, cargas parciais (A) e mapa de potencial eletrostático (B) para [C<sub>1</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

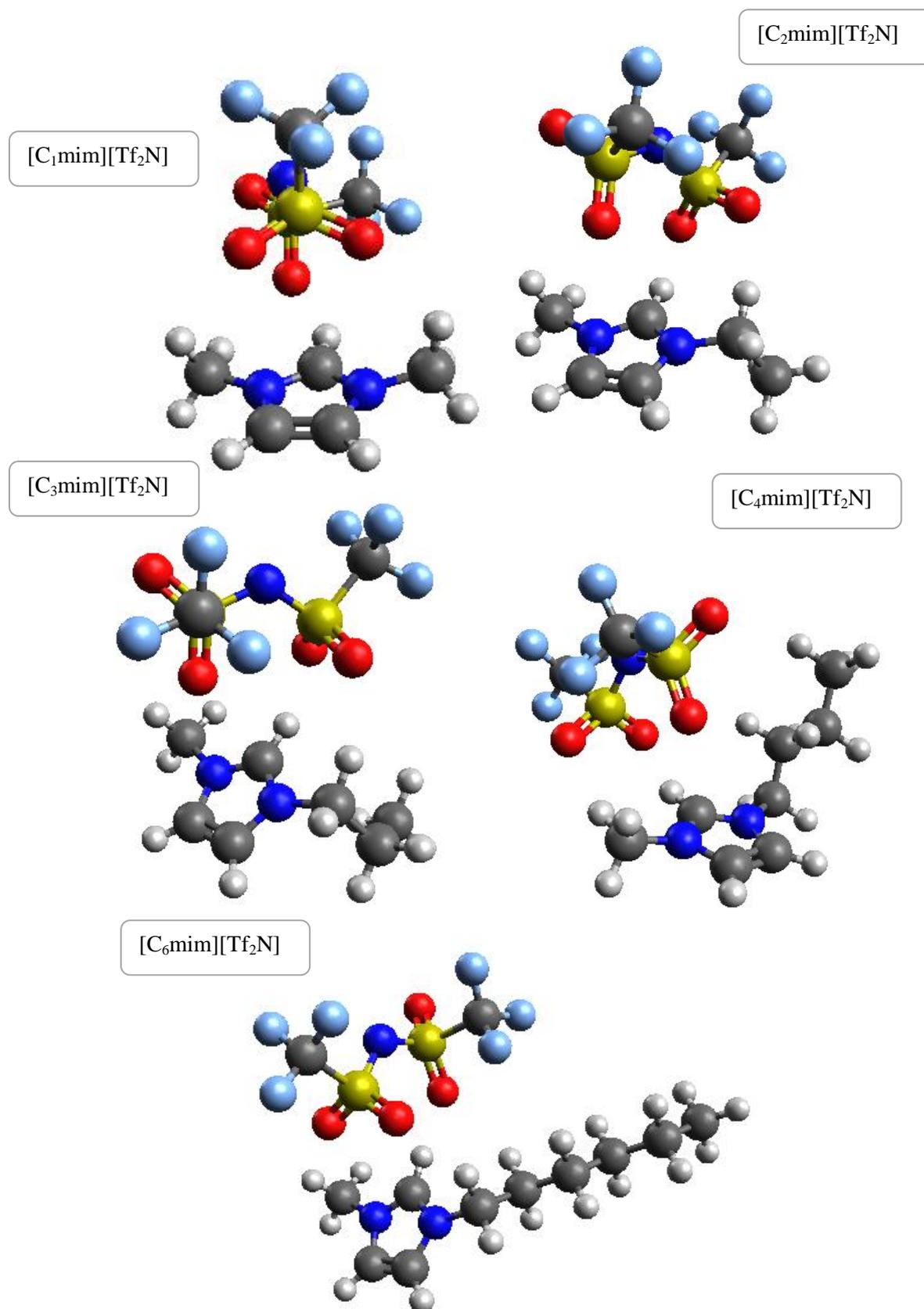


Fonte: do autor.

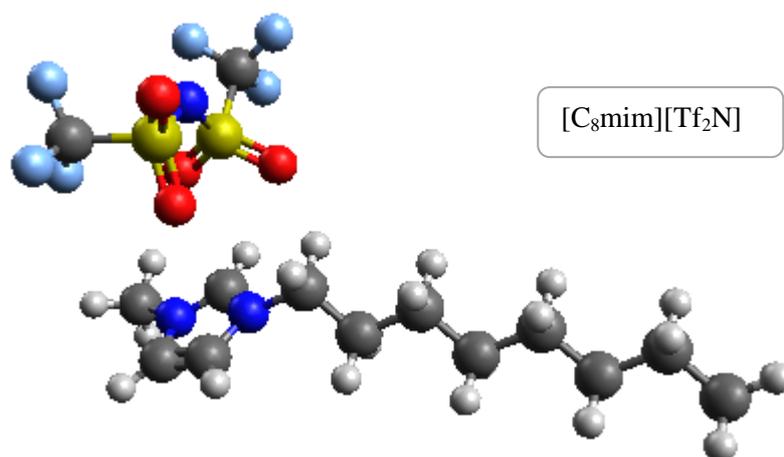
*Sistemas imim-tf2n*

Figura 10A- Estruturas otimizadas para os sistemas  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .

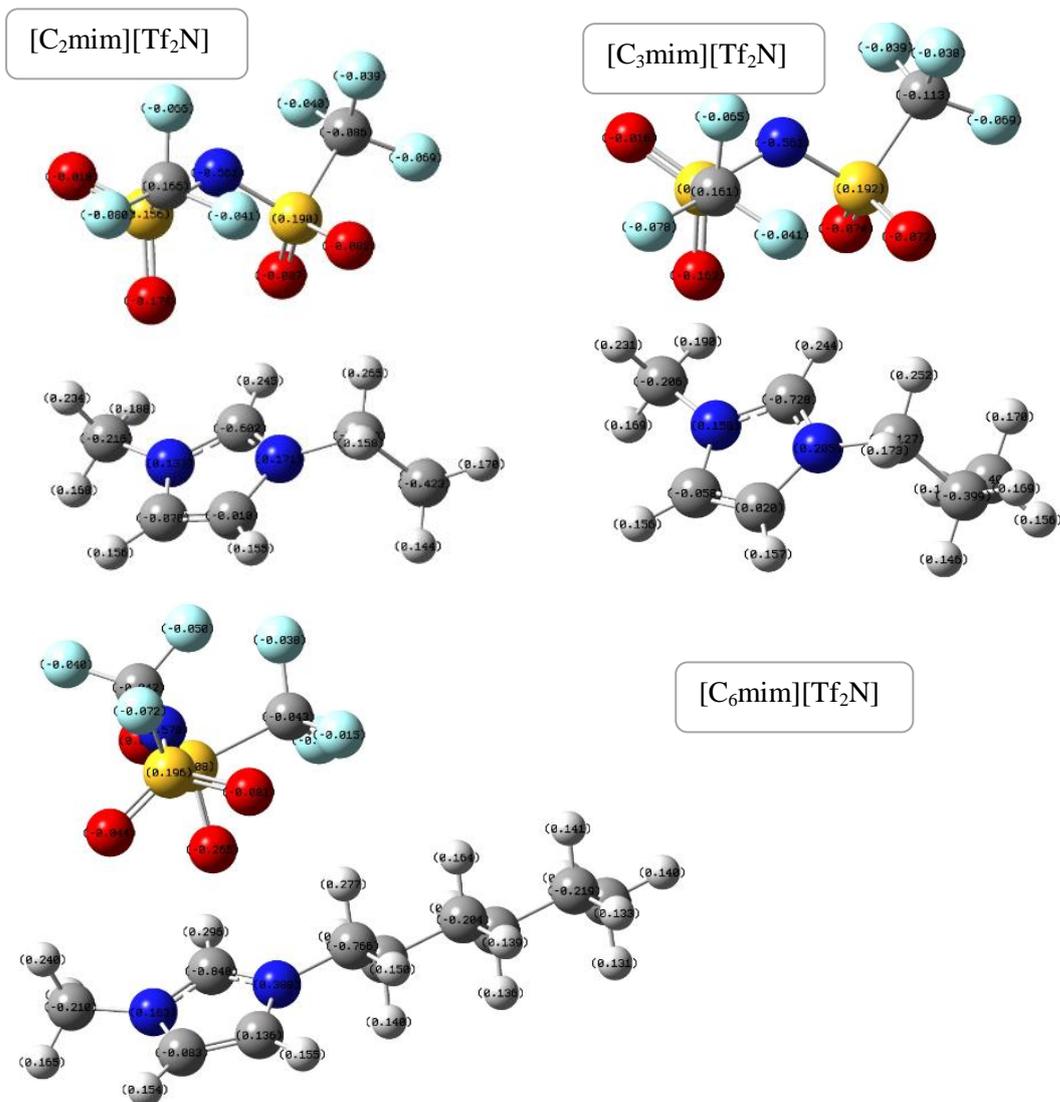
(Continua)



(Conclusão)

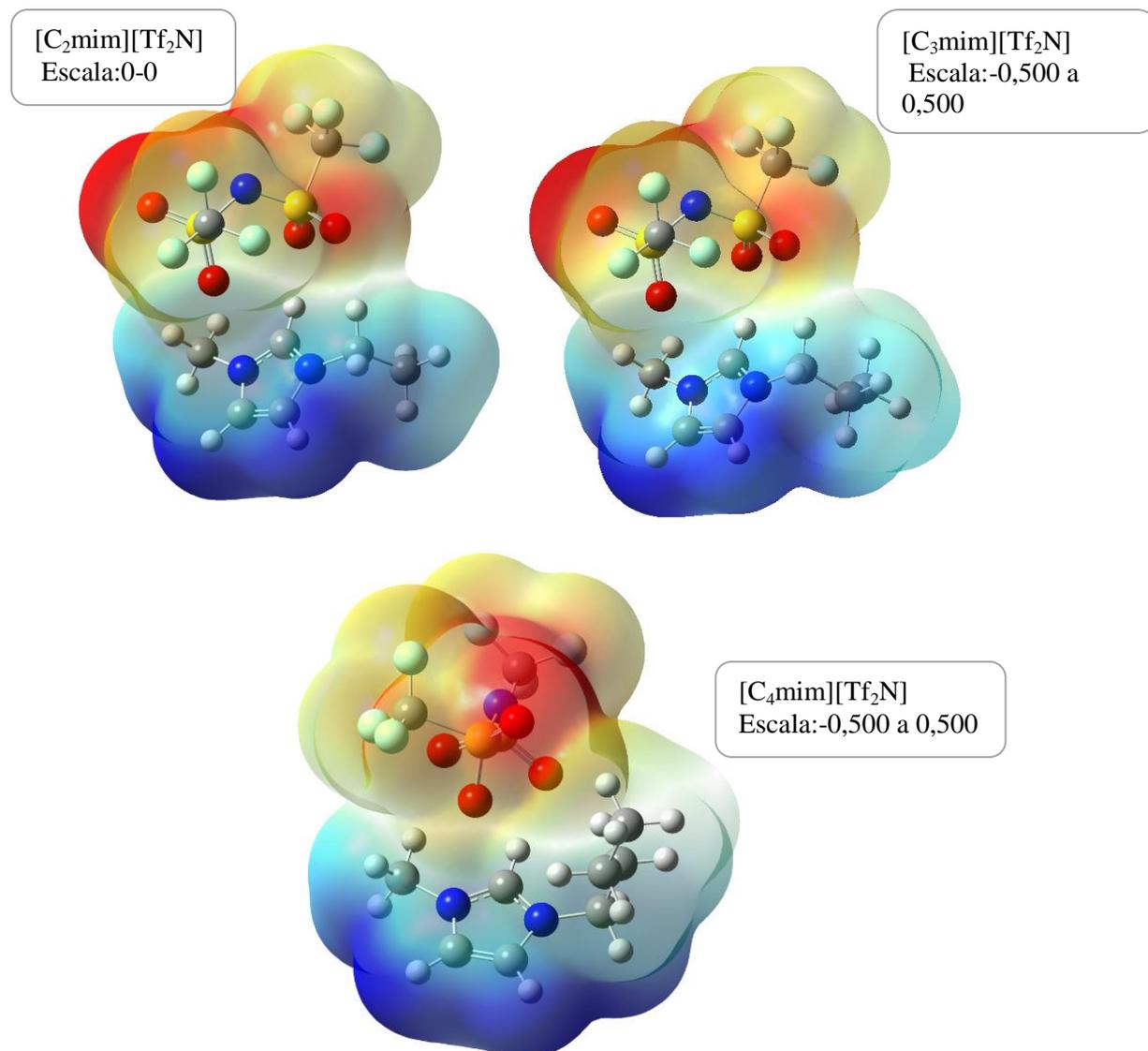


Fonte: do autor.

Figura 11- Cargas Parciais para os sistemas [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Método B3LYP.

Fonte: do autor.

Figura 12A- Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas indicados. Isovalor: 0,0004.

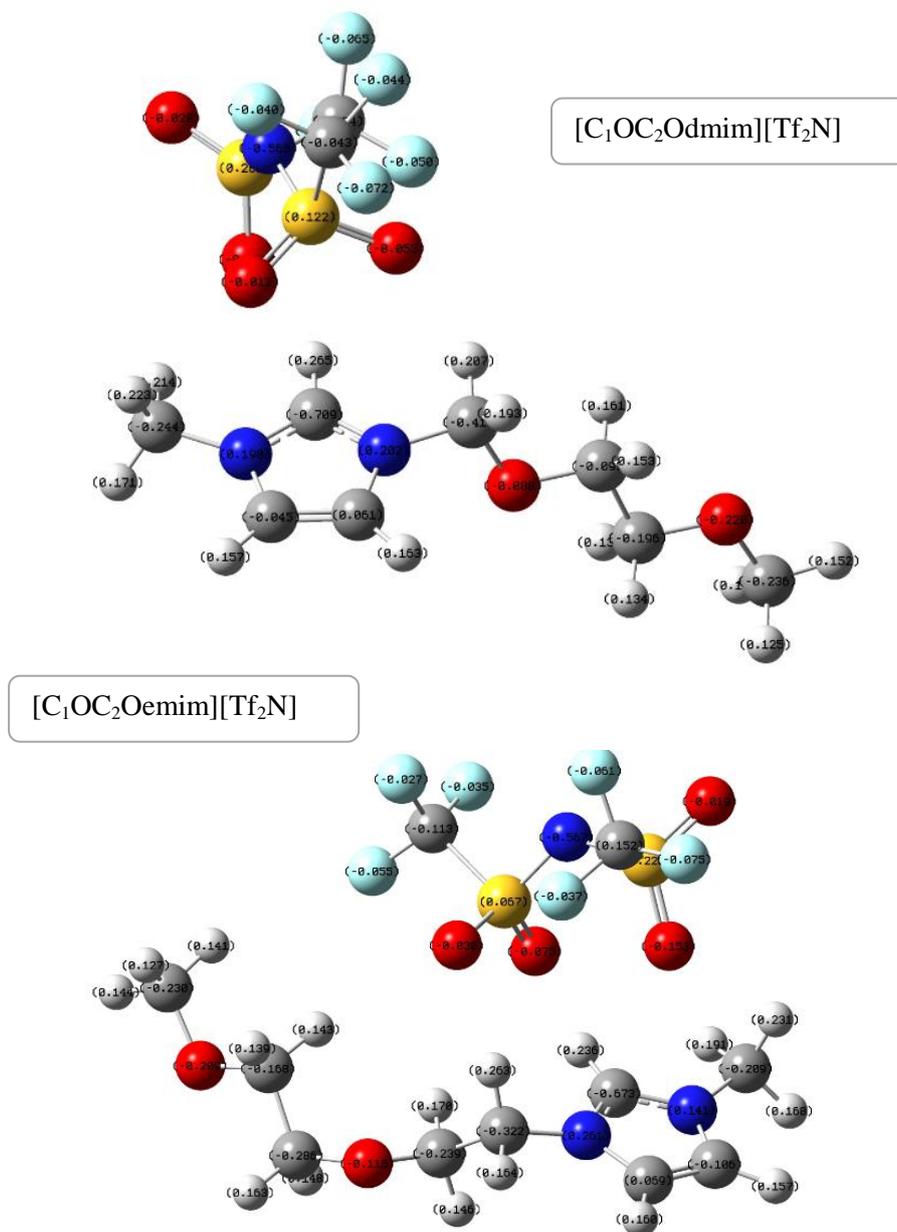


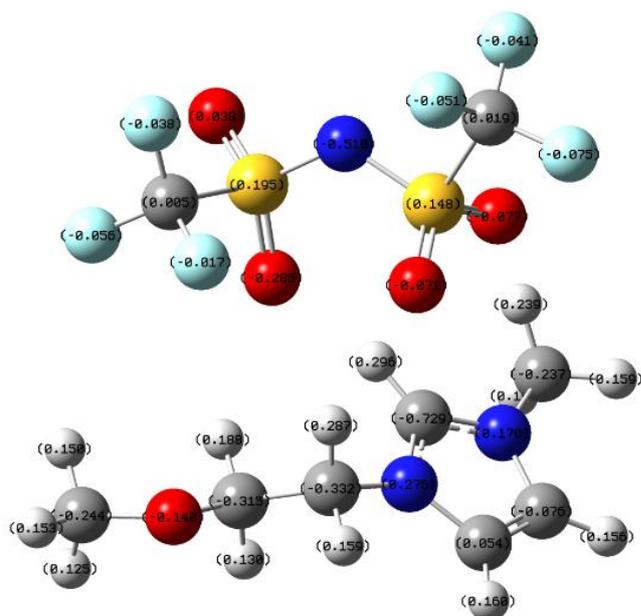
Fonte: do autor.

*Sistemas imim-o-tf2n*

Figura 13A- Cargas Parciais e Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas funcionalizados com grupamento éter. (A)  $[C_1OC_2Odmim][Tf_2N]$ ; (B)  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$ ; (C)  $[C_1Oemim][Tf_2N]$ .

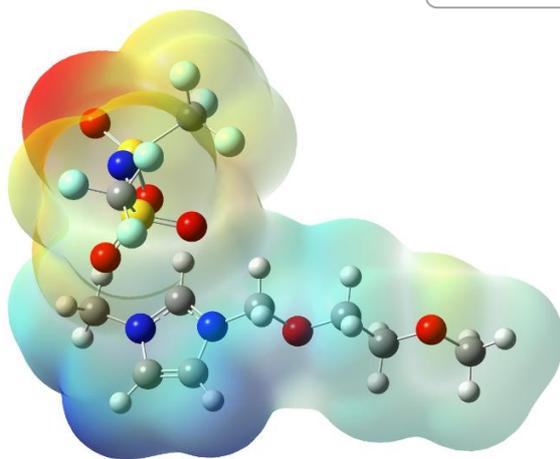
(Continua)



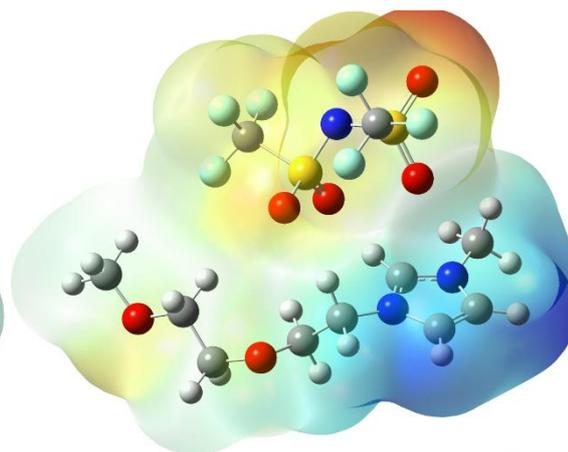


$[C_1Oemim][Tf_2N]$

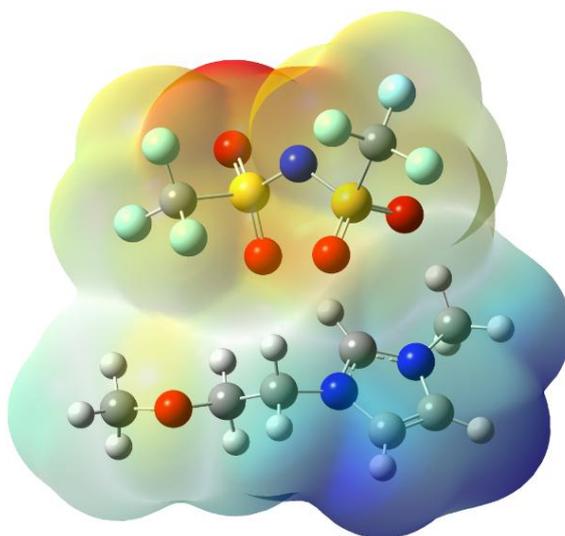
Escala: 0-0



(A)



(B)

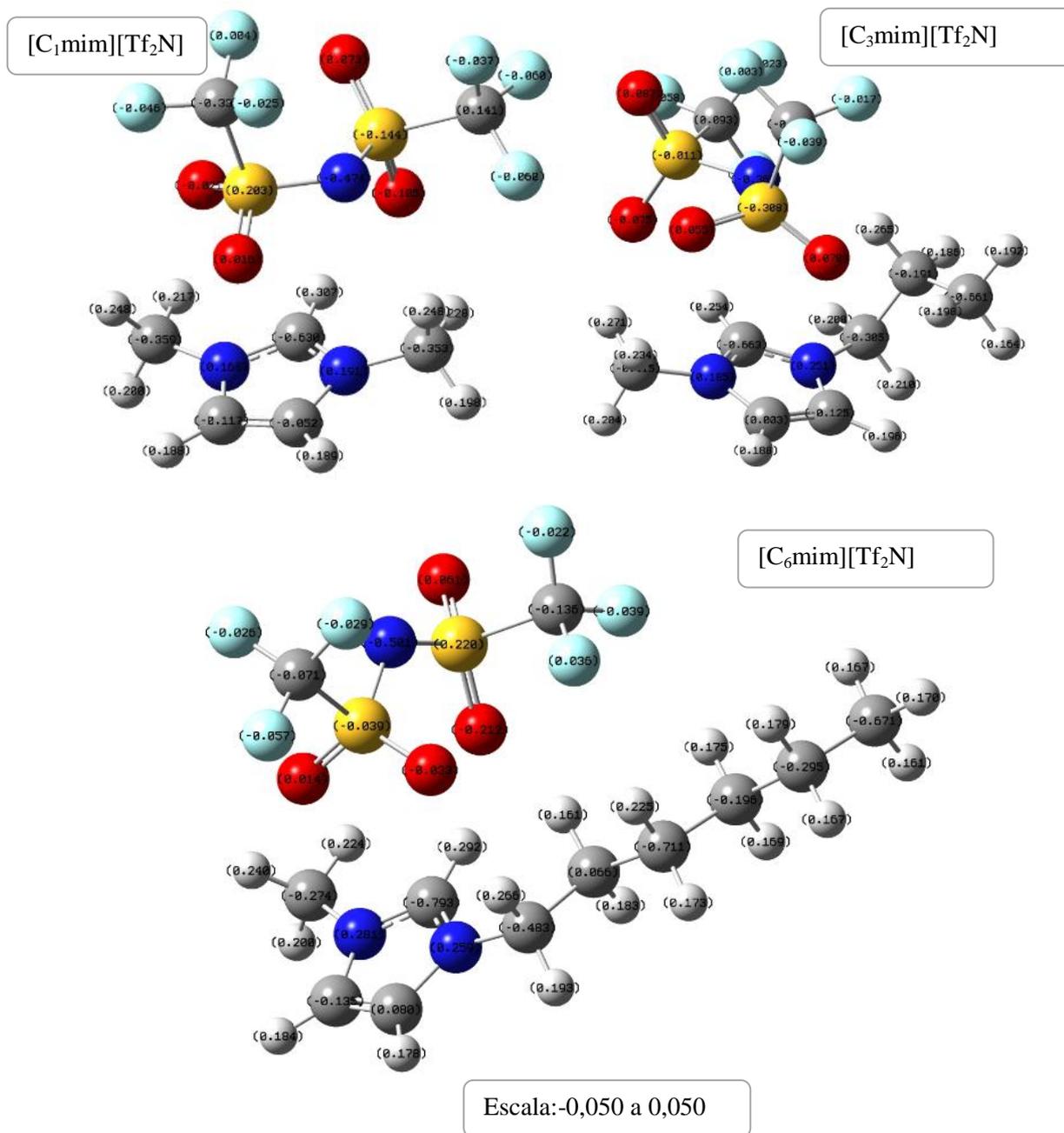


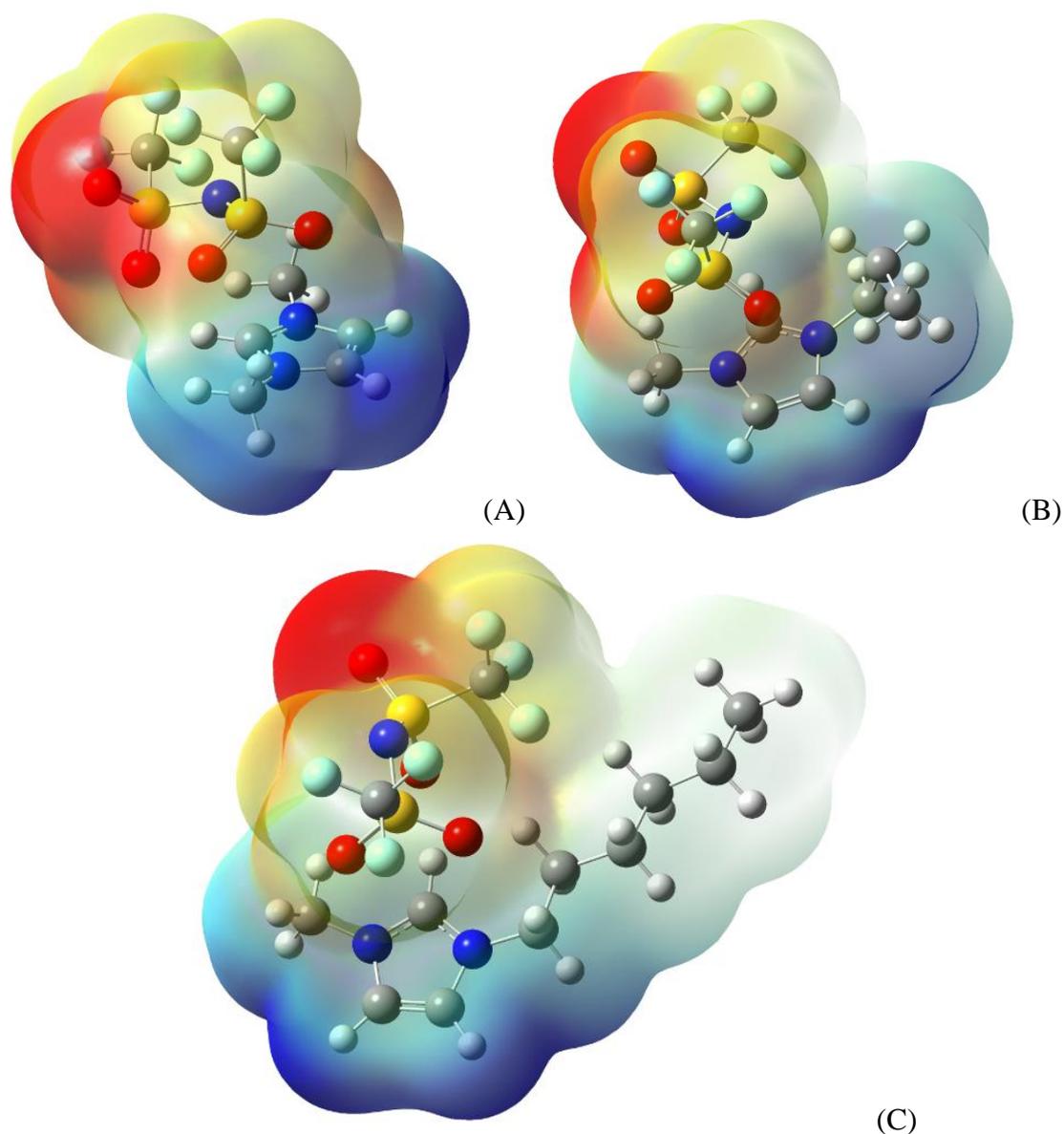
(C)

Fonte: do autor.

**M06-2X- *imim* *tf2n***[C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]

Figura 14A- Cargas Parciais e Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas baseados em imidazólio, método M06-2X. (A) [C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]; (B) [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]; (C) [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N].





Fonte: do autor.

### Dados de QTAIM

Tabela 5A-Densidade eletrônica sobre os PCL, PCA e PCG para os sistemas baseados em  $[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$  e  $[C_6mim][Tf_2N]$ . Método: B3LYP.

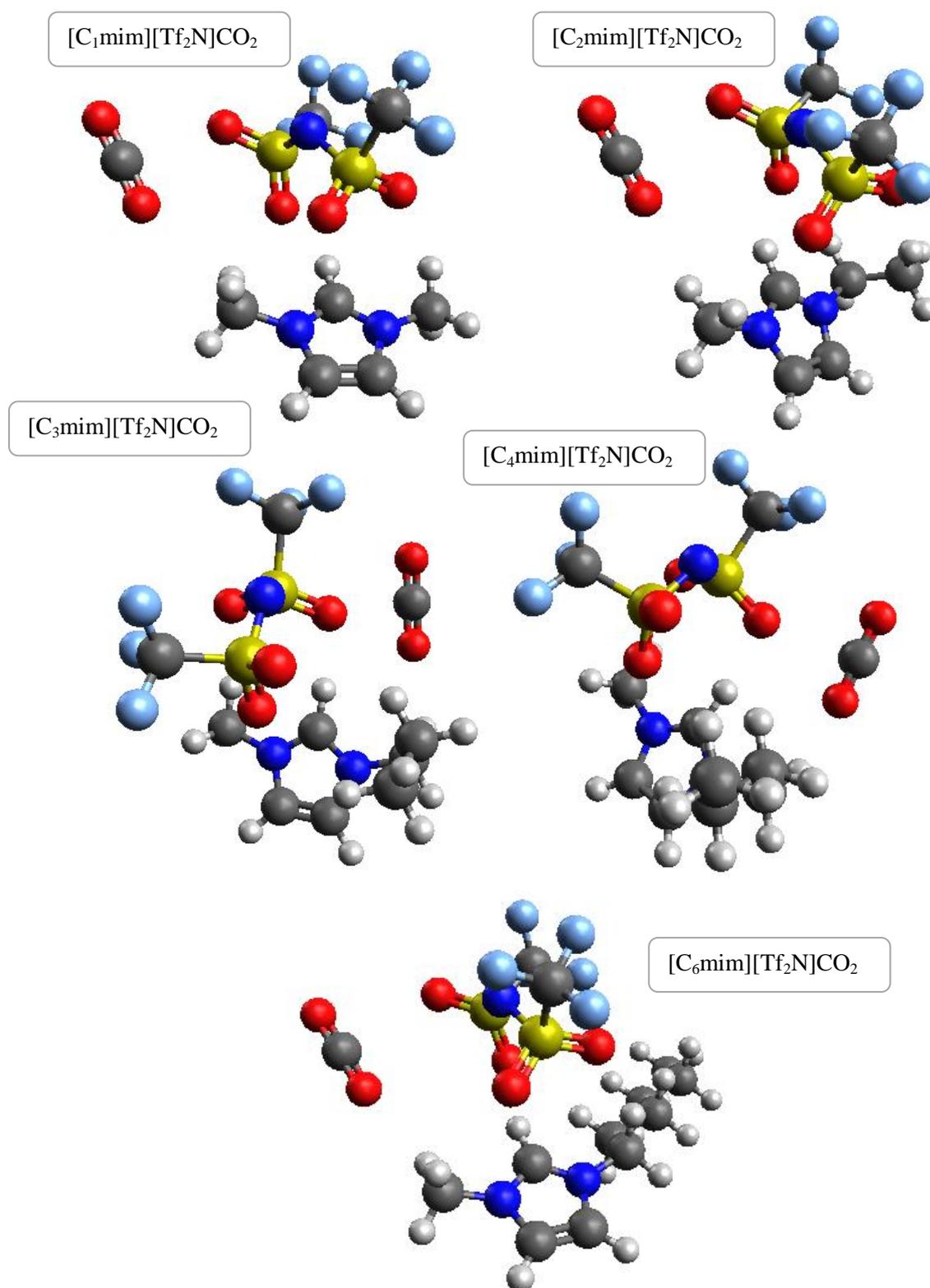
(Continua)

	Interação (PCL)	$\rho$ (ua)	$\nabla^2\rho$ (ua)	$\rho_{total}$ PCL+PCA+PCG
$[C_1OC_2Oemim][Tf_2N]$	O40-H11	0,007358	+0,028056	0,087156
	O40-C3	0,011986	+0,046267	
	H14-O34	0,023711	+0,085726	
	H17-O33	0,009042	+0,030528	
	H25-O33	0,005008	+0,018278	
	O33-H27	0,004784	+0,015697	
	F36-H30	0,002075	+0,009226	

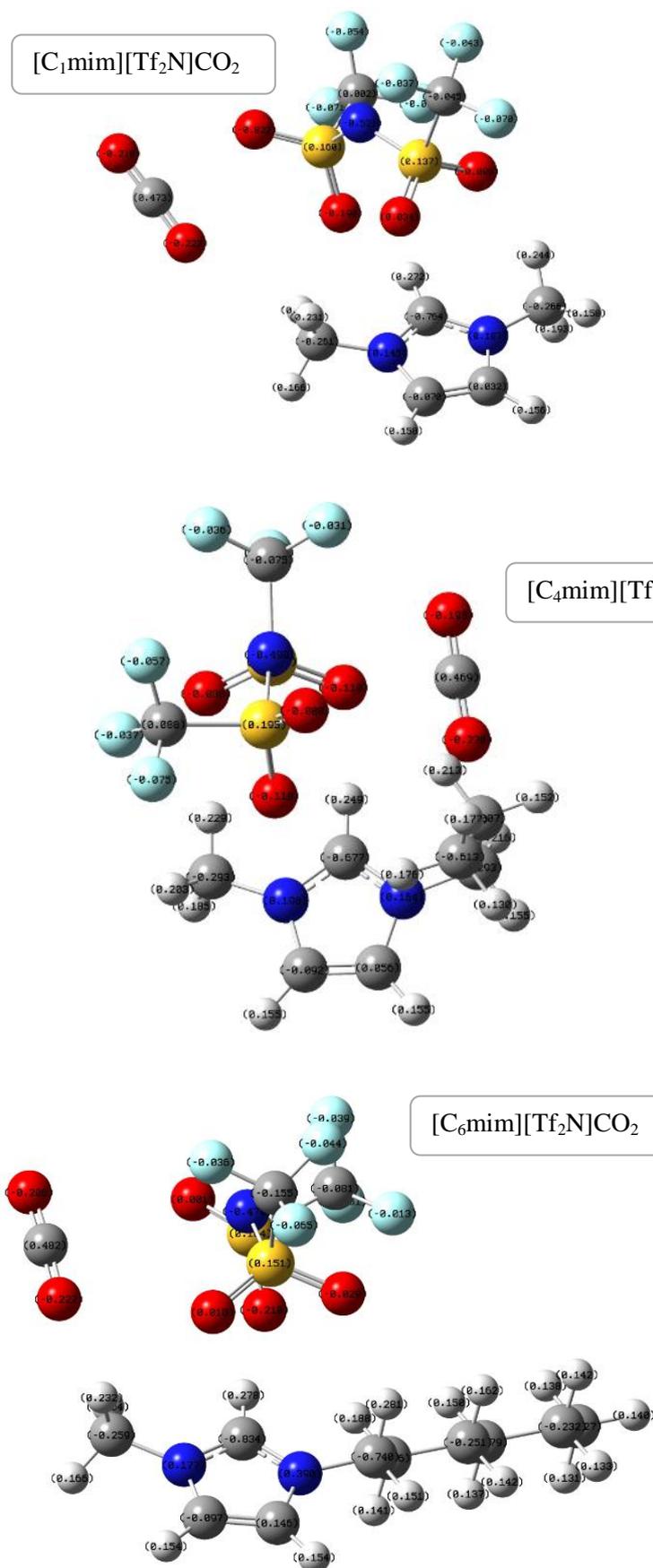
<i>[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]</i>	O14-H21	0,009034	+0,034421	0,093592
	O14-C16	0,008411	+0,029482	
	O15-C16	0,005420	+0,019566	
	H26-O13	0,025133	+0,099274	
	O15-H29	0,012449	+0,044059	
	O13-H33	0,005692	+0,019050	
	F10-H36	0,002434	+0,011023	
	F11-H39	0,000471	+0,002464	
<b>Átomos</b>				
<b>ρ(ua)</b>				
<b>PCA/PCG</b>				
<b>PCA</b>				
<b>∇<sup>2</sup>ρ</b>				
<b>(ua)</b>				
<i>[C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>Oemim][Tf<sub>2</sub>N]</i>	8	0,002967	+0,013135	
	7	0,005720	+0,022576	
	5	0,004749	+0,020305	
	5	0,006808	+0,030705	
	7	0,003034	+0,012101	
	9	0,001240	+0,005850	
<i>[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]</i>	7	0,005065	+0,020661	
	5	0,006398	+0,028128	
	5	0,005238	+0,020193	
	7	0,004576	+0,018081	
	7	0,000941	+0,005325	
	8	0,001067	+0,005871	
	7	0,000405	+0,002127	
<b>PCG</b>				
<i>[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]</i>	17	0,000858	+0,004794	

Fonte: do autor.

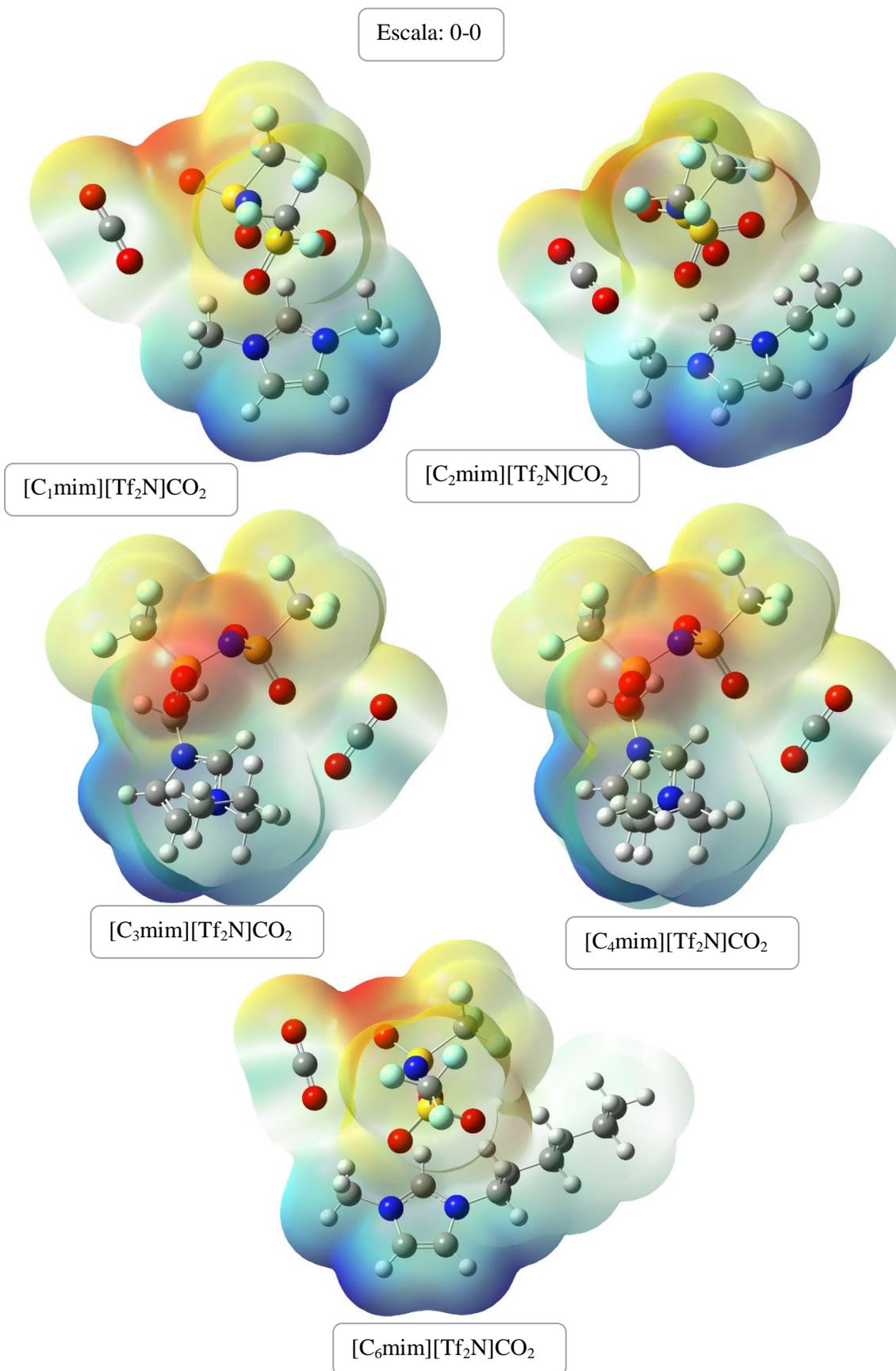
## F- Pares Iônicos-Gás

Figura 15A- Estruturas otimizadas dos sistemas  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$ . Método: B3LYP

Fonte: do autor.

Figura 16A- Cargas Parciais dos sistemas  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$ .

Fonte: do autor.

Figura 17A- Mapas de Potencial Eletrostático para os sistemas  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{CO}_2$ , método: B3LYP.

Fonte: do autor.

G- Dados Termodinâmicos calculados em fase gasosa.

***Critério de Convergência: Tight***

***Pares Iônicos***

Tabela 7A- Dados termodinâmicos para os pares iônicos.

<b>Sistema</b>	<b><math>\Delta G</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J/mol.K)</b>	<b><math>\Delta E_{CP}</math> (kJ/mol)</b>
[C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+295,59	+327,05	+0,106	-327,21
[C <sub>1</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	+305,99	+347,46	+0,139	-357,05
[C <sub>1</sub> mim][MeSO <sub>4</sub> ]	+318,90	+357,97	+0,131	-368,11
[C <sub>1</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	+320,63	+357,97	+0,126	-368,56
[C <sub>1</sub> mim][BuSO <sub>4</sub> ]	+316,02	+355,65	+0,133	-366,72
[C <sub>1</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	+281,46	+322,17	+0,137	-332,70
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+289,25	+320,88	+0,106	-321,14
[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+289,56	+320,03	+0,102	-318,49
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+287,41	+320,14	+0,110	-317,77
[C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+279,31	+320,45	+0,138	-317,81
[C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+278,27	+314,24	+0,121	-313,41
[C <sub>1</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]	+291,83	+330,45	+0,130	-329,07
[C <sub>1</sub> OC <sub>3</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]	+287,23	+321,98	+0,117	-376,86
[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Odmim][Tf <sub>2</sub> N]	+293,77	+325,15	+0,105	-325,60
[C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N]	+289,76	+321,90	+0,108	-326,07
[C <sub>1</sub> Oemim][Tf <sub>2</sub> N]	+285,58	+321,59	+0,121	-323,77

Fonte: do autor.

***Pares Iônicos-Gases***

Tabela 8A- Dados termodinâmicos obtidos para os sistemas pares iônicos-gás.

<b>Sistema</b>	<b><math>\Delta G_{Total}</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H_{Total}</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S_{Total}</math> (J/mol.K)</b>	<b><math>\Delta_{mist}G</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta_{mist}H</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta_{mist}S</math> (J/mol.K)</b>
[C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+276,33	+335,54	+0,199	19,26	8,49	0,093
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+269,99	+331,89	+0,208	19,26	11,01	0,102
[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+269,11	+328,72	+0,200	20,45	8,69	0,098
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+274,55	+329,30	+0,184	12,86	9,16	0,074
[C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+258,14	+329,68	+0,240	21,17	9,23	0,102

Fonte: do autor.

**Cr terio V-Tight**Tabela 9A- Dados termodinâmicos obtidos para os sistemas C<sub>n</sub>mim-Tf<sub>2</sub>N, com critério de convergência V-Tight, método B3LYP.

<b>Sistema</b>	<b>ΔG (kJ/mol)</b>	<b>ΔH (kJ/mol)</b>	<b>ΔS (J/mol.K)</b>	<b>ΔE<sub>CP</sub> (kJ/mol)</b>
[C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+295,36	+326,80	+0,106	-327,29
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+289,31	+320,63	+0,105	-320,85
[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+282,40	+322,36	+0,134	-318,13
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+285,72	+319,87	+0,115	-318,00
[C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	+279,50	+320,27	+0,137	-317,70

Fonte: do autor.

Tabela 10A- Dados termodinâmicos para os sistemas pares iônicos-gás, com critério de convergência V-Tight, método B3LYP.

<b>Sistema</b>	<b>ΔG<sub>Total</sub> (kJ/mol)</b>	<b>ΔH<sub>Total</sub> (kJ/mol)</b>	<b>ΔS<sub>Total</sub> (J/mol.K)</b>	<b>Δ<sub>mist</sub>G (kJ/mol)</b>	<b>Δ<sub>mist</sub>H (kJ/mol)</b>	<b>Δ<sub>mist</sub>S (J/mol.K)</b>
[C <sub>1</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+275,69	+335,28	+0,199	19,67	8,48	0,093
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+269,33	+331,67	+0,209	19,98	11,04	0,104
[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+270,77	+328,54	+0,194	11,63	6,18	0,060
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]CO <sub>2</sub>	+267,65	+329,14	+0,206	18,07	9,27	0,091

Fonte: do autor.