

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CRISTIANO LUIZ DIEI**

**SIMULAÇÃO DA DINÂMICA MOLECULAR DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS**

**Maringá**  
**Paraná – Brasil**  
**Julho de 2018**

**CRISTIANO LUIZ DIEI**

**SIMULAÇÃO DA DINÂMICA MOLECULAR DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Engenharia, área de Equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Vladimir Ferreira Cabral

Coorientador: Charles Rubber de Almeida Abreu

**Maringá**

**Paraná – Brasil**

**Julho de 2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

D561s Diel, Cristiano Luiz  
Simulação da dinâmica molecular de líquidos iônicos próticos / Cristiano Luiz Diel. -- Maringá, PR, 2018.  
xiii, 109 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral.  
Coorientador: Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Dinâmica molecular. 2. Líquidos iônicos. 3. Teoria do funcional de densidade. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient. II. Abreu, Charles Rubber de Almeida, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.29

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Cristiano Luiz Diel perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 31 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Presidente/Orientador



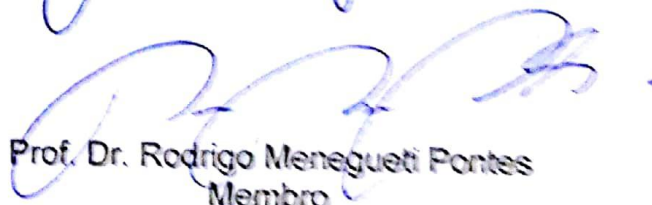
Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu  
Coorientador



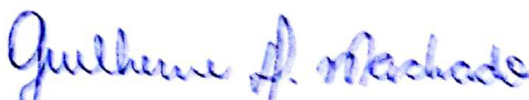
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Mattedi e Silva  
Membro



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho  
Membro



Prof. Dr. Rodrigo Meneguetti Pontes  
Membro



Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado  
Membro

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese,

Aos meus pais, exemplos que  
procuro sempre seguir;

E à minha esposa constante e  
presente inspiração em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores Vladimir Ferreira Cabral e Charlles Rubber de Almeida Abreu pelos ensinamentos, e pela dedicação na orientação deste trabalho.

A Denise Zempulski, minha esposa, que depois de tanto tempo continua sendo um motivo tão constante de alegria em minha vida.

Aos meus pais, João Luiz Diel e Vanira Carmen Bell'Aver Diel que sempre me serviram de exemplo e nunca deixaram de me apoiar.

Aos amigos Éder Surek Abílio e Renata Pereira Surek Abílio pela amizade nos momentos de alegria, e apoio nos momentos difíceis.

Aos amigos e colegas que me receberam muito bem nesta nova jornada, tornando-a muito mais agradável.

A todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

## EPÍGRAFE

“Procure ser um homem de valor, em vez de ser um homem de sucesso.”

Albert Einstein

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1. Líquidos Iônicos .....	17
2.2. Líquidos iônicos Apróticos .....	18
2.3. Líquidos iônicos Próticos .....	18
2.4. Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos .....	19
2.4.1. Densidade .....	20
2.4.2. Pressão de vapor .....	20
2.5. Aplicações de Líquidos Iônicos .....	21
2.6. Simulação .....	21
2.6.1. Motivação e aplicações da simulação computacional .....	21
2.6.2. Revisão de trabalhos de simulação .....	23
2.7. Considerações Finais .....	27
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>28</b>
3.1. Métodos <i>Ab initio</i> .....	28
3.1.1. Aproximação de Hartree-Fock .....	28
3.1.2. Teoria do Funcional de Densidade .....	29
3.1.3. Métodos Híbridos .....	29
3.1.4. Conjuntos de base .....	29
3.2. Dinâmica Molecular .....	30
3.2.1. Equações de movimento para sistemas atômicos .....	30
3.2.2. Método de diferenças finita .....	33
3.2.3. Condições de Contorno Periódicas .....	35
3.3. Campos de força .....	36
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>38</b>
4.1. Otimização das estruturas dos líquidos iônicos.....	38
4.2. Dinâmica molecular .....	39
4.2.1. Preparação dos Arquivos Para a Simulação .....	40
4.2.2. Arquivo das Coordenadas (PDB) .....	40
4.2.3. Arquivo das Interações Entre os Átomos (PSF).....	41
4.2.4. Configuração da Simulação .....	41
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>42</b>
5.1. Campo de Força .....	42
5.2. Resultados de Dinâmica Molecular.....	42
5.3. Estrutura Molecular.....	44
5.4. Propriedades de Equilíbrio .....	47



5.4.1. Volume Molar.....	47
5.5. Expansividade Volumétrica .....	48
5.6. Compressibilidade Isotérmica .....	51
5.7. Velocidade do som .....	56
5.8. Densidade de Energia Coesiva.....	58
5.9. Comentários Finais.....	60
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>70</b>
A. Estruturas Otimizadas e Parâmetros dos Campos de Forças.....	70
B. Arquivo PDB .....	96
C. Arquivo de Topologia.....	97
D. Arquivo dos Parâmetros do Campo de Força.....	98
E. Arquivo PSF .....	100
F. Arquivo de Configuração.....	102
G. Distribuições de Função Radial.....	104

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de blocos ilustrando a conectividade entre as áreas experimental, teórica e de simulação. Adaptado de Allen e Tildesley (1987). .....	23
Figura 5.1 Energia total do sistema de 300 pares de cátion-ânion do líquido iônico [2-HEA][Ac].....	43
Figura 5.2 Funções de Distribuição radial para o [2HEA][Ac] a 298K e 1 atm .....	46
Figura 5.3 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [2 HEA]. .....	49
Figura 5.4 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [m 2 HEA]. ...	50
Figura 5.5 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [2 HDEA].....	50
Figura 5.6 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [2-HEA] .....	55
Figura 5.7 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [m-2-HEA].....	55
Figura 5.8 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [BHEA].....	56
Figura A.1 Estrutura otimizada do [2-HEA][Ac] com notação dos átomos. ....	70
Figura A.2 Estrutura otimizada do [2-HEA][Pr] com notação dos átomos. ....	70
Figura A.3 Estrutura otimizada do [2-HEA][Bu] com notação dos átomos. ....	71
Figura A.4 Estrutura otimizada do [2-HEA][Pe] com notação dos átomos. ....	71
Figura A.5 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Ac] com notação dos átomos. ....	72
Figura A.6 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Pr] com notação dos átomos. ....	72
Figura A.7 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Bu] com notação dos átomos. ....	73
Figura A.8 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Pe] com notação dos átomos. ....	73
Figura A.9 Estrutura otimizada do [BHEA][Ac] com notação dos átomos. ....	74
Figura A.10 Estrutura otimizada do [BHEA][Pr] com notação dos átomos. ....	75
Figura A.11 Estrutura otimizada do [BHEA][Bu] com notação dos átomos. ....	76
Figura A.12 Estrutura otimizada do [BHEA][Pe] com notação dos átomos. ....	77
Figura G.1 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Pr] a 298K e 1 atm .....	104
Figura G.2 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Bu] a 298K e 1 atm .....	104
Figura G.3 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Pe] a 298K e 1 atm .....	105
Figura G.4 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Ac] a 298K e 1 atm ..	105
Figura G.5 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Pr] a 298K e 1 atm..	106
Figura G.6 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Bu] a 298K e 1 atm .	106
Figura G.7 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Pe] a 298K e 1 atm..	107
Figura G.8 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Ac] a 298K e 1 atm .....	107
Figura G.9 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Pr] a 298K e 1 atm.....	108
Figura G.10 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Bu] a 298K e 1 atm.....	108
Figura G.11 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Pe] a 298K e 1 atm.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Comparação da contribuição dos vários termos na energia total do sistema.....	44
Tabela 5.2 Primeiro pico das funções radiais de coordenação e número de coordenação.....	46
Tabela 5.3 Comparação entre volume molar simulado e experimental e expansividade volumétrica ( $\alpha_P$ ) simulada e medida experimentalmente.....	48
Tabela 5.4 Compressibilidade isotérmica em função da temperatura.....	52
Tabela 5.5 Capacidade calorífica a pressão constante ( $c_P$ ) em função da temperatura para os líquidos iônicos estudados.....	52
Tabela 5.6 Capacidade calorífica a volume contante ( $c_V$ ) em função da temperatura para os líquidos iônicos estudados.....	53
Tabela 5.7 Capacidade Calorífica a Pressão Constante.....	54
Tabela 5.8 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [2-HEA].....	57
Tabela 5.9 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [m-2-HEA].....	57
Tabela 5.10 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [BHEA].....	58
Tabela 5.11 Densidade de energia coesiva em função da temperatura.....	59
Tabela A.1 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Ac].....	77
Tabela A.2 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Pr].....	78
Tabela A.3 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Bu].....	78
Tabela A.4 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Pe].....	79
Tabela A.5 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Ac].....	79
Tabela A.6 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Pr].....	80
Tabela A.7 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Bu].....	80
Tabela A.8 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Pe].....	81
Tabela A.9 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Ac].....	81
Tabela A.10 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Pr].....	82
Tabela A.11 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Bu].....	82

Tabela A.12 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Pe] .....	83
Tabela A.13 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Ac] .....	84
Tabela A.14 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Pr] .....	85
Tabela A.15 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Bu] .....	86
Tabela A.16 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Pe] .....	87
Tabela A.17 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Ac] .....	88
Tabela A.18 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Pr] .....	89
Tabela A.19 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Bu] .....	90
Tabela A.20 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Pe] .....	91
Tabela A.21 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Ac] .....	92
Tabela A.22 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Pr] .....	93
Tabela A.23 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Bu] .....	94
Tabela A.24 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Pe] .....	95

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_i$	aceleração da partícula $i$
$c$	densidade de energia coesiva
$c_p$	capacidade calorífica a pressão constante
$c_v$	capacidade calorífica a volume constante
$F_i$	Força exercida sobre a partícula $i$
$k_{ijk}^a$	constante de força angular
$k_{ij}^b$	constante de força da ligação
$k_{ijkl}^\phi$	constante de força do diedro
$k_B$	Constante de Boltzmann
$M$	massa molar
$m_i$	massa da partícula $i$
$n_{ijkl}$	multiplicidade do diedro
$P$	Pressão
$q_i$	carga parcial do átomo $i$
$r_i$	posição da partícula $i$
$r_{ij}$	distância entre as partículas $i$ e $j$ em um determinado instante de tempo
$r_{eq}$	distância de equilíbrio entre as partículas $i$ e $j$
$t$	tempo
$T$	Temperatura
$u$	velocidade do som
$U_a$	energia de deformação angular
$U_b$	energia de deformação de ligação
$U_d$	energia de deformação dos diedros
$U_i$	energia imprópria de deformação de diedros
$U_C$	energias de interação de Coulomb

$U_{LJ}$	potencial de Lennard-Jones
$v_i$	velocidade da partícula $i$
$V$	Volume
$\alpha_p$	expansividade volumétrica
$\delta_{ijkl}$	fase do diedro
$\varepsilon_{ij}$	profundidade do poço de energia potencial da interação entre os átomos $i$ e $j$
$\varepsilon_0$	a constante de permissividade dielétrica no vácuo
$\varphi_{ijkl}$	é o ângulo formado pelo diedro
$\nabla V_i$	gradiente de energia potencial da partícula $i$
$\phi_{ijk}$	ângulo formado entre os átomos $i, j$ e $k$ em um dado instante de tempo
$\phi_{eq}$	ângulo de equilíbrio
$\kappa_T$	Compressibilidade isotérmica
$\rho$	densidade
$\sigma_{ij}$	diâmetro do poço de energia potencial da interação entre os átomos $i$ e $j$
$\omega_{ijkl}$	termo de energia imprópria
$\omega_{eq}$	termo de equilíbrio da energia imprópria do diedro

## RESUMO

Líquidos iônicos são uma classe de solventes que apresentam uma série de propriedades interessantes, que possibilitam a sua utilização como substituinte dos solventes orgânicos tradicionalmente utilizados. Estes solventes podem ser divididos em duas classes: próticos e apróticos. A principal diferença entre esses dois tipos é que os líquidos iônicos próticos possuem um ou mais prótons disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio. Os líquidos iônicos próticos têm recebido menor atenção acadêmica quando comparados aos líquidos apróticos. Antes da utilização desses solventes em um determinado processo, é necessário o conhecimento de suas propriedades termodinâmicas, de transporte e de equilíbrio de fases. A utilização de métodos experimentais para a determinação de propriedades pode ser dispendiosa. Simulações atomísticas detalhadas empregando um campo de força molecular completo são uma das opções susceptíveis de serem utilizadas na determinação destas propriedades. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo principal propor campos de forças atomísticos para os líquidos iônicos próticos formados pelos cátions 2-(hidroxi) etilamônio, [2-HEA], N-metil-2-(hidroxi) etilamônio, [m-2-HEA], e bis(2-hidroxietil)amônio, [BHEA], e ânions acetato [Ac], propanoato [Pr], butanoato [Bu] e pentanoato [Pe]. Os campos de força atomísticos propostos são uma combinação de resultados de cálculos de teoria de funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) com nível de teoria B3LYP e a base 6-311g(d) e parâmetros do campo de força CHARMM 36. Simulações de dinâmica molecular foram efetuadas no ensemble isotérmico-isobárico (NPT) em quatro diferentes temperaturas (25, 40, 55 e 80 °C) à pressão de 1 atm. As simulações de Dinâmica Molecular (MD) foram realizadas para 300 moléculas, de cada líquido iônico. A partir dos resultados das simulações foram computadas funções de distribuição radial ( $g(r)$ ) entre átomos representativos do cátion e ânion para cada líquido iônico com o intuito de obter um melhor entendimento da estrutura dos líquidos iônicos estudados. Dependendo do líquido iônico, a primeira camada de solvatação de cada íon tinha em média um número de coordenação que variava de 2 a 4. Também foram calculadas, usando-se os resultados dessas simulações, as seguintes propriedades: volume molar, expansividade volumétrica, compressibilidade isotérmica, capacidades caloríficas a volume constante e a pressão constante, velocidades do som e densidade de energia coesiva. A comparação dessas propriedades calculadas com dados disponíveis na literatura mostra que os campos de força propostos conseguem capturar de forma qualitativa o comportamento dos líquidos iônicos estudados. Os resultados obtidos para o cálculo do volume molar, expansividade volumétrica e velocidade do som são bons. Entretanto, discrepâncias sistemáticas foram obtidas na determinação das capacidades caloríficas e da compressibilidade isotérmica.

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular, Líquidos iônicos, CHARMM 36, Teoria do Funcional de Densidade..

## Molecular Dynamics Simulation of Protic Ionic Liquids

### ABSTRACT

Ionic liquids are a class of solvents that have a number of interesting properties, which make it possible to use them as a substitute for the organic solvents traditionally used. These solvents can be divided into two classes: protic and aprotic. The main difference between these two types is that protic ionic liquids have one or more protons available for the formation of hydrogen bonds. Protic ionic liquids have received less academic attention when compared to aprotic liquids. Prior to the use of these solvents in a given process, it is necessary to know their thermodynamic, transport and phase equilibrium properties. The use of experimental methods for the determination of properties can be expensive. Detailed atomistic simulations employing a complete molecular force field are one of the options that can be used to determine these properties. Thus, the present work has as main objective to propose atomistic force fields for the protic ionic liquids formed by cations 2-(hydroxy) ethylammonium, [2-HEA], N-methyl-2-(hydroxy) ethylammonium, [m-2-HEA], and bis (2-hydroxyethyl) ammonium, [BHEA], and anions acetate [Ac], propanoate [Pr], butanoate [Bu] and pentanoate [Pe]. The proposed atomistic force fields are a combination of Density Functional Theory (DFT) computation results with B3LYP theory level and basis set 6 311g(d) and CHARMM 36 force field parameters. Molecular dynamics were performed in the isothermal-isobaric ensemble (NPT) at four different temperatures (25, 40, 55 and 80 °C) at a pressure of 1 atm. Molecular Dynamics (MD) simulations were performed for 300 molecules of each ionic liquid. From the results of the simulations, radial distribution functions ( $g(r)$ ) were computed between atoms representative of the cation and anion for each ionic liquid in order to obtain a better understanding of the structure of the ionic liquids studied. Depending on the ionic liquid, the first solvation layer of each ion had on average a coordination number ranging from 2 to 4. Using the results of the molecular dynamics simulation the following properties were also calculated: molar volume, volumetric expansivity, isothermal compressibility, heat capacities at constant volume and at constant pressure, sound velocities and cohesive energy density. The comparison of these calculated properties with data available in the literature shows that the proposed force fields can qualitatively capture the behavior of the ionic liquids studied. The results obtained for the calculation of molar volume, volumetric expansivity and sound velocity are good. However, systematic discrepancies were obtained in the determination of heat capacities and isothermal compressibility.

**Key-words:** Molecular Dynamics, Ionic Liquid, CHARMM 36, Density Functional Theory.



## 1. INTRODUÇÃO

Segundo Seddon et al. (2000) e Roth (2009), líquidos iônicos à temperatura ambiente são sais que apresentam pontos de fusão abaixo de 100°C. Esses líquidos são uma classe de solventes com várias propriedades interessantes do ponto de vista da aplicação dessas substâncias em diferentes tipos de processos. Dentre essas propriedades de interesse pode-se citar o baixo ponto de fusão, a pressão de vapor negligenciável, a alta estabilidade térmica, a não inflamabilidade, além de possuírem uma elevada capacidade de solvatação de compostos, tanto polares quanto apolares (Mattedi *et al.*, 2011).

Devido a suas propriedades, os líquidos iônicos apresentam algumas vantagens quando comparados com os solventes orgânicos usualmente utilizados. Uma delas é a simplicidade em sua fabricação e na facilidade com que podem ser alteradas suas propriedades de forma significativa por meio da troca de um cátion ou anion que compõe a sua estrutura química.

Como os líquidos iônicos não evaporam, eles não contribuem para a poluição da atmosfera como compostos orgânicos voláteis. Por isso eles têm sido chamados de solventes verdes (Roth, 2009). Dessa forma, a substituição de solventes orgânicos tradicionais, tóxicos e altamente voláteis, por líquidos iônicos é justificada, principalmente pela redução de compostos iônicos voláteis na atmosfera (Brennecke & Maginn, 2001).

O grande custo associado com a adoção de líquidos iônicos em muitas aplicações é o custo do líquido iônico em si, não sendo necessários equipamentos específicos para a utilização desta tecnologia. É inteiramente possível que possam ser utilizados com o equipamento existente em muitas das aplicações. Isto está em contraste com tecnologias como fluidos supercríticos e adsorção, que apresentam um uso mais limitado devido ao alto custo de capital associado à sua adoção. (Brennecke & Maginn, 2001).

Os líquidos iônicos são formados a partir de cátions de tamanho grande (e.g. derivados de imidazólio, piridínio, amônio, fosfônio) quando comparados com os seus respectivos ânions. Isto gera grande assimetria entre o cátion e o ânion, o que dificulta o empacotamento dos íons, impedindo a cristalização do sal e mantendo-o na forma líquida. As possibilidades de escolha de cátions e ânions para a síntese de líquidos iônicos são inúmeras (Brennecke & Maginn, 2001). As escolhas dos cátions e ânions levam em consideração as propriedades físico-químicas do líquido iônico desejado.

Os líquidos iônicos podem ser divididos em duas classes: próticos e apróticos. Os líquidos iônicos próticos têm recebido menor atenção acadêmica quando comparados aos líquidos apróticos (Greaves e Drummond, 2008; Mattedi et

al., 2011). A principal diferença entre esses dois tipos é que os líquidos iônicos próticos possuem um ou mais prótons disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio (Greaves e Drummond, 2008). Os líquidos iônicos próticos são menos estáveis que líquidos iônicos apróticos, o que pode reduzir o interesse em seu uso em processos industriais. Entretanto, seu baixo custo de produção, aliado a métodos simples de síntese e purificação, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade superam tais limitações, possibilitando sua aplicação em diversos tipos de processos (Mattedi et al., 2011).

A utilização de líquidos iônicos como solventes em processos requer conhecimentos relacionados a como a natureza do cátion, ânion e substituintes afeta as propriedades físicas e químicas do líquido iônico formado. Estes conhecimentos podem ser obtidos de duas formas distintas: através de experimentação direcionada ou por meio de técnicas de simulação molecular (Brennecke & Maginn, 2001).

A utilização de métodos experimentais para a determinação de propriedades pode ser dispendiosa. Para poder determinar as propriedades de um líquido iônico, primeiramente é necessária a síntese do líquido iônico com uma pureza adequada. Depois disso, é necessário efetuar os experimentos necessários para mensurar as suas propriedades. Estes passos demandam custos para compra de reagentes e equipamentos, além da mão de obra necessária. Além disso, pode ser preciso certo tempo para que ocorram certas reações necessárias para a fabricação e testes dos componentes. A simulação computacional pode, de certa forma, diminuir estes custos de capital e tempo, permitindo o cálculo de propriedades com custo menor do que os métodos experimentais. Após efetuar simulações com uma série de pares de íons, pode-se selecionar os pares que tiverem as propriedades mais próximas das desejadas e só então efetuar as aferições experimentais nestes líquidos iônicos, economizando recursos financeiros.

Simulações atomísticas detalhadas empregando um campo de força molecular completo são uma das opções susceptíveis de serem utilizadas no desenvolvimento de estudos envolvendo líquidos iônicos. Estas simulações permitem que propriedades essenciais para o projeto de engenharia, incluindo propriedades termodinâmicas, de transporte, tais como difusividades e viscosidades, propriedades volumétricas e equilíbrios de fases possam ser estimadas. Estas simulações também dão importante visão a nível molecular da organização e estrutura do líquido. Simulações atomísticas são limitadas pela disponibilidade de campos de força precisos para líquidos iônicos e, em menor grau, pelos recursos computacionais necessários para realizar os cálculos. Estes tipos de simulações são mais úteis quando o objetivo é obter uma quantidade máxima de informação sobre um número relativamente pequeno de compostos (Brennecke & Maginn, 2001).

Dessa maneira, dado o contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo principal propor campos de força atomísticos para os líquidos iônicos próticos formados pelos cátions 2-(hidroxi) etilamônio, [2-HEA], N-metil-2-(hidroxi)

etilamônio, [m-2-HEA], e bis(2-hidroxietil)amônio, [BHEA], e ânions acetato, propanoato, butanoato e pentanoato. Para alcançar o objetivo principal do trabalho foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a otimização geométrica das estruturas dos cátions e ânions isolados por meio de cálculos DFT empregando o nível de teoria B3LYP/6-311G\*. Esses cálculos têm por objetivo principal a obtenção dos valores de equilíbrio da distância entre dois átomos,  $r_{eq}$ , e do ângulo entre três átomos,  $\phi_{eq}$ , e os valores de cargas atômicas parciais que serão utilizadas nos campos de força propostos.
- Realizar a otimização geométrica das estruturas dos líquidos iônicos, ou seja, do par cátion + ânion por meio de cálculos DFT empregando o nível de teoria B3LYP/6-311G\*.
- Proposição de campos de força atomísticos para os líquidos iônicos práticos estudados nesse trabalho como uma combinação dos cálculos *ab initio* realizados anteriormente e os parâmetros do campo de força CHARMM 36.
- Utilizar os campos de força atomísticos propostos para simular a dinâmica molecular no ensemble NPT dos líquidos iônicos estudados nesse trabalho e estimar propriedades como volume molar, compressibilidade isotérmica, expansividade volumétrica, capacidade calorífica a pressão e a volume constante, velocidade de propagação do som e densidade de energia coesiva.
- Utilizar os resultados das simulações de dinâmica molecular no ensemble NPT dos líquidos iônicos estudados para obter um melhor entendimento da estrutura dos líquido iônicos. Isto será feito a partir do cálculo de várias funções de distribuição radial ( $g(r)$ ).
- Validação dos campos de força propostos por meio da comparação dos resultados obtidos das propriedades calculadas com dados experimentais disponíveis na literatura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura que foca, inicialmente, em uma breve apresentação dos líquidos iônicos, trazendo uma definição desta classe de solventes. Em seguida, será feita uma comparação entre líquidos iônicos próticos e apróticos em quesitos relacionados à diferença de características estruturais e de quantidade de estudos referentes a ambos.

Na sequência, apresenta-se uma revisão de trabalhos da literatura que utilizam a simulação computacional para estudar sistemas envolvendo líquidos iônicos. Aqui é dado enfoque aos trabalhos de simulação de dinâmica molecular com que objetivam a determinação de propriedades físico-químicas dessas substâncias. É feita também uma revisão de trabalhos referentes à parametrização de campos de força específicos para alguns líquidos iônicos. Observa-se uma grande predominância de trabalhos referentes a líquidos iônicos apróticos, existindo certa carência na literatura de trabalhos de campos de força e de simulação computacional de líquidos iônicos próticos.

### 2.1. Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são sais orgânicos que se mantêm líquidos à temperatura ambiente (Álvarez, et al., 2011).

Segundo Consorti *et al.* (2001) uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, porém mais fracas que aquelas que conduzem ao estado sólido. Devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras já que a presença de espécies carregadas determina a existência de interações iônicas, normalmente suficientemente fortes para conduzir a substância ao estado de agregação sólido. Entretanto, uma análise mais detalhada da natureza das interações em substâncias iônicas mostra que estas têm uma ampla gama de variação, possibilitando, no limite inferior destas, a obtenção de líquidos com caráter iônico.

Os líquidos iônicos são geralmente formados a partir de cátions grandes (e.g. derivados de imidazólio, piridínio, amônio, fosfônio) e ânions pequenos. Isto gera grande assimetria entre o cátion e o ânion, o que dificulta o empacotamento dos íons, impedindo a cristalização do sal e mantendo-o na forma líquida (Brennecke & Maginn, 2001). Os líquidos iônicos são compostos inteiramente por íons, ao que se deve sua nomenclatura (Reddy, 2009). Os mesmos podem ter características físico-químicas peculiares tornando-os aptos para aplicações nas quais solventes orgânicos convencionais são pouco eficientes ou apresentam muitas desvantagens (Keskin, et al., 2007). As propriedades do LI variam de acordo com o cátion e ânion que o compõe, sendo possível uma infinidade de combinações. Isto quer dizer que é possível ajustar as forças intermoleculares entre os íons, fazendo com que os

líquidos iônicos possam ser aplicados em diversos processos distintos pela escolha de diferentes grupos funcionais em seus íons, ou mesmo pela variação no comprimento das cadeias alquílicas secundárias.

Devido às baixas pressões de vapor e elevados pontos de ebulição, os líquidos iônicos são considerados solventes verdes por alguns autores. (Deetlefs & Seddon, 2010) por outro lado, contestam que para um solvente ser considerado “verde”, deve ser avaliada não apenas a aplicação, mas também a síntese do solvente. Embora a síntese em escala laboratorial não seja tão agressiva ao meio ambiente, ainda são necessários mais estudos para a aplicação de líquidos iônicos em escala industrial.

Os líquidos iônicos podem ser subdivididos em duas classes principais: Os líquidos iônicos próticos (LIP) e os líquidos iônicos apróticos (LIA).

Comparando as duas classes de LI próticos e apróticos, tem-se uma quantidade significativa de investigações para os LIA devido às suas características de alta condutividade elétrica, síntese eletroquímica, materiais nanoestruturados e utilização em meios reacionais e catálise (Greaves & Drummond, 2008). Em contrapartida as investigações para líquidos iônicos próticos encontram-se em menor volume.

## **2.2. Líquidos iônicos Apróticos**

A grande maioria de líquidos iônicos conhecidos pertence a esta classe. O grande aumento de publicações de trabalhos referentes a líquidos iônicos em meados dos anos 90 se deve a estudos referentes a líquidos iônicos apróticos. (Angell *et al.*, 2011).

Os cátions de líquidos iônicos apróticos são formados por compostos orgânicos, como alquil piridinas, alquil imidazólios, alquil pirrolidinas. Alguns dos ânions comuns aos líquidos iônicos apróticos são hexafluorofostato ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ), trifluorometano sulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) e bis-trifluorometanosulfonil-imida  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ . Os ânions contendo fluor são comuns devido as interações de van der Waals, que diminuem a viscosidade da solução formada, permitindo a existência na forma líquida à temperatura ambiente (Angell *et al.*, 2011).

## **2.3. Líquidos iônicos Próticos**

A principal diferença dos líquidos iônicos próticos com relação aos apróticos é a presença de pelo menos um próton, permitindo a formação de ligações hidrogênio (Kennedy & Drummond, 2009 apud Mattedi *et al.*, 2011). Os líquidos iônicos próticos podem ser sintetizados a partir da combinação de um ácido de Brønsted e uma base de Brønsted (Angell *et al.*, 2011; Mattedi *et al.*, 2011; Greaves e Drummond, 2008).

Segundo Angell *et al.* (2011) os líquidos iônicos próticos podem ser formulados para se tornarem mais condutivos do que é possível para os líquidos iônicos apróticos. Se aproveitando desta característica, foram obtidos alguns dos líquidos iônicos de maior condutividade já conhecidos.

Apesar de existirem vários estudos referentes a líquidos iônicos, a grande maioria aborda líquidos iônicos apróticos. Líquidos iônicos próticos tem recebido pouca atenção de pesquisadores (Mattedi *et al.*, 2010).

#### **2.4. Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos**

Líquidos iônicos tem sido grande foco de estudos nos últimos anos, devido às suas propriedades termo-físicas únicas. Dentre elas, a não-inflamabilidade, estabilidades térmicas e químicas, o potencial de reciclagem indefinida. Uma das propriedades mais importantes é a pressão de vapor praticamente inexistente, que permite caracterizar os solventes iônicos como “solventes verdes” (Brennecke & Maginn, 2001), (Santiago & Aznar, 2011).

Uma característica chave dos líquidos iônicos é que suas propriedades físicas podem ser adaptadas através da seleção correta dos cátions, ânions e substituintes. A solubilidade em água do líquido iônico, por exemplo, pode ser controlada pela natureza do grupo radical no cátion escolhido. Aumentando-se o comprimento da cadeia do grupo alquila tende-se a diminuir a solubilidade do líquido iônico em água, visto que aumenta-se a hidrofobicidade do cátion (Brennecke & Maginn, 2001).

O equilíbrio de fases é um aspecto importante com relação ao comportamento dos LI. O conhecimento do comportamento das fases do sistema é essencial para o melhor desempenho do processo, já que o contato entre as moléculas é fundamental para a maioria das aplicações (Abdulagatov, et al., 2008a). Além disso, é importante compreender como as variações na estrutura de um LI podem influenciar na sua relação com outra substância (Shin, et al., 2008).

Abdulagatov, et al., (2008a) investigaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários envolvendo líquidos iônicos através do método UNIFAC com o objetivo de avaliar parâmetros de interação, volume e área de superfície dos compostos envolvidos.

Blanchard *et al.*, (2001) mostraram que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é notavelmente alta em alguns líquidos iônicos. Desta forma a solubilidade do gás também pode ser adaptada através da escolha do cátion, ânion e substituintes (Brennecke & Maginn, 2001).

Greaves e Drummond (2008) reportam algumas propriedades de uma série de líquidos iônicos, como densidade, viscosidade, tensão superficial, índice de refração e condutividade iônica.

### 2.4.1. Densidade

A densidade de um material depende de quão perto os íons podem se compactar, portanto, depende do tamanho e da forma dos íons e das interações entre eles (Greaves & Drummond, 2008).

Seddon *et al.* 2000 avaliaram o efeito de sais de cloro como impurezas na densidade e viscosidade de líquidos iônicos. Uma diminuição não linear na densidade também foi observada quando adicionado o íon cloreto a um líquido iônico ([BMIM][BF<sub>4</sub>]).

Abdulagatov, *et al.* (2008a; 2008b) mediram a densidade de uma mistura binária de metanol e líquido iônico (BMIMPF<sub>6</sub> e BMIMPF<sub>4</sub>) a pressões de até 40 Mpa. Em ambos os estudos, os autores avaliaram os efeitos da temperatura, pressão e concentração na densidade da mistura e em propriedades relacionadas ao volume, como volume parcial molar, de excesso e aparente. Os autores reportam que os volumes molares de mistura são negativos para todas as temperaturas e pressões estudadas.

Goldon, *et al.* (2007) mediram as densidades do líquido iônico metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio [MMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] puro e em mistura com metanol em temperaturas de 313,5 a 333,15 K e a pressões de 0,1 a 25 MPa. Hofman, *et al.* (2008) mediram as densidades do líquido iônico puro etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio, [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] e em mistura com metanol em temperaturas de 283,15 a 333,15 K e pressões de 0,1 a 35 MPa. Matkowska, *et al.* (2010) mediram as densidades do líquido iônico puro etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio, [C2mim][EtSO<sub>4</sub>] e em solução com etanol. Em ambos os estudos foi utilizado um densímetro de tubo. Em ambos os estudos os autores calcularam as expansividades isobáricas e volumes de excesso. Os autores ressaltam a observação de uma influência excepcional da temperatura e pressão nas propriedades estudadas.

Blanchard *et al.* (2001) mediram as densidades a 40, 50 e 60°C à pressão ambiente dos seguintes líquidos iônicos: [BMIM][PF<sub>6</sub>], [C8mim][PF<sub>6</sub>], [BMIM][NO<sub>3</sub>], [C8mim][BF<sub>4</sub>], [N-bupy][BF<sub>4</sub>], [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Como esperado, os autores reportaram uma diminuição na densidade dos líquidos iônicos com o aumento da temperatura. Entretanto, a maior diferença encontrada foi de apenas 1,3% para [C8mim][BF<sub>4</sub>].

### 2.4.2. Pressão de vapor

A pressão de vapor praticamente inexistente (porém mensurável) dos líquidos iônicos é uma de suas características marcantes. É notável a importância desta propriedade na separação com elevado grau de pureza de componentes voláteis de líquidos iônicos. Graças a esse comportamento, é possível a separação em duas fases sem a presença de líquido iônico na fase gasosa. Segundo Blanchard, *et al.* (1999), a importância disto está no potencial de utilizar líquidos

iônicos como solventes em processos usuais na tentativa de eliminar as grandes quantidades de emissões causadas pelo uso de solventes orgânicos usuais.

Esperança, *et al.* (2010) apresentaram uma revisão de trabalhos sobre volatilidade de líquidos iônicos apróticos em trabalhos do período de 2003 a 2008. Os autores reportam que para a maior parte dos casos, pode ainda não ser possível determinar as pressões de vapor ou entalpias de líquidos iônicos. As principais dificuldades reportadas pelos autores revisados são sobre as altas temperaturas e baixíssimas pressões necessárias para realização de experimentos para a determinação acurada destas propriedades. Desta forma reforça-se a consideração de que a altas pressões os líquidos iônicos apresentam pressão de vapor próxima de zero.

## **2.5. Aplicações de Líquidos Iônicos**

Os líquidos iônicos podem ser sintetizados especificamente para certas aplicações. Dentre as aplicações possíveis para líquidos iônicos reportadas na literatura estão: a utilização como solventes em reações catalíticas (Muldoon, 2010), processos de separação (Roth, 2009) e (Zhang, *et al.*, 2004), células eletrolíticas (Reddy, 2009), fluidos em transferência de calor (Valkenburg *et al.*, 2005), e até mesmo como potenciais solventes para processos de extração de líquidos (Brennecke & Maginn, 2001).

Alvarez *et al.* (2011) trazem dois fatores como principais problemas para a utilização de líquidos iônicos: (i) a fotodegradação (Stepnowski & Zaleska, 2005) e baixa biodegradabilidade são reportadas como problemas para a aplicação dos líquidos iônicos, caracterizando-os como poluentes que permanecem nos sistemas usuais de tratamento de efluentes e chegando à águas naturais; (ii) o alto custo da fabricação de alguns líquidos iônicos específicos também é reportado como um problema para a utilização dos mesmos.

## **2.6. Simulação**

### **2.6.1. Motivação e aplicações da simulação computacional**

A complexidade dos líquidos iônicos resulta em certa dificuldade em caracterizá-los experimentalmente. Simulação molecular tem sido essencial para o entendimento destes sistemas. Dependendo da propriedade alvo uma grande variedade de técnicas de simulação podem ser utilizadas. A dinâmica molecular é uma delas, e seu nível de complexidade e custo computacional depende muito do campo de força utilizado. (Salanne, 2015).

A existência de inúmeras combinações possíveis de cátion e ânion para formar um líquido iônico induz à necessidade do conhecimento e estrutura das propriedades de transporte dos mesmos para a escolha do líquido iônico mais adequado para certa aplicação. Com base nesta necessidade, muitos estudos



envolvem a utilização de simulações moleculares para auxiliar na compreensão e previsão destas propriedades (Salanne, 2015).

A simulação computacional é uma ferramenta bastante útil em uma série de campos de estudo. Enquanto é possível a medição de propriedades através de experimentos laboratoriais, as simulações computacionais permitem a predição de algumas propriedades através da condução de “experimentos computacionais”. Em alguns casos a condução experimentos laboratoriais pode ser muito difícil ou custosa, como por exemplo, em situações de condições severas de temperatura e pressão. Este tipo de situação não apresenta nenhum tipo de dificuldade para uma simulação computacional.

As simulações computacionais permitem uma ligação entre o estudo de detalhes microscópicos de um sistema (como as massas de átomos, interações entre eles e a geometria molecular) com propriedades experimentais de interesse (densidade, coeficientes de transporte). Através da comparação dos resultados experimentais com resultados de simulações é possível averiguar a validade de um modelo de simulação. De forma semelhante, através da comparação entre os resultados de um modelo de simulação (já validado por comparação com resultados experimentais) é possível averiguar a proximidade de uma predição teórica do que acontece com um líquido real.

Em suma, a simulação computacional não serve como substituta para estudos experimentais ou análises de modelos teóricos. Ao invés disso, a melhor forma de utilização de simulação computacional é de forma simbiótica com pelo menos uma (ou ambas) destas áreas com futura comparação dos resultados obtidos por elas. Na Figura 2.1 é ilustrada a conectividade entre as áreas experimental, teórica e de simulação computacional.

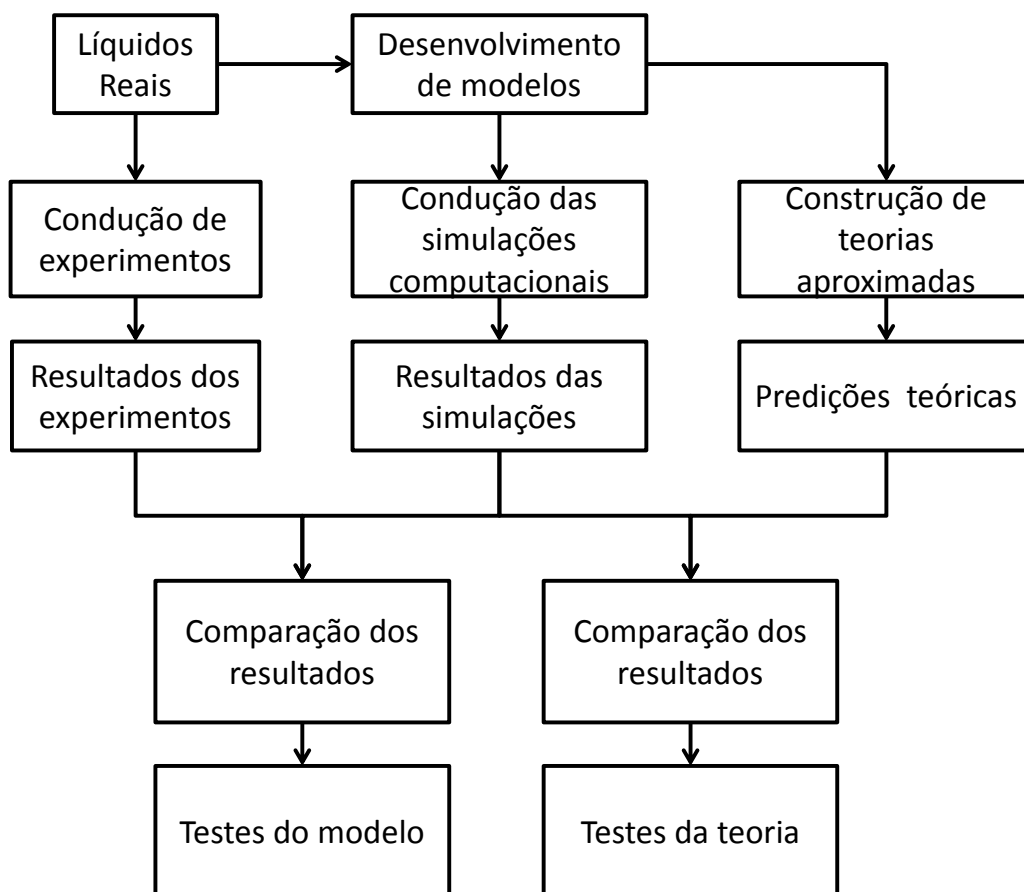


Figura 2.1 Diagrama de blocos ilustrando a conectividade entre as áreas experimental, teórica e de simulação. Adaptado de Allen e Tildesley (1987).

Se tratando de líquidos iônicos, cálculos de dinâmica molecular são mais comumente utilizados do que cálculos envolvendo química quântica. A principal razão para isto é complexidade do cálculo computacional necessário. Líquidos iônicos geralmente possuem uma série de átomos (e conseqüentemente de elétrons) dificultando consideravelmente os cálculos envolvendo química quântica. Além disso o número de pares de íons necessários para a simulação é muito grande no caso de líquidos iônicos, tornando as simulações de dinâmica molecular com química clássica mais viáveis (Salanne, 2015).

### 2.6.2. Revisão de trabalhos de simulação

Liu e Maginn (2011) efetuaram simulações de dinâmica molecular para investigar a estrutura e dinâmica do líquido iônico aprótico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio para a faixa de temperatura de 283-460K. Os autores propuseram um campo de força baseado no campo de força GAFF. Propriedades de transporte foram calculadas utilizando as equações de Einstein e Green-Kubo. Cálculos das estruturas eletrônicas dos íons isolados foram efetuados com a utilização do nível de teoria HF/6-31G(d) para determinar a estrutura ótima.

Yeganegi *et al.* (2012) estudaram a estrutura e dinâmica de nove diferentes líquidos iônicos a base de metilimidazólio através de simulação de dinâmica molecular. O campo de força utilizado pelos autores foi adaptado do desenvolvido por Canongia-Lopes *et al.* (2004). A geometria de mínima energia para os cátions e ânions foi determinada através de um cálculo utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) utilizando o nível de teoria B3LYP/6-31++G\*\*.

Payal e Balasubramanian (2013) investigaram duas misturas binárias de líquidos iônicos apróticos ([C4mim][PF6]-[C4mim][Cl] e [C4mim][PF6]-[C4mim][BF4]) utilizando simulação de dinâmica molecular atomística e granular. Os autores utilizaram os campos de força CL&P (Lopes *et al.*, 2004) e o proposto por Wu *et al.* (2005). Os autores avaliaram as densidades e as funções de distribuição radial para os pares de íons das soluções avaliadas.

Um campo de força bastante conhecido é o CL&P proposto por (Lopes *et al.*, 2004). Os autores propuseram um conjunto de parâmetros para a simulação molecular de líquidos iônicos contendo os ânions trifluorometilsulfato e bis(trifluorometilsulfonil)imida. O campo de força proposto pelos autores pode ser integrado com outros campos de força consagrados como o OPLS-AA. Lopes e Pádua (2012) revisaram o processo de desenvolvimento do CL&P descrevendo as famílias de líquidos iônicos que já foram parametrizadas e os passos necessários para a correta parametrização de cada tipo de íon.

Fileti e Chaban (2014) desenvolveram um campo de força atomístico para sete líquidos iônicos apróticos tendo ânions a base de aminoácidos e o cátion 1-etil-3-metilimidazólio. As interações não covalentes entre cátion e ânion foram calculadas a partir do potencial eletrostático para cada par de íons. As interações de van der Waals foram retiradas do campo de força CHARMM36, com algumas modificações. A estrutura eletrônica dos pares de íons foi obtida a partir de cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional híbrido  $\omega$ B97XD com funções de base 6-311G. Os autores calcularam propriedades como densidade, entalpia de vaporização viscosidade e coeficientes de difusividade dos íons. As densidades preditas pelo modelo foram bem próximas das densidades experimentais, com discrepância de apenas 1,7%. Os autores não encontraram dados experimentais para comparação das demais propriedades.

A organização estrutural em uma mistura de metanol com o líquido iônico prótico nitrato de etilamônio foi estudada por Mariani *et al.* (2015) através de difração de raio-X e simulação de dinâmica molecular clássica. Os autores perceberam que em baixas concentrações de álcool não ocorrem mudanças significativas na estrutura do líquido iônico estudado. Os autores utilizaram o campo de força AMBER, sendo alguns parâmetros gerados através de cálculos *ab initio* com nível de teoria HF/6-31G\*.

Huang *et al.*(2016) utilizaram um campo de força atomístico OPLS e efetuaram simulações de dinâmica molecular para investigar a estrutura e propriedades dinâmicas do líquido iônico prótico nitrato de etilamônio. Os autores constataram que a temperatura tem pouca influência na estrutura deste líquido iônico e que as interações das ligações de hidrogênio tem um papel essencial na determinação das propriedades de líquidos iônicos.

Segade *et al.* (2016) avaliaram a tensão superficial, densidade e índice de refração bem como a caracterização de misturas contendo líquidos iônicos próticos a base de alquilamônio, com água ou etanol. Através simulações de dinâmica molecular com o campo de força atomístico OPLS, os autores calcularam as funções de distribuição radial para as misturas estudadas. Os resultados das simulações permitiram aos autores deduzir que o aumento na densidade em misturas aquosas com alta concentração de líquidos iônicos indica que o volume aparente da água na estrutura do líquido iônico se assemelha muito ao do líquido iônico indicando que a água se adapta a estrutura do líquido iônico. Os resultados das simulações auxiliaram também os autores a interpretar os resultados experimentais da tensão superficial, ajudando na determinação da localização de cada substância no interior da mistura.

Scarpellini *et al.* (2017) efetuaram uma caracterização estrutural de misturas do líquido iônico prótico nitrato de proprilamônio e de N-metil-2-pirrolidona. Os autores utilizaram de simulação de dinâmica molecular para gerar funções de distribuição radial entre pares de átomos na mistura e de curvas experimentais de espalhamento de raio-X. Os autores avaliaram as funções de distribuição radial para diferentes misturas destes componentes. O campo de força GAFF foi utilizado nas simulações de dinâmica molecular.

Mariani *et al.* (2017) avaliaram a organização da estrutura de uma mistura binária 1:1 do líquido iônico prótico nitrato de etilamônio e etilenoglicol. Os autores utilizaram Simulações de dinâmica clássica, juntamente com estudos *ab initio* e cálculos DFT para avaliar funções de distribuição radial dos pares de íons. Os autores utilizaram o campo de força GAFF para as simulações. As cargas dos átomos nas espécies iônicas foram computadas utilizando-se cálculos *ab initio* com nível de teoria B3LYP/6-311++G\*\*.

Zentel e Kühn (2017) utilizaram simulação de dinâmica molecular com um campo de força formado por parâmetros dos campos de força OPLS, CL&P e UFF para investigar interações intermoleculares do líquido iônico prótico nitrato de trietilamônio. Os autores focaram o estudo no entendimento da dinâmica entre os pares de íons.

Utilizando-se de campos de força atomísticos e de dinâmica molecular foram efetuados estudos para avaliar as funções de distribuição radial dos líquidos iônicos próticos nitrato de metilamônio e nitrato de pentilamônio, por Gontrani *et al.* (2017a)

e Gontrani *et al.* (2017b), respectivamente. Os autores utilizaram o campo de força consagrado AMBER (*Generic Amber Force Field*, GAFF) Os autores compararam os resultados de simulação de dinâmica molecular com padrões de raio-X.

Gutiérrez *et al.* (2018) utilizaram simulação de dinâmica molecular para estudar propriedades de misturas de líquidos iônicos apróticos a base de imidazólio com solventes. Os autores compararam dados de simulação de dinâmica molecular com dados experimentais para densidade e volume de mistura em excesso. Para as simulações, os autores propuseram um campo de força composto por clusters de átomos.

Hosseini *et al.* (2018a) utilizaram simulação de dinâmica molecular para avaliar propriedades e a estrutura de um líquido iônico prótico formato de hidroxietilamônio [2-HEA][F]. Os autores propuseram um campo de força atomístico baseado em parâmetros do campo de força CHARMM, com as cargas atômicas obtidas a partir de otimizações dos pares de íons no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p). Os autores utilizaram dinâmica molecular para calcular propriedades como coeficiente de auto difusão, densidade, viscosidade dinâmica e tensão superficial. Os autores também investigaram as funções de distribuição radial através da dinâmica molecular. Utilizando deste mesmo campo de força, Hosseini *et al.* (2018b) utilizaram dinâmica molecular para avaliar propriedades volumétricas do líquido iônico prótico formato de 2-hidroxi etilamônio [2-HEA][F] em altas pressões. Os autores estimaram propriedades como compressibilidade isotérmica e expansividade volumétrica. A predição da densidade foi muito boa, com maior discrepância de 4,6% quando comparado a dados experimentais. Grandes desvios foram encontrados nas predições dos coeficientes de auto-difusão. Propriedades como viscosidade e tensão superficial foram subestimadas pelas simulações. Os resultados da simulação referentes a compressibilidade isotérmica apresentaram razoável concordância com os dados experimentais.

Sánchez *et al.* (2018) estudaram o comportamento de propriedades físicas de misturas binárias do líquido iônico aprótico 1,2-dimetil imidazólio dimetil fosfato com solventes moleculares através de simulações atomísticas. O campo de força OPLS foi utilizado, com alguns parâmetros do campo de força CL&P. Os autores avaliaram o volume, os volumes molares em excesso, os coeficientes de difusão, a densidade e a viscosidade da mistura. Os valores para densidades e viscosidade apresentaram boa concordância com dados da literatura. Os coeficientes de difusão calculados foram consistentes com as viscosidades simuladas.

Fatima *et al.* (2018) efetuaram simulações da dinâmica molecular para avaliar as propriedades de interação estrutural de misturas do líquido iônico aprótico 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil) imida com os álcoois 1-butanol e 1-propanol. Os autores utilizaram o campo de força atomístico OPLS para a representação dos átomos nas simulações.

## 2.7. Considerações Finais

Na revisão da literatura, apresentada neste capítulo, procurou-se ressaltar, inicialmente, de forma breve, a importância dos líquidos iônicos em diferentes aplicações devido às suas propriedades únicas. Além disso foi apresentada a classificação dos líquidos iônicos em próticos e apróticos, ressaltando-se que os líquidos iônicos apróticos têm recebido mais atenção no que se refere tanto a estudos teóricos quanto experimentais. Com relação aos estudos que utilizam a técnica de dinâmica molecular, verificam-se poucos trabalhos voltados para a estimativa de propriedades físico-químicas de líquidos iônicos próticos. A maioria dos trabalhos é focada em líquidos iônicos apróticos imidazólicos. Nesses trabalhos são utilizados modelos de simulação atomísticos empregando campos de força que são desenvolvidos pela combinação de cálculos *ab initio*, empregando diversos níveis de teoria, com parâmetros de campos de força já disponíveis na literatura (OPLS, AMBER, CHARMM).

Dessa maneira, a partir da revisão apresentada, verifica-se a oportunidade para a contribuição na lacuna apresentada na literatura no que se refere a trabalhos que empreguem a técnica de dinâmica molecular para a previsão de propriedades de líquidos iônicos próticos. Desenvolveu-se, portanto, um campo de força específico para os líquidos iônicos próticos com base na etanolamina, na metilmonoetanolamina e na dietanolamina. A estratégia de desenvolvimento do campo de força foi semelhante às empregadas nos trabalhos citados anteriormente na revisão bibliográfica deste capítulo. A validação do campo de força proposto será feita por meio da comparação dos resultados obtidos nas simulações com dados experimentais disponíveis na literatura de propriedades tais como: volume molar, expansividade volumétrica, compressibilidade isotérmica, capacidades caloríficas e velocidade de propagação do som.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, inicialmente, apresenta-se uma breve revisão dos métodos de cálculos *ab initio* utilizados neste trabalho. Na sequência, apresenta-se o método de dinâmica molecular, as metodologias e as estratégias de cálculos que foram empregadas no desenvolvimento do presente trabalho.

#### 3.1. Métodos *Ab initio*

A expressão *ab initio* vem do latim e significa “a partir do início”. A expressão é utilizada para se referir a cálculos computacionais que são derivados diretamente de princípios teóricos, sem a inclusão de dados experimentais. São aproximações de mecânica quântica, utilizando formas funcionais simples para uma dada função, ou encontrando-se soluções aproximadas da equação de onda.

##### 3.1.1. Aproximação de Hartree-Fock

É a forma mais comum de cálculo *ab initio* (costuma-se abreviar Hartree-Fock por HF). Neste tipo de aproximação, as repulsões eletrostáticas elétron-elétron são levadas em consideração pela integração do termo de repulsão. Os métodos *ab initio* utilizam a Equação de Schrödinger para calcular as funções de onda dos elétrons envolvidos no sistema simulado. Uma dificuldade na utilização destes métodos é que esta equação leva em consideração todos os elétrons presentes no sistema a ser simulado, e não permite a separação de variáveis. Uma das vantagens da utilização do método HF, é que ele reduz a complexidade desta equação, separando-a em várias equações menores, cada uma levando em consideração a função de onda de um único elétron. Estas funções de onda de um único elétron são chamadas de orbitais.

Uma aproximação necessária na utilização do método HF diz respeito à necessidade de se descrever as funções de onda dos elétrons como combinações de orbitais no formato de curvas gaussianas (do inglês Gaussian-type orbitals, ou GTO).

O método de Hartree-Fock é dividido em passos. Em cada passo, uma estimativa inicial para os coeficientes de cada orbital é utilizada para calcular a energia total da molécula considerada, e a partir deste, novos orbitais são calculados. A primeira estimativa pode ser retirada de um método semi-empírico. Este processo iterativo continua até que os coeficientes calculados sejam suficientemente próximos dos utilizados naquele passo. Quando isto ocorre diz-se que o processo convergiu.

No entanto, o método de Hartree-Fock, apresenta valores um pouco diferentes dos valores esperados para a energia total calculada dos orbitais. Para reduzir este problema podem-se utilizar correlações na forma de perturbações de onda, para que se consigam valores de energia mais próximos dos reais.

### 3.1.2. Teoria do Funcional de Densidade

Na Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) determina-se a energia de uma molécula através da densidade eletrônica ao invés de uma função de onda. Nesta formulação, a densidade eletrônica é expressada como uma combinação linear de funções de base, matematicamente similar aos orbitais do método HF. A partir desta combinação, é formado então um determinante. A densidade eletrônica desse determinante de orbitais é então utilizada para computar a energia. Como resultado prático, cálculos utilizando DFT necessitam de menos custo computacional do que outros métodos, sem prejudicar excessivamente a precisão dos resultados.

### 3.1.3. Métodos Híbridos

Existe ainda um grupo mais complexo de funcionais de densidade que combinam funcionais de outros métodos com partes do cálculo do método Hartree-Fock. Esses funcionais são chamados de híbridos. De forma geral, conseguem trazer resultados ainda mais precisos que os cálculos HF ou DFT (Young, 2001)

Dentre os métodos híbridos, o método B3LYP se destaca. Este método é famoso e bastante popular por um simples motivo: traz bons resultados (Piel, 2007). Segundo Young (2001), o método híbrido B3LYP é um dos métodos mais utilizados, devido à precisão dos resultados obtidos em uma grande gama de componentes.

### 3.1.4. Conjuntos de base

Os orbitais mencionados anteriormente, costumam apresentar a forma funcional da Equação 1:

$$\varphi = Y_{lm} \sum_i C_i \sum_j C_{ij} e^{-\zeta_{ij} r^2} \quad (1)$$

A função  $Y_{lm}$  dá ao orbital a simetria correta (s, p, d, f). O termo  $C_{ij} e^{-\zeta_{ij} r^2}$  é chamado de função gaussiana primitiva. Os coeficientes de contração ( $C_{ij}$ ) e os expoente ( $\zeta_{ij}$ ) são retirados de um conjunto de dados de funções padrões e são fixos ao longo dos cálculos. Estes valores predefinidos de coeficientes e expoentes é o que chamamos de conjunto de base.

Em alguns casos podem ser utilizadas contrações de base. Isto ocorre quando é utilizado o mesmo expoente ( $\zeta_{ij}$ ) para um conjunto de funções de base, como para os orbitais 2s e 2p por exemplo.

Um conjunto de base pode também ser visto como um conjunto de equações utilizado para descrever o formato dos orbitais em um átomo, como o representado na equação anterior. Estes orbitais são chamados de orbitais gaussianos (Gaussian type orbitals, ou GTO).



Orbitais moleculares e funções de onda podem ser criadas a partir de combinações lineares de um conjunto de base. Para ser efetuado um cálculo *ab initio*, é necessário que seja primeiramente definido com qual conjunto de base o cálculo será feito. A base escolhida para o cálculo tem papel importante na precisão dos resultados obtidos, bem como no tempo computacional necessário para atingi-los.

Como forma de identificação as funções de base são nomeadas conforme a quantidade de gaussianas utilizadas para sua criação. Seja por exemplo a função de base 6-311G. Esta notação quer dizer que cada orbital interno é descrito por uma única contração de seis gaussianas primitivas e cada camada de valência é descrita por três contrações, sendo uma com três primitivas e as outras com apenas uma. Um asterisco após a notação, *e.g.*, 6-311G\* ou mesmo a letra (d) entre parênteses (6-311G(d)) significa que para os átomos pesados foi considerada uma gaussiana primitiva para descrever também os orbitais *d*. Um segundo asterisco significaria outra gaussiana primitiva sendo utilizada para a representação de um orbital *p* para os átomos de hidrogênio.

### **3.2. Dinâmica Molecular**

A dinâmica molecular descreve o movimento de todas as partículas de um sistema e simula a evolução temporal do mesmo. Para isto são levadas em consideração as posições, velocidades, acelerações e forças agindo no sistema, a níveis moleculares ou atômicos. São calculadas estas informações para cada átomo ou agrupamento de átomos dentro de um volume de controle pré-determinado.

É uma técnica que pode ser utilizada no cálculo de propriedades configuracionais, como energia interna, pressão e também no cálculo de propriedades de transporte como coeficientes de difusão e viscosidade.

#### **3.2.1. Equações de movimento para sistemas atômicos**

Na dinâmica molecular, o movimento dos átomos pode ser descrito a partir da mecânica clássica, semi-clássica ou quântica (Allen e Tildesley, 1987). No presente trabalho, o movimento dos átomos é descrito a partir da mecânica clássica. Ou seja, o movimento dos átomos é obtido da Segunda Lei de Newton.

O método da dinâmica molecular nada mais é do que a resolução do sistema de equações diferenciais geradas a partir das equações de movimento de Newton para cada partícula. A técnica da Dinâmica Molecular pode ser utilizada em condições de equilíbrio ou não-equilíbrio, tanto para sistemas conservativos quanto para sistemas não-conservativos (Allen e Tildesley, 1987).

Aqui, para simplificação da apresentação da técnica, consideraremos a movimentação de partículas esféricas de um sistema conservativo em equilíbrio. Uma abordagem para moléculas mais complexas pode considerá-las como agrupamentos de partículas esféricas conectadas. O campo de força carrega as

informações necessárias para restringir o movimento das partículas devido à conectividade entre elas.

Na técnica da Dinâmica Molecular, inicia-se a integração das equações a partir de uma configuração conhecida (por configuração conhecida entende-se velocidade e posição de cada partícula do sistema estudado). A partir desta configuração, são calculadas estas mesmas informações para os próximos instantes de tempo.

O passo inicial vem da Segunda Lei de Newton, dada pela equação 2:

$$F_i = m_i \cdot a_i \quad (2)$$

Onde  $F_i$ ,  $m_i$  e  $a_i$  são respectivamente a força exercida sobre a partícula  $i$ , a massa da partícula  $i$  e a aceleração da partícula  $i$ .

O gradiente de energia potencial dado pela Equação 3, também representa a força exercida em uma partícula  $i$ :

$$F_i = -\nabla U_i \quad (3)$$

Sendo  $U_i$  a energia potencial da partícula  $i$ .

Com a combinação das Equações 2 e 3, tem-se:

$$-\frac{dU_i}{dr_i} = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (4)$$

Por exemplo, no caso do campo de força CHARMM (MacKerell et al., 1998; MacKerell et al., 2004; Best et al., 2012), que foi utilizado neste trabalho, a energia potencial do sistema é dividida em contribuições entre átomos ligados e átomos não ligados.

No caso das interações entre átomos ligados, a seguinte equação é considerada:

$$U_{\text{átomos ligados}} = U_b + U_a + U_d + U_i \quad (5)$$

O primeiro fator  $U_b$  corresponde à energia de deformação de ligação que é representada por um potencial harmônico:

$$U_b(r_{ij}) = \text{ligação} \frac{1}{2} k_{ij}^{b*} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (6)$$

Onde  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$  em dado instante de tempo,  $r_{eq}$  é a distância de equilíbrio entre as partículas  $i$  e  $j$  e  $k_{ij}^{b*}$  é a constante de força da ligação. A equação anterior também pode ser escrita da seguinte forma:

$$U_b = \text{ligação} k_{ij}^b (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (7)$$

na qual  $k_{ij}^b = \frac{1}{2} k_{ij}^{b*}$ .

$U_a$  é a energia de deformação angular, que de forma semelhante também é representada por um potencial harmônico:

$$U_a(\phi_{ijk}) = \text{ângulo} \frac{1}{2} k_{ijk}^{a*} (\phi_{ijk} - \phi_{eq})^2 \quad (8)$$

Onde  $\phi_{ijk}$  é o ângulo formado entre os átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$ ,  $\phi_{eq}$  é o ângulo de equilíbrio, e  $k_{ijk}^{a*}$  é a constante de força angular.

De maneira similar às interações de deformação de ligação, a equação 8 pode, então, ser expressa da seguinte maneira:

$$U_a(\phi_{ijk}) = \text{ângulo} k_{ijk}^a (\phi_{ijk} - \phi_{eq})^2 \quad (9)$$

Como no caso anterior,  $k_{ijk}^a = \frac{1}{2} k_{ijk}^{a*}$ .

A energia de deformação dos diedros ( $U_d$ ) e a energia imprópria de deformação de diedros ( $U_i$ ) são descritas nas equações (10) e (11), respectivamente:

$$U_d(\varphi_{ijkl}) = \text{diedros} k_{ijkl}^\varphi (1 + \cos n_{ijkl} \varphi_{ijkl} - \delta_{ijkl}) \quad (10)$$

$$U_i(\omega_{ijkl}) = \text{impróprias} k_{ijkl}^\omega (\omega_{ijkl} - \omega_{eq})^2 \quad (11)$$

Onde  $k_{ijkl}^\varphi$  e  $k_{ijkl}^\omega$  são as constantes de força,  $n_{ijkl}$  é a multiplicidade do diedro,  $\delta_{ijkl}$  é a fase do diedro,  $\omega_{eq}$  é o termo de equilíbrio da energia imprópria do diedro,  $\varphi_{ijkl}$  é o ângulo formado pelo diedro e  $\omega_{ijkl}$  é o termo de energia imprópria.

As interações entre átomos não ligados são representadas pelas interações de van der Waals e pelas interações Coulômbicas.

$$U_{\text{átomos não-ligados}} = U_{LJ} + U_C \quad (12)$$

As interações de van der Waals podem ser representadas pelo potencial de Lenard-Jones, que é dado por:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \quad (13)$$

Onde  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro e  $\varepsilon_{ij}$  é a profundidade do poço de energia potencial da interação entre os átomos  $i$  e  $j$ .

A interação coulômbica ( $U_C$ ) é dada por:

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (14)$$

Em que  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade dielétrica no vácuo e  $q_i$  e  $q_j$  as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$ , respectivamente.

A partir destas equações podem ser obtidos os gradientes da energia potencial em um dado instante de tempo. Estes gradientes indicam as forças que atuam sobre os átomos. A partir daí, é possível calcular as acelerações, as velocidades e as novas posições das partículas do sistema. Com as novas posições recalculam-se os novos potenciais e o processo se repete permitindo a obtenção de médias temporais das propriedades mecânicas do sistema que são relacionadas com as propriedades termodinâmicas e de transporte do sistema.

A movimentação das partículas do sistema é relacionada, portanto, com a resolução numérica das equações do movimento de Newton. Uma opção é utilizar o método de diferenças finitas para este fim.

### 3.2.2. Método de diferenças finitas

Um método bastante utilizado para a solução de equações diferenciais ordinárias, como a Equação 4, é o método das diferenças finitas. Para a utilização deste método é necessário o conhecimento das posições, velocidades e outras informações dinâmicas em um dado instante de tempo  $t$ . Após conhecidas estas informações em um instante  $t$ , estas mesmas informações são então calculadas para um novo instante de tempo posterior,  $t+\delta t$ .

Apenas depois de encontradas todas as informações necessárias para este novo intervalo de tempo é que se iniciam os cálculos para encontrar as informações para um novo intervalo de tempo. A escolha do tamanho do passo  $\delta t$  a ser utilizado varia para cada método de solução existente, mas usualmente este deve ser significativamente menor que o tempo médio necessário para que uma partícula mude sua posição em uma distância equivalente à sua extensão.

Uma estimativa para a posição, e outras variáveis que dizem respeito à dinâmica de um sistema pode ser dada por uma expansão em série de Taylor com relação ao tempo:

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}(t) \delta t^3 + \dots \quad (15)$$

$$\mathbf{v}^p(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{b}(t) \delta t^2 + \dots \quad (16)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \mathbf{b}(t) \delta t + \dots \quad (17)$$

$$\mathbf{b}^p(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots \quad (18)$$

O sobrescrito “p” indica que estes são valores preditos e que precisaram ser corrigidos de alguma forma. Os termos são indicados em negrito, pois são vetores e representam informações referentes a cada uma das partículas no interior do volume de controle que está sendo analisado. O termo  $\mathbf{r}(t)$  indica o vetor posição de uma

dada partícula em um instante  $t$ , enquanto os termos  $\mathbf{v}_t$ ,  $\mathbf{a}_t$  e  $\mathbf{b}_t$  indicam as velocidades, acelerações e terceira derivada da posição com relação ao tempo, respectivamente.

Existem diferentes algoritmos que podem utilizar o método das diferenças finitas. Um dos mais usualmente utilizados é o Algoritmo de Verlet (Verlet, 1967).

### 3.2.2.1. Algoritmo de Verlet

Neste método (Verlet, 1967) pode ser encontrada uma solução direta para a Equação (2). Ele baseia-se nas posições ( $\mathbf{r}_t$ ) e acelerações ( $\mathbf{a}_t$ ) das partículas no instante  $t$  e nas posições das partículas do passo anterior ( $\mathbf{r}_{t-\delta t}$ ). A equação dada pelo algoritmo de Verlet para encontrar a nova posição é dada pela seguinte equação:

$$\mathbf{r}_{t+\delta t} = 2\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_{t-\delta t} + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (19)$$

As velocidades não aparecem na expressão da equação (19). Elas são eliminadas pela adição das expansões de Taylor em  $\mathbf{r}_t$ :

$$\mathbf{r}_{t+\delta t} = \mathbf{r}_t + \mathbf{v}_t \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_t \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_t \delta t^3 + \dots \quad (20)$$

$$\mathbf{r}_{t-\delta t} = \mathbf{r}_t - \mathbf{v}_t \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_t \delta t^2 - \frac{1}{6} \mathbf{b}_t \delta t^3 + \dots \quad (21)$$

Embora as velocidades não sejam necessárias para calcular as trajetórias, elas são úteis para estimar a energia cinética. Devido à grande variação da força na parte repulsiva do potencial, as velocidades das partículas devem ser calculadas com intervalos de tempo bem menores que o tempo de colisão médio entre as partículas (Allen e Tildesley, 1987). Elas podem ser avaliadas a cada  $\delta t/2$  a partir das seguintes equações:

$$\mathbf{v}_{t+\frac{1}{2}\delta t} = \mathbf{v}_t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_t \delta t \quad (22)$$

$$\mathbf{v}_{t+\delta t} = \mathbf{v}_{t+\frac{1}{2}\delta t} + \frac{1}{2} \mathbf{a}_{t+\delta t} \delta t \quad (23)$$

A resolução das equações citadas fornece a velocidade e posição de todas as moléculas ao longo de sua trajetória dentro do volume de controle.

A temperatura é mantida constante através da relação entre temperatura e a energia cinética de um conjunto de moléculas calculada pela teoria cinética dos gases. O coeficiente de fricção é dado pela seguinte equação:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{f}{Q} (k\tau - kT) \quad (24)$$

e a temperatura é calculada pela seguinte equação:

$$T = \frac{1}{fk} \sum_i \sum_{\alpha} m_i v_{i\alpha}^2 \quad (25)$$

Nas equações anteriores  $f$  é o número de graus de liberdade,  $Q = 10^{-19} \text{ Js}^2 \text{ mol}^{-1}$  é o parâmetro de inércia interna recomendado,  $\tau$  é a temperatura na qual se deseja conduzir a simulação de dinâmica molecular,  $T$  é a temperatura efetiva do sistema e  $k$  é a constante de Boltzmann.

As equações anteriores são, então, resolvidas de maneira a manter o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema constantes que é a especificação do ensemble canônico. Detalhes da resolução dessas equações podem ser encontrados nos livros de Allen e Tildesley (1987) e Frenkel e Smit (2002).

### 3.2.3. Condições de Contorno Periódicas

Simulações computacionais usualmente levam em consideração um número pequeno de átomos, entre 10 a 10000 átomos (Allen & Tildesley, 1987). O tamanho do sistema é limitado pela capacidade de armazenamento do computador utilizado e, principalmente, pela velocidade de execução dos cálculos pelo mesmo. Por mais que tenham sido feitos estudos nesta área, que possam minimizar o custo computacional, ainda assim este aumenta consideravelmente com o número de partículas envolvidas no cálculo. Desta forma, quanto menor for o sistema a ser simulado, menos tempo computacional é necessário para serem feitos os cálculos da simulação.

A simulação de uma quantidade tão pequena de um fluido apresenta o problema de que as partículas presentes na parte externa não estariam expostas às mesmas forças que as partículas presentes no interior do fluido, visto que nas partes externas do volume de controle não haveria partículas do fluido em todas as direções. Este problema pôde ser contornado pela utilização de condições de contorno periódicas.

Suponha-se um volume de controle cúbico, isolado no vácuo. Em cada uma das seis faces do cubo, ocorre a presença de partículas que sofrem efeitos de superfície. Estas partículas são as últimas partículas dentro do volume de controle naquela direção, e deste modo, estão expostas a forças diferentes das forças sofridas pelas partículas no interior do volume de controle. Este problema poderia ser contornado se em cada uma das faces do volume de controle, houvesse um novo volume de controle vizinho. Desta forma, as partículas próximas às faces do primeiro volume de controle possuiriam “moléculas vizinhas”. Desta forma estas partículas estariam expostas às forças semelhantes às forças que as partículas no interior do volume de controle estão expostas.

Entretanto, os novos cubos de controle também precisariam ser envolvidos em novos cubos para que em suas faces externas as partículas presentes não sofressem os efeitos de superfície que se está tentando evitar. Aumentar infinitamente o número de volumes de controle não é uma opção viável, pois aumentaria excessivamente o número de partículas e, com isso, o tempo computacional necessário para efetuar os cálculos.

Uma opção neste caso é deixar o elemento de controle inicial envolto por cópias idênticas dele mesmo, com as mesmas partículas em seu interior, nas mesmas posições e velocidades. Isto é o mesmo que fazer com que cada face do elemento de controle seja vizinha de sua face contrária. Desta forma, para cada partícula saindo por uma face do volume de controle, considera-se que uma nova partícula com características idênticas a ela entra pela face contrária.

### 3.3. Campos de força

A precisão na predição de propriedades termodinâmicas de uma simulação de dinâmica molecular é altamente dependente da qualidade do campo de força utilizado para modelar as interações no fluido (Liu e Maginn, 2011; Morrow e Maginn, 2002). O campo de força também tem influência direta no nível de complexidade da simulação e conseqüentemente, no custo computacional. Os campos de força podem ser classificados como campos de força atomísticos (*all-atom force field*) ou campos de força com representação por grupos de átomos (*coarse-grained force fields*) (Salanne, 2015). No primeiro tipo de campo, todos os átomos do sistema são representados explicitamente nas simulações, enquanto, na outra classe de campos de força, um determinado número de átomos é agrupado para representar um centro específico de interação.

Os primeiros estudos relacionados a líquidos iônicos estavam relacionados ao entendimento de sua estrutura. Hanke *et al.* (2001), Andrade *et al.* (2002) e Lynden-Bell *et al.* (2007) mostraram que estas estruturas são dominadas por uma combinação de repulsões de curto alcance e interações de Coulomb. Os autores perceberam que de forma semelhante a sais fundidos, ao redor de um dado íon, a primeira camada de átomos vizinhos é formada inteiramente por íons de carga oposta.

Os campos de força não polarizáveis tem auxiliado no entendimento das estruturas dos líquidos iônicos. Entretanto, eles geralmente falham na predição de propriedades de transporte. Normalmente, a viscosidade estimada por estes campos de força é muito alta, enquanto parâmetros como coeficiente de difusão e condutividade são subestimados. (Salanne, 2015). Para evitar problemas como estes, surge a importância de considerar de alguma forma, a polarização nos campos de força.

Em simulação de dinâmica computacional o termo custo computacional é bastante utilizado. Ele se refere aos recursos necessários para que determinado

cálculo seja feito computacionalmente. Usualmente este custo computacional pode ser bastante elevado, sendo necessário várias horas, ou mesmo dias para simular a dinâmica de um sistema por poucos nano segundos.

Quando há a necessidade de reduzir este custo computacional, uma das alternativas é a utilização dos campos de força representados por grupos de átomos. Para isso é necessário definir quais átomos serão colocados juntos em cada grupo de átomos e quais ligações devem ser consideradas rígidas para o modelo. Entretanto, mesmo com a utilização destes métodos o custo computacional continua excessivamente alto dificultando avanços maiores na área (Salanne, 2015).

As simulações moleculares vêm auxiliando significativamente os estudos relacionados aos líquidos iônicos. A predição de propriedades físico-químicas é um objetivo que pode ser alcançado com o auxílio destas simulações, que permitem o entendimento de problemas que dificilmente seria alcançado apenas com estudos experimentais (Salanne, 2015).



## 4. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta as metodologias e estratégias utilizadas no desenvolvimento desse trabalho. Inicia-se apresentando como foi realizada a otimização das estruturas iniciais dos líquidos iônicos, primeiro dos íons isolados e depois dos pares cátion-ânion. Na sequência, apresentam-se as metodologias e as estratégias de cálculos que foram empregadas na etapa de simulações de dinâmica molecular.

### 4.1. Otimização das estruturas dos líquidos iônicos

Utilizou-se o programa Avogadro (Hanwell *et al.*, 2012) para representar graficamente as estruturas de cada íon a ser utilizado nesse estudo. O programa Avogadro vem equipado com diferentes campos de força, o que permite a otimização das estruturas geradas utilizando-se a técnica semiempírica de mecânica molecular. Dessa maneira, as estruturas dos íons isolados foram pré-otimizadas utilizando-se o campo de força UFF (Rappe, 1992). A partir desta configuração pré-otimizada foi gerado o arquivo de entrada de dados do software Orca (Neese, 2012), que foi empregado para a otimização das estruturas dos íons por meio de cálculos DFT.

Nesses cálculos, empregou-se o nível de teoria B3LYP e a base 6-311g(d). As cargas totais foram ajustadas para +1 e -1, para cátions e ânions, respectivamente. Estados singletos foram considerados em todos os cálculos e as multiplicidades foram tomadas como 1. Para o cálculo das cargas parciais de cada átomo foi empregado o método CHELPG (Breneman e Wiberg, 1990). Para isso foi adicionado o comando necessário durante a edição do arquivo de entrada para o Orca.

No caso dos cátions foi necessário fixar as ligações entre nitrogênio e hidrogênio (N-H). Este passo é necessário, pois de outra forma, estas ligações seriam desfeitas, e os átomos de hidrogênios seriam separados do cátion. Este comportamento difere do comportamento real, onde os compostos não se encontram isolados no vácuo, mas envoltos por íons de cargas opostas e por eles mesmos.

Esses cálculos permitem a obtenção dos valores de equilíbrio da distância entre dois átomos,  $r_{eq}$ , e do ângulo entre três átomos,  $\phi_{eq}$ , e os valores de cargas atômicas parciais que serão utilizadas nos campos de força desenvolvidos nesse trabalho.

Na sequência, para cada líquido iônico, fez-se o pareamento do cátion e ânion correspondentes. O objetivo nesta etapa é, principalmente, ajustar a distância entre o cátion e o ânion, mas algumas pequenas modificações na posição dos átomos em cada íon são possíveis. Para esse pareamento, os íons foram dispostos

de forma que o átomo de nitrogênio do cátion estivesse voltado para o carbono da carbonila do ânion. A distância inicial entre o cátion e ânion deve ser ajustada suficientemente longe para que a otimização não sofra interferências das cargas dos átomos dos compostos. Uma distância de 12 angstroms foi utilizada. Só então foi otimizada a posição dos átomos para um par cátion-ânion, também com a utilização do software Orca (Neese, 2012).

#### 4.2. Dinâmica molecular

As simulações de Dinâmica Molecular (MD) foram realizadas para 300 moléculas, de cada líquido iônico, utilizando-se o pacote computacional NAMD 2.8 (Phillips, et al., 2005). O NAMD é um pacote livre (não necessita a compra de licença) que serve para a simulação de dinâmica molecular. Ele é projetado para simulação de grandes sistemas biomoleculares de alto desempenho.

A configuração inicial de cada simulação foi obtida empregando o software PACKMOL (Martínez et al., 2009). Este programa permite a criação da caixa de simulação cúbica pela inserção aleatória de 300 pares de íons com estruturas otimizadas de cada líquido iônico a ser simulado. O tamanho inicial da caixa de simulação também é fornecido como dado de entrada para o programa PACKMOL. Como estimativa inicial para o volume da caixa de simulação, utilizou-se a densidade medida experimentalmente de cada líquido iônico em cada temperatura simulada. Este procedimento é realizado para que os cálculos da simulação possam convergir mais rapidamente. Aqui, empregou-se condições de contorno periódicas em todas as direções na caixa de simulação.

As simulações foram efetuadas no ensemble isotermodinâmico-isobárico (NPT) à pressão de 1 atm. A temperatura foi controlada por dinâmica de Langevin com um fator de amortecimento de  $5 \text{ ps}^{-1}$ . A pressão foi controlada utilizando-se a técnica do pistão de Nosé-Hoover Langevin com tempo de oscilação de 100 fs e tempo de decaimento de 50 fs. As interações eletrostáticas de longo alcance foram consideradas utilizando-se a técnica de partículas de malha de Ewald (*Ewald Particle Mesh*). As interações eletrostáticas e de van der Waals foram calculadas usando um raio de corte de 12 Å. A partir da distância de 10 Å as interações eletrostáticas e de van der Waals foram suavemente levadas a zero até a distância de corte. Para tornar o cálculo mais rápido, foi utilizada uma lista de vizinhos com um raio de corte de 14 Å. As listas de vizinhos foram atualizadas a cada 10 passos da simulação. As interações de van der Waals eram calculadas em cada passo de tempo da simulação, enquanto as interações eletrostáticas completas, usando a técnica de malha de partículas de Ewald, eram calculadas a cada 2 passos da simulação.

Desejava-se que a simulação continuasse por tempo suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio, para que as propriedades calculadas representassem as propriedades dos líquidos iônicos no equilíbrio. Para isso cada sistema foi simulado por cerca de 5 nanossegundos. A energia total do sistema foi

monitorada até o estado estacionário ser atingido. Os tempos de equilíbrio foram de aproximadamente 2 ns para todas as simulações. Os 3 ns restantes das simulações foram usados para calcular as propriedades médias. O passo utilizado na integração das equações foi de 1 fs. As propriedades termodinâmicas foram armazenadas em disco a cada 2000 passos de tempo, e as coordenadas atômicas foram armazenadas em disco a cada 5000 passos de tempo. As simulações foram realizadas nas temperaturas de 25, 40, 55 e 80°C.

#### **4.2.1. Preparação dos Arquivos Para a Simulação**

Para a utilização do NAMD para uma simulação de dinâmica molecular são necessários quatro arquivos com informações diferentes. Cada um deles tem uma extensão diferente:

- .pdb – Contém as coordenadas dos átomos envolvidos
- .psf – Contém as informações das ligações entre os átomos
- .inp – Arquivo referente ao Campo de força
- .conf – Arquivo de configuração da simulação

#### **4.2.2. Arquivo das Coordenadas (PDB)**

Inicialmente o pacote computacional NAMD foi desenvolvido para a utilização no estudo e simulações de proteínas. O termo PDB refere-se a sigla em inglês *Protein Data Bank* (banco de dados de proteínas). O arquivo PDB inclui informações como o nome dos átomos e as coordenadas de cada átomo envolvido na molécula ou sistema sendo estudado.

Após a otimização do par cátion-ânion, a informação das posições dos átomos foi utilizada para a geração de um arquivo PDB. Este arquivo foi então editado para deixá-lo em um formato aceito pelo software NAMD 2.8. Nesta etapa, é necessária a identificação de cada tipo de átomo. Não é suficiente informar ao programa que um certo átomo representa um átomo de carbono. É necessário informar o tipo de átomo de carbono que ele representa. Isto é necessário pois um carbono de uma carbonila difere, por exemplo, de um átomo de uma cadeia alquílica ligado somente a hidrogênios e outros carbonos com relação às suas interações com os átomos ao seu redor. Neste ponto cada átomo encontra-se rotulado, sendo que átomos com características parecidas receberão um rótulo de mesmo tipo. Este arquivo PDB de cada par cátion-ânion que forma cada líquido iônico foi, então, fornecido como parâmetro de entrada para o programa PACKMOL, que gera a configuração inicial de cada simulação pela inserção aleatória de 300 pares de íons na caixa de simulação com dimensão inicial calculada como descrito na seção anterior. Dessa maneira, o programa PACKMOL gera como saída um arquivo PDB com as coordenadas de todos átomos nas moléculas dos líquidos iônicos na caixa de simulação. Esse arquivo PDB foi editado, então, manualmente para deixá-lo no formato aceito pelo programa NAMD 2.8. No Apêndice B, é apresentado um arquivo PDB típico utilizado como entrada para a criação da caixa de simulação pelo

PACKMOL. Neste ponto é possível a visualização da caixa de simulação, para isto foi utilizado o software VMD (Humphrey, et al., 1996), para averiguar algum possível problema na criação da molécula de líquido iônico e da caixa de simulação.

#### **4.2.3. Arquivo das Interações Entre os Átomos (PSF)**

O arquivo PSF (protein structure file), ou arquivo de estrutura, contém todas as informações necessárias para aplicar um campo de força particular a um sistema molecular. O campo de força CHARMM, por exemplo, é representado a partir de um arquivo de topologia, que é necessário para a criação deste arquivo PSF, e de um arquivo de parâmetros que especifica os valores numéricos necessários para o campo de força. No arquivo de topologia são definidos os tipos dos átomos usados no campo de força, os nomes dos átomos, tipos, ligações e cargas parciais de cada tipo de resíduo. O arquivo de parâmetros fornece um mapeamento sobre as interações entre átomos ligados (ligações, ângulos e diédros) e interações entre átomos não ligados (van der Waals) envolvendo as várias combinações de tipos de átomos encontradas no arquivo de topologia. Nos Apêndices C e D são apresentados, respectivamente, os arquivos de topologia e de parâmetros do campo de força utilizados nas simulações de dinâmica molecular desse trabalho. O arquivo do campo de força (.inp) reúne parâmetros que foram retirados diretamente do campo de força CHARMM 36 (MacKerell et al., 1998; MacKerell et al., 2004; Best et al., 2012) e parâmetros obtidos a partir de cálculos DFT, como descritos na seção 4.1, da otimização das estruturas dos íons que formam os líquidos iônicos estudados nesse trabalho. O Apêndice E mostra um arquivo PSF de uma única molécula de líquido iônico (o arquivo PSF da simulação de 300 moléculas seria muito extenso para ser apresentado e fugiria do escopo do trabalho).

#### **4.2.4. Configuração da Simulação**

O arquivo de configuração é o arquivo que é chamado na linha do prompt de comando, para iniciar a simulação computacional. Nele estão especificadas todas as informações necessárias sobre como deve ser feita a simulação. No arquivo de configuração estão especificados os nomes dos arquivos estrutural (PSF) e de coordenadas (PDB). É também no arquivo de configuração que é estabelecida a temperatura da simulação. É possível continuar uma simulação anterior a partir de um dado passo. Para isso basta carregar o arquivo de configuração com as informações de que passo deseja-se iniciar e também quais são as informações do sistema no último passo atingido (posições, velocidades, acelerações dos átomos do sistema).

No arquivo de configuração são informados também os nomes dos arquivos de entrada de dados do campo de força, e de saída, onde serão salvos os valores calculados. Informa-se também a cada quantos passos um novo valor será guardado. No Apêndice F apresenta-se um arquivo de configuração típico utilizado nas simulações deste trabalho.

## 5. RESULTADOS

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, são apresentados os campos de força desenvolvidos para os 12 líquidos iônicos estudados aqui. Na sequência, os resultados das simulações de dinâmica molecular utilizando os campos de força propostos são apresentados. Nesse sentido, apresenta-se, primeiramente, os resultados das simulações que nos permitem ter um melhor entendimento da estrutura molecular dos líquidos iônicos estudados. Para isso apresentam-se as funções de distribuição radial ( $g(r)$ ) entre átomos representativos de cátion e ânion para cada líquido iônico. O restante do Capítulo é dedicado à apresentação dos cálculos de propriedades dos líquidos iônicos determinadas a partir dos dados das simulações de dinâmica molecular. Isto é feito com o intuito de verificar a validade dos campos de força propostos.

### 5.1. Campo de Força

A partir da combinação de parâmetros do campo de força CHARMM36 e dos resultados dos cálculos DFT realizados nesse trabalho, foi gerado um campo de força para cada líquido iônico simulado. Os valores das constantes de força de ligação ( $k_{ij}^b$ ), ângulo ( $k_{ijk}^a$ ) e diedro ( $k_{ijkl}^\phi$ ) foram retiradas diretamente do campo de força CHARMM36. Assim como a periodicidade ( $n_{ijkl}$ ) e o ângulo de mudança de fase ( $\delta_{ijkl}$ ) do potencial de torção e os parâmetros de Lennard-Jones ( $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$ ). Nos campos de força propostos não foram considerados os termos de energia imprópria de deformação de diedros. Dos cálculos DFT foram obtidos os comprimentos ( $r_{eq}$ ) e ângulos e ligação ( $\phi_{eq}$ ) de equilíbrio das estruturas dos ions otimizadas. As cargas atômicas parciais ( $q_i$  e  $q_j$ ) foram calculadas utilizando a rotina de cálculo CHELPG (Breneman e Wiberg, 1990). As estruturas otimizadas dos líquidos iônicos estudados nesse trabalho são apresentadas nas Figuras A.1 a A.12 do Apêndice A. As nomenclaturas mostradas nessas figuras serão referidas ao longo deste trabalho. Os campos de forças gerados para os líquidos iônicos estudados são apresentados nas Tabelas A.1 a A.24 do Apêndice A.

### 5.2. Resultados de Dinâmica Molecular

Simulações de Dinâmica molecular foram realizadas para 300 moléculas de cada líquido iônico utilizando os campos de força propostos, na pressão de 1 atm e nas temperaturas de 25, 40, 55 e 80°C.

Para averiguar que o sistema atingiu o equilíbrio, acompanhou-se o comportamento da energia total do sistema ao longo do tempo de simulação. Na Figura 5.1 pode-se observar que o sistema formado pelo líquido iônico [2-HEA][Ac] atinge o equilíbrio depois de cerca de 2 nanosegundos de simulação. Avaliações similares com os demais líquidos iônicos mostram que o equilíbrio é atingido

próximo ao segundo nanosegundo da simulação para todos os casos. Desta forma utilizou-se para o cálculo das propriedades médias apenas os dados computados entre 2 e 5 ns.

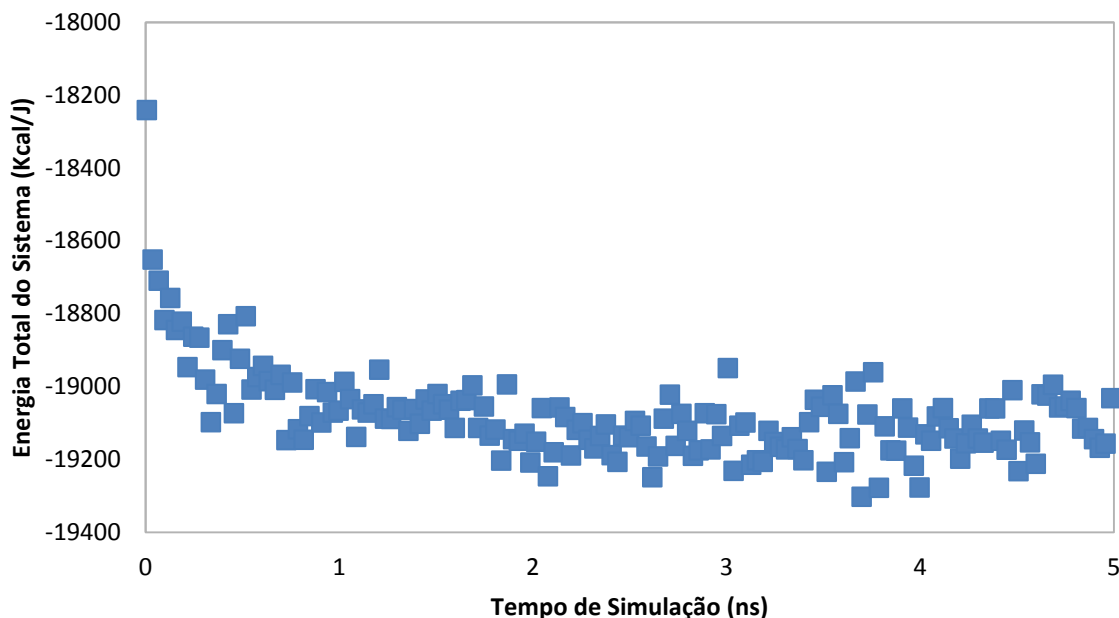


Figura 5.1 Energia total do sistema de 300 pares de cátion-ânion do líquido iônico [2-HEA][Ac].

Na Tabela 5.1 é apresentada a decomposição da energia potencial total em energia intramolecular, eletrostática, energia de van der Waals e energia cinética de cada simulação de líquido iônico em cada temperatura estudada.

Pela observação da Tabela 5.1 percebe-se que os termos de energia eletrostática representam a maior contribuição da energia total do sistema, enquanto os termos de van der Waals representam a menor contribuição em todos os casos. Observa-se um aumento das energias intramolecular e cinética em função do aumento da temperatura para todos os líquidos iônicos. É possível também perceber um aumento nas contribuições destes termos conforme o aumento do número de carbonos do ânion. Os cátions aparentam apresentar maior contribuição na seguinte ordem: [2-HEA] < [m-2HEA] < [BHEA].

A contribuição das energias de van der Waals é negativa para a energia total do sistema, significando que as interações dispersivas do tipo atrativa são dominantes nos sistemas analisados. A intensidade desta contribuição é menor conforme o aumento da temperatura. O aumento do número de carbonos no ânion implica em um aumento da contribuição deste termo. A contribuição dos cátions também segue a ordem [2-HEA] < [m-2HEA] < [BHEA].

Tabela 5.1 Comparação da contribuição dos vários termos na energia do sistema.

Energia (kJ mol <sup>-1</sup> )												
T (°C)	Intramolecular	Eletrostática	van der Waals	Cinética	Intramolecular	Eletrostática	van der Waals	Cinética	Intramolecular	Eletrostática	van der Waals	Cinética
	[2-HEA][Ac]				[m-2-HEA][Ac]				[BHEA][Ac]			
25	13,1	-103,7	-6,4	17,1	20,5	-163,1	-6,6	19,7	26,1	-176,8	-7,7	23,4
40	14,1	-101,9	-6,0	18,0	21,1	-162,8	-6,5	20,7	26,8	-176,5	-7,6	24,6
55	14,7	-101,4	-5,8	18,8	21,8	-162,4	-6,3	21,7	27,6	-176,1	-7,4	25,8
80	15,7	-100,5	-5,6	20,2	23,0	-161,6	-6,0	23,3	29,1	-175,1	-7,3	27,7
	[2-HEA][Pr]				[m-2-HEA][Pr]				[BHEA][Pr]			
25	16,4	-84,2	-6,3	19,7	23,2	-94,1	-7,5	22,3	28,5	-106,7	-8,7	26
40	17,3	-83,1	-5,6	20,7	24,1	-93,6	-7,3	23,4	29,3	-106,4	-8,7	27,3
55	18	-82,7	-5,4	21,7	24,9	-93,3	-7,2	24,5	30,1	-105,9	-8,5	28,6
80	19,2	-82	-5,2	23,3	26,3	-92,6	-6,8	26,4	31,7	-104,9	-8,3	30,8
	[2-HEA][Bu]				[m-2-HEA][Bu]				[BHEA][Bu]			
25	19,5	-174,3	-6,6	22,3	25,5	-180,2	-8,5	24,9	30,3	-192,5	-11	28,6
40	20,2	-174,1	-6,4	23,4	26,5	-179,8	-8,2	26,2	31,3	-192,2	-10,9	30
55	21,1	-173,7	-6,3	24,5	27,4	-179,7	-8	27,4	32,4	-191,6	-10,6	31,5
80	22,4	-173	-6	26,4	28,9	-178,9	-7,6	29,5	34,2	-190,7	-10,2	33,9
	[2-HEA][Pe]				[m-2-HEA][Pe]				[BHEA][Pe]			
25	21,9	-117	-9,3	24,9	28,2	-133,2	-11,1	27,5	33,4	-147,9	-12,5	31,2
40	22,8	-116,8	-9,1	26,1	29,1	-132,7	-10,9	28,9	34,5	-147,7	-12,2	32,8
55	23,8	-116,3	-8,9	27,4	30,2	-132,5	-10,6	30,3	35,6	-147,2	-12,1	34,4
80	25,4	-115,7	-8,5	29,5	32	-131,9	-10	32,6	37,7	-146,3	-11,6	37

A energia eletrostática também contribui negativamente para a energia total do sistema, como no caso das forças de van der Waals as interações eletrostáticas atrativas são predominantes. A intensidade desta energia (que tem valor negativo) decresce conforme o aumento da temperatura. Isto se explica pelo fato do aumento da temperatura ocasionar um aumento no volume do sistema, afastando as partículas umas das outras e conseqüentemente diminuindo a interação eletrostática entre elas. A contribuição dos cátions novamente segue a ordem [2-HEA] < [m-2-HEA] < [BHEA]. Com relação aos ânions, a contribuição segue a ordem [Pr], [Pe], [Ac] e [Bu].

### 5.3. Estrutura Molecular

Para um melhor entendimento da estrutura dos líquidos iônicos estudados foram computadas funções de distribuição radial (g(r)) entre átomos representativos do cátion e ânion para cada líquido iônico.

O átomo de nitrogênio ( $N_1$  em todos os casos) foi utilizado para representar os cátions. Enquanto o carbono da carbonila ( $C_4$ ,  $C_5$  e  $C_6$  para [2-HEA], [m-2-HEA] e [BHEA], respectivamente) foi utilizado para representar os ânions

Para um mesmo líquido iônico, houve muita similaridade entre as distribuições de função radial em diferentes temperaturas. Devido a isso, apenas as distribuições de função radial à temperatura de 25°C serão apresentadas.

Para o [2-HEA][Ac], o átomo  $C_4$  foi escolhido para a representação do ânion, enquanto o átomo  $N_1$  foi escolhido para representação do cátion. Na Figura 5.2 são apresentadas as funções de distribuição radial entre os pares de átomos  $C_4-N_1$ ,  $C_4-C_4$  e  $N_1-N_1$ , que representam, desta maneira, os pares ânion-cátion, ânion-ânion e cátion-cátion, respectivamente, a 25°C e 1 atm. Observa-se que a primeira camada de solvatação para os pares ânion-cátion ocorre a 3,75 Å. O primeiro pico da  $g(r)$  entre cátion-cátion ocorre em 5,75 Å. E entre ânion-ânion o primeiro pico ocorre em 4,45 Å.

Pela integração da  $g(r)$  até o primeiro mínimo da função, pode-se calcular o número de coordenação da primeira camada de solvatação ( $N$ ), conforme a seguinte equação (Allen e Tildesley, 1987):

$$N = \int_0^{r_{solv}} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (26)$$

Na qual  $\rho$  é a densidade e  $r_{solv}$  é o primeiro mínimo de  $g(r)$ . Por exemplo, para o [2-HEA][Ac] utilizando-se  $r_{solv}$  igual a 4,45 Å, o número de coordenação para a primeira camada de solvatação cátion-ânion é 2,9. Isto indica que cada íon encontra-se cercado por uma camada formada por aproximadamente três íons de carga oposta. Pela utilização da mesma equação pode-se calcular o número de coordenação cátion-cátion como sendo 0,4 e o número de coordenação ânion-ânion como sendo 1,1. Desta forma o número total de coordenação é calculado como 3,3 para o cátion e 4,0 para o ânion. É válida a menção de que os números de coordenação calculados a partir da Equação (26) são bastante sensíveis a escolha de  $r_{solv}$ . Desta forma, o cálculo do número de coordenação por este método torna-se mais fácil quando mais nítidos forem os picos na função  $g(r)$ .



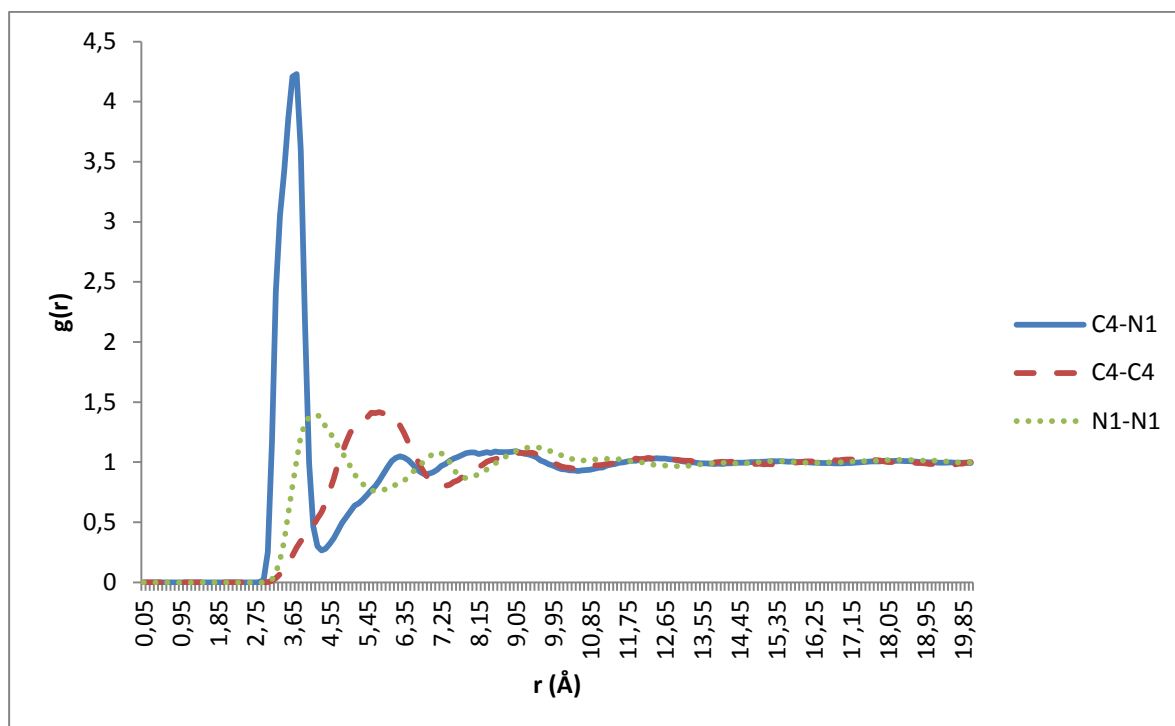


Figura 5.2 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Ac] a 298K e 1 atm

Este mesmo procedimento foi utilizado para determinar a primeira camada de solvatação cátion-ânion, cátion-cátion e ânion-ânion para cada um dos líquidos iônicos estudados. Nas figuras G.1 a G.11 (no Apêndice G) são apresentadas as funções de distribuição radial para cada um dos casos. O primeiro pico de cada função, bem como os números de coordenação para cada caso estudado são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Primeiro pico das funções radiais de coordenação e número de coordenação.

Líquido Iônico	Primeiro pico da função (Å)			Número de Coordenação			Número total de Coordenação	
	C <sub>4</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	ânion	cátion
[2-HEA][Ac]	3,75	5,75	4,45	2,9	0,4	1,1	3,3	4,0
[2-HEA][Pr]	3,75	5,75	4,25	2,9	0,3	1,2	3,2	4,1
[2-HEA][Bu]	3,75	5,85	4,15	2,8	0,2	1,2	3,0	4,0
[2-HEA][Pe]	3,75	5,85	4,25	2,8	0,2	1,3	3,0	4,1
	C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>		
[m-2-HEA][Ac]	3,75	5,65	5,05	2,0	0,2	0,2	2,2	2,2
[m-2-HEA][Pr]	3,85	6,45	4,75	2,0	0,1	0,3	2,1	2,3
[m-2-HEA][Bu]	3,75	6,35	4,65	2,0	0,1	0,3	2,1	2,3
[m-2-HEA][Pe]	3,85	5,95	4,65	2,0	0,1	0,3	2,1	2,3
	C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>6</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>6</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>		
[BHEA][Ac]	3,75	6,15	6,35	1,7	0,2	0,1	1,9	1,8
[BHEA][Pr]	3,75	6,35	6,25	1,7	0,1	0,2	1,8	1,9
[BHEA][Bu]	3,85	6,95	6,35	1,6	0,1	0,2	1,7	1,8
[BHEA][Pe]	3,75	6,75	6,15	1,7	0,1	0,2	1,8	1,9

Observando as figuras das funções de distribuição radial percebe-se que em todos os casos, ocorre um ordenamento até em torno de 10 a 12 Å. Estas interações são atribuídas às interações eletrostáticas de longo alcance. Observando-se a Tabela 5.2, percebe-se que a primeira camada de solvatação cátion-ânion (indicada pelo primeiro pico da função) é muito similar para todos os casos, estando em torno de 3,8 Å em todas as situações. Para os líquidos iônicos contendo o cátion [2-HEA] as funções de distribuição radial cátion-cátion apresentam o primeiro pico entre 5,55 e 5,85 Å e as funções de distribuição radial ânion-ânion apresentam o primeiro pico entre 4,15 e 4,45 Å. Para os líquidos iônicos que possuem o cátion [m-2-HEA] os picos ocorrem um pouco mais distante: entre 5,65 e 6,45 Å para cátion-cátion e entre 4,65 e 5,05 para ânion-ânion. Para os líquidos iônicos formados pelo cátion [BHEA] o primeiro pico ocorre ainda mais distante: entre 6,15 a 6,95 para cátion-cátion e entre 6,15 e 6,35 para ânion-ânion. Essa aumento na distância entre os cátions era esperado, visto que a complexidade dos cátions aumenta nesta mesma ordem, [2-HEA]<[m-2-HEA]<[BHEA].

Com relação aos números de coordenação observa-se semelhança entre os grupos de líquidos iônicos de mesmo cátion, indicando que os cátions apresentam maior influência do que os ânions na coordenação destes líquidos iônicos. Para todos os líquidos iônicos compostos pelo cátion [2-HEA] o número de coordenação foi em torno de 3 para o cátion e 4 para o ânion, indicando que cada cátion é envolto por 3 íons e cada ânion envolto por 4 íons. Já para os demais líquidos iônicos, o número total de coordenação é 2, tanto para os cátions quanto para os ânions. Isto indica que nestes casos cada íon está envolto por uma camada de dois outros íons. Isso indica que há uma organização estrutural dos íons, nos líquidos iônicos analisados, em pequenos “clusters” envolvendo de 3 a 5 íons, dependendo do líquido iônico prático.

## **5.4. Propriedades de Equilíbrio**

### **5.4.1. Volume Molar**

Na Tabela 5.3 é apresentada uma comparação entre os volumes molares experimentais (Biggi, 2013; Croscato, 2013; Ribeiro, 2013) e os calculados a partir dos resultados de simulação da dinâmica molecular. Em todas as temperaturas onde foi possível a comparação, os volumes molares preditos pelas simulações foram maiores do que os valores experimentais por menos de 7%. Esta proximidade nos valores é notável, considerando que os cálculos são puramente preditivos. Nenhum dos parâmetros dos campos de força foram ajustados utilizando dados experimentais dos líquidos iônicos.

Tabela 5.3 Comparação entre volume molar simulado e experimental e expansividade volumétrica ( $\alpha_P$ ) simulada e medida experimentalmente.

	T (°C)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )			$\alpha_P \times 10^4$ (K <sup>-1</sup> )		
		Simulação	Exp	Diferença %	Simulação	Exp	Diferença %
2-HEAA	25	109,332	105,109 <sup>a</sup>	4,0	6,32	5,05	25,1
	40	110,195	105,883 <sup>a</sup>	4,1	6,27	5,01	25,0
	55	111,293	106,663 <sup>a</sup>	4,3	6,21	4,98	24,7
	80	113,096	108,030 <sup>a</sup>	4,7	6,11	4,92	24,3
2-HEAPr	25	126,654	121,539 <sup>a</sup>	4,2	5,73	5,67	1,1
	40	127,228	122,541 <sup>a</sup>	3,8	5,71	5,62	1,5
	55	128,535	123,546 <sup>a</sup>	4,0	5,65	5,58	1,3
	80	130,528	125,326 <sup>a</sup>	4,2	5,56	5,50	1,2
2-HEAB	25	143,547	138,786 <sup>a</sup>	3,4	4,76	6,03	21,0
	40	144,461	139,983 <sup>a</sup>	3,2	4,73	5,98	20,8
	55	144,873	141,208 <sup>a</sup>	2,6	4,72	5,93	20,3
	80	147,393	143,386 <sup>a</sup>	2,8	4,64	5,84	20,5
2-HEAPe	25	160,614	156,263 <sup>a</sup>	2,8	6,00	6,05	1,0
	40	161,616	157,629 <sup>a</sup>	2,5	5,96	6,00	0,7
	55	163,071	159,033 <sup>a</sup>	2,5	5,91	5,95	0,7
	80	165,836	161,459 <sup>a</sup>	2,7	5,81	5,86	0,9
m2HEAA	25	127,035	122,875 <sup>b</sup>	3,4	5,60	6,87	18,5
	40	127,725	124,003 <sup>b</sup>	3,0	5,57	6,81	18,2
	55	129,040	125,151 <sup>b</sup>	3,1	5,51	6,74	18,3
	80	130,840	127,512 <sup>b</sup>	2,6	5,43	6,62	17,9
m2HEAPr	25	145,150	139,430 <sup>b</sup>	4,1	4,91	5,25	6,4
	40	146,222	140,745 <sup>b</sup>	3,9	4,88	5,20	6,2
	55	146,947	142,086 <sup>b</sup>	3,4	4,85	5,15	5,8
	80	149,129	143,452 <sup>b</sup>	4,0	4,78	5,10	6,3
m2HEAB	25	160,645	156,939 <sup>b</sup>	2,4	6,03	7,28	17,2
	40	162,355	158,463 <sup>b</sup>	2,5	5,96	7,21	17,3
	55	163,517	160,017 <sup>b</sup>	2,2	5,92	7,14	17,1
	80	166,063	163,217 <sup>b</sup>	1,7	5,83	7,00	16,7
m2HEAPe	25	178,278	173,769 <sup>b</sup>	2,6	6,91	7,43	7,0
	40	179,703	175,489 <sup>b</sup>	2,4	6,86	7,36	6,8
	55	181,582	177,244 <sup>b</sup>	2,4	6,78	7,28	6,8
	80	184,979	180,861 <sup>b</sup>	2,3	6,66	7,14	6,7
BHEAA	25	147,709	140,527 <sup>c</sup>	5,1	4,21	5,69	25,9
	40	148,635	141,672 <sup>c</sup>	4,9	4,18	5,64	25,8
	55	149,703	142,860 <sup>c</sup>	4,8	4,15	5,59	25,7
	80	151,105	144,915 <sup>c</sup>	4,3	4,12	5,51	25,3
BHEAPr	25	164,665	162,128 <sup>c</sup>	1,6	3,96	6,51	39,2
	40	165,385	163,638 <sup>c</sup>	1,1	3,94	6,45	38,9
	55	166,418	165,191 <sup>c</sup>	0,7	3,92	6,39	38,7
	80	168,198	167,931 <sup>c</sup>	0,2	3,88	6,29	38,4
BHEAB	25	181,396	169,482 <sup>c</sup>	7,0	5,14	6,24	17,6
	40	182,152	170,996 <sup>c</sup>	6,5	5,12	6,19	17,2
	55	183,795	172,554 <sup>c</sup>	6,5	5,08	6,13	17,2
	80	186,382	175,293 <sup>c</sup>	6,3	5,01	6,04	17,1
BHEAPe	25	198,130	192,594 <sup>c</sup>	2,9	4,48	6,67	32,8
	40	199,952	194,419 <sup>c</sup>	2,8	4,44	6,60	32,8
	55	200,795	196,316 <sup>c</sup>	2,3	4,42	6,54	32,4
	80	204,145	199,644 <sup>c</sup>	2,3	4,35	6,43	32,4

<sup>a</sup>Biggi, 2013; <sup>b</sup>Croscato, 2013; <sup>c</sup>Ribeiro, 2013

## 5.5. Expansividade Volumétrica

A medida da expansão de um líquido em função da temperatura à uma determinada pressão fixa é chamada de expansividade volumétrica ( $\alpha_p$ ), e é definida como:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}_p \quad (27)$$

Onde  $V$  é o volume e  $\frac{\partial V}{\partial T}_p$  é a variação do volume com relação a temperatura a pressão constante.

A predição da expansividade volumétrica de um líquido é possível se forem efetuadas uma série de simulações em várias temperaturas, em uma mesma pressão. A variação do volume com relação a temperatura a pressão constante é dada pela inclinação da reta que melhor se ajusta a estes pontos, conforme ilustrado nas Figuras 5.3 a 5.5.

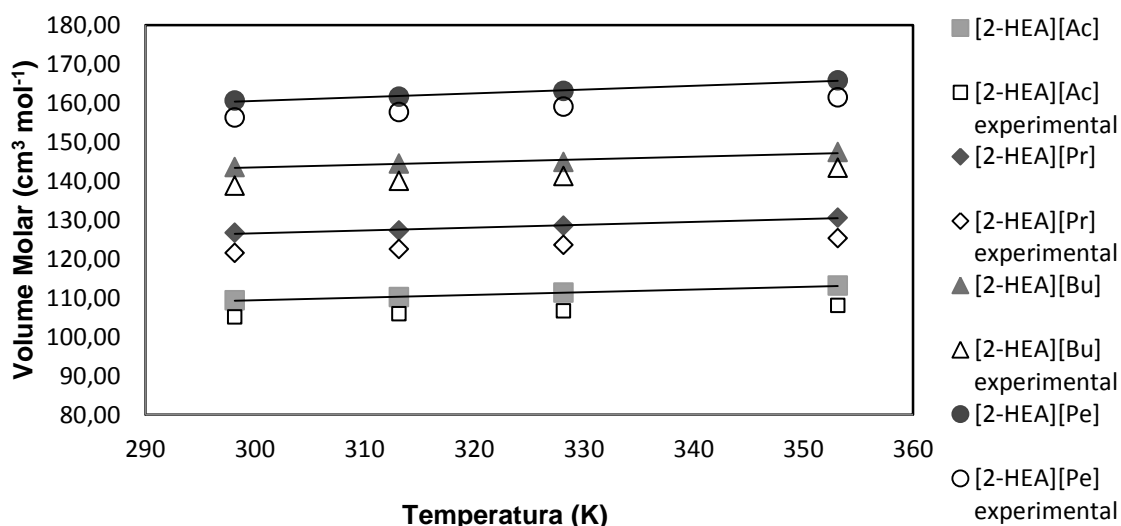


Figura 5.3 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [2-HEA].

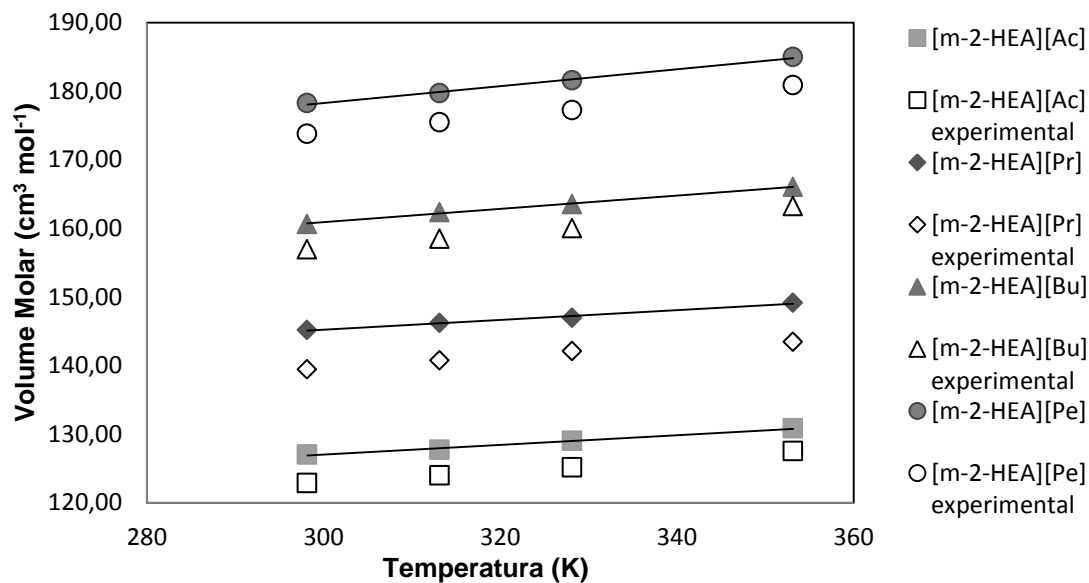


Figura 5.4 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [m-2-HEA].

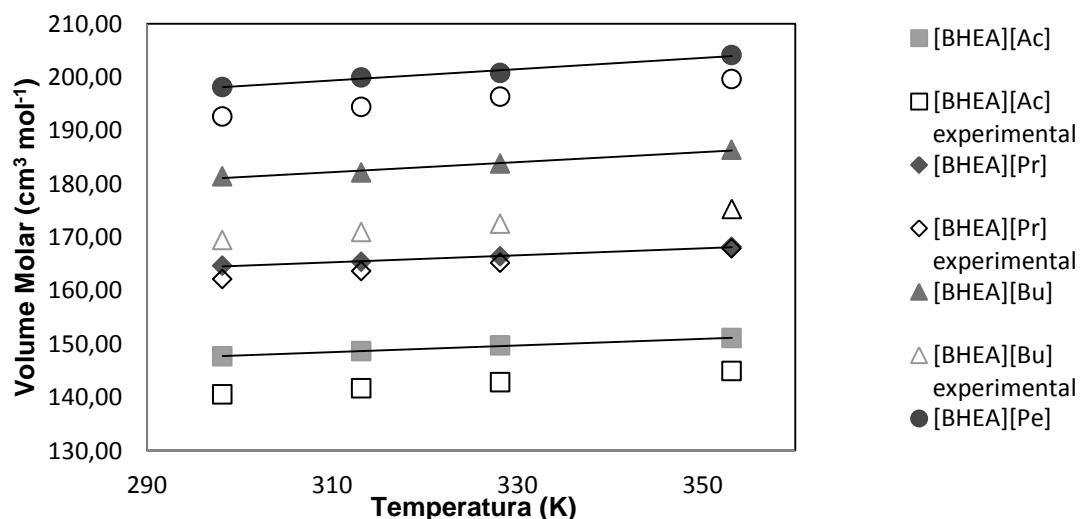


Figura 5.5 Volumes molares dos líquidos iônicos com base no cátion [BHEA].

Na Tabela 5.3 são mostradas as expansividades volumétricas calculadas neste trabalho, juntamente com resultados experimentais (Biggi, 2013; Croscato, 2013; Ribeiro, 2013) para comparação. Observa-se que para o [2-HEA][Ac] os valores preditos são maiores que os valores experimentais por cerca de 25% em todas as temperaturas. Para o [2-HEA][Bu], observou-se que os valores estimados foram cerca de 20% menores que os valores experimentais. Para o [2-HEA][Pr] e [2-HEA][Pe] os valores preditos foram muito próximos aos experimentais, apresentando uma diferença percentual de apenas 1,5 e 1%, respectivamente. Para os líquidos iônicos compostos pelo cátion [m-2-HEA] os valores preditos foram menores que os dados experimentais por 18,5%, 6,4%, 17,3% e 7%, respectivamente, para os ânions [Ac], [Pr], [Bu] e [Pe]. Para os líquidos iônicos compostos pelo cátion [BHEA] os valores preditos foram menores que os valores experimentais por 25,9%, 39,2%,

17,6% e 32,8%, respectivamente para os ânions [Ac], [Pr], [Bu] e [Pe]. Para todos os casos observou-se que os valores preditos da expansividade volumétrica apresentaram uma pequena diminuição com o aumento da temperatura. Este comportamento era esperado, conforme observado nos dados experimentais.

### 5.6. Compressibilidade Isotérmica

A mudança de volume de um fluido em relação à pressão, mas com temperatura constante, é chamada de compressibilidade isotérmica. A seguinte equação define matematicamente esta grandeza:

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}_T \quad (28)$$

Onde V, P e T representam, respectivamente, o volume, a pressão e a temperatura.

Neste trabalho, a compressibilidade isotérmica é calculada a partir da seguinte equação (Allen & Tildesley, 1987):

$$\kappa_T = \frac{V^2_{NPT} - V_{NPT}^2}{V_{NPT} k_B T} \quad (29)$$

Na qual  $V_{NPT}$  é o volume médio da caixa de simulação,  $V^2_{NPT}$  é o volume médio quadrado da caixa de simulação,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e T é a temperatura de cada simulação.

Os valores calculados para compressibilidade isotérmica são apresentados na Tabela 5.4, juntamente com alguns dados experimentais dessa propriedade disponíveis na literatura para comparação.

Os valores obtidos neste trabalho foram maiores, mas contidos na mesma ordem de magnitude dos valores encontrados por Santos *et al.* (2017) para os líquidos iônicos [m-2-HEA][Ac], [m-2-HEA][Pr] o [m-2-HEA][Bu]. Sarabando *et al.* (2018) obtiveram valores nesta mesma ordem de grandeza para o líquido iônico [2-HEA][Pr] na pressão atmosférica. O mesmo comportamento de aumento da compressibilidade isotérmica com o aumento do tamanho do ânions foi observado em ambos os trabalhos.

### 5.7. Capacidades caloríficas

A equação (30) foi utilizada para o cálculo dos valores do calor específico a pressão constante,  $c_p$ , (Allen & Tildesley, 1987):

$$c_p = \frac{(E+PV)^2 - \langle E+PV \rangle^2}{k_B T^2} \quad (30)$$

Nas quais o termo  $(E + PV)$  representa a entalpia média do sistema,  $\langle E + PV \rangle^2$  é a média dos quadrados da entalpia do sistema,  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Na Tabela 5.5 são apresentados os valores de  $c_p$  calculados neste

trabalho, juntamente com dados encontrados na literatura para o [2-HEA][Bu] e o [2-HEA][Pr] (Santos *et al.* 2015).

Tabela 5.4 Compressibilidade isotérmica em função da temperatura.

Temperatura (°C)		$\kappa_T \times 10^4$ (MPa <sup>-1</sup> )		$\kappa_T \times 10^4$ (MPa <sup>-1</sup> )		$\kappa_T \times 10^4$ (MPa <sup>-1</sup> )		$\kappa_T \times 10^4$ (MPa <sup>-1</sup> )
25	2-HEAAc	3,185	2-HEAPr	3,974	2-HEABu	4,742	2-HEAPe	3,572
40		3,376		3,512		5,065		3,776
55		3,175		3,649		3,894		5,010
80		3,566		4,173		4,681		5,510
20	m-2-HEAAc	1,923 <sup>a</sup>	m-2-HEAPr	2,100 <sup>a</sup>	m-2-HEABu	2,481 <sup>a</sup>	m-2-HEAPe	--
25		--		2,800 <sup>b</sup>		--		--
25		3,095		3,588		4,603		4,092
40		--		3,400 <sup>b</sup>		--		--
40		3,372		3,902		4,157		4,882
50		--		3,900 <sup>b</sup>		--		--
55		3,410		4,237		4,077		4,682
70		--		5,200 <sup>b</sup>		--		--
80	4,119	4,814	5,355	5,544				
25	BHEAAc	3,297	BHEAPr	3,153	BHEABu	5,559	BHEAPe	3,414
40		3,233		3,509		3,428		3,684
55		2,741		3,213		3,522		4,502
80		3,014		4,272		3,842		5,778

<sup>a</sup>Santos *et al.* (2016), <sup>b</sup>Sarabando *et al.* (2018)

Tabela 5.5 Capacidade calorífica a pressão constante ( $c_p$ ) em função da temperatura para os líquidos iônicos estudados

	T (°C)	$C_p$ J/(kg K)	$C_p$ experimental J/(kg K)		$C_p$ J/(kg K)		$C_p$ J/(kg K)
[2-HEA][Ac]	25	4377,2	--	[m-2-HEA][Ac]	4685,3	[2-HEA][Ac]	6085,6
	40	4632,8	--		4200,8		5003,4
	55	4441,7	--		3829,8		4594,2
	80	4165,1	--		3862,8		4492,4
[2-HEA][Pr]	25	4011,9	--	[m-2-HEA][Pr]	4655,5	[2-HEA][Pr]	7403,7
	40	4187,4	--		4672,6		6130,1
	55	4329,5	--		4308,6		5351,3
	80	4081,7	--		4034,2		5240,5
[2-HEA][Bu]	25	4727,7	1679,5*	[m-2-HEA][Bu]	5331,3	[2-HEA][Bu]	5917,4
	40	4920,2	1722,0*		4408,0		5501,9
	55	5114,4	1835,5*		4195,7		4924,8
	80	4198,8	2184,0*		3932,3		4467,9
[2-HEA][Pe]	25	5009,6	1722,5*	[m-2-HEA][Pe]	5095,3	[2-HEA][Pe]	6822,3
	40	4629,0	1940,0*		4745,8		5080,7
	55	4135,6	2034,0*		4294,3		4480,2
	80	4028,9	2726,0*		3876,0		5553,0

\*Santos *et al.* (2015)

A capacidade calorífica a volume constante foi determinada utilizando-se a seguinte relação termodinâmica:

$$c_V = c_P - T V \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} \quad (31)$$

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de  $c_V$  calculados neste trabalho, juntamente com valor desta propriedade para a água para comparação de ordem de grandeza.

Tabela 5.6 Capacidade calorífica a volume constante ( $c_V$ ) em função da temperatura para os líquidos iônicos estudados

	T (°C)	$c_V$ J/(kg K)		$c_V$ J/(kg K)		$c_V$ J/(kg K)
H <sub>2</sub> O	30	4142,2*				
[2-HEA][Ac]	25	4039,5	[m-2-HEA][Ac]	4400,0	[2-HEA][Ac]	5887,6
	40	4282,6		3940,4		4802,7
	55	4073,0		3575,0		4359,2
	80	3842,1		3654,8		4332,7
[2-HEA][Pr]	25	3759,1	[m-2-HEA][Pr]	4430,5	[2-HEA][Pr]	7209,8
	40	3883,6		4467,3		5956,7
	55	4040,1		4120,5		5163,1
	80	3832,4		3871,1		5134,9
[2-HEA][Bu]	25	4528,6	[m-2-HEA][Bu]	5167,0	[2-HEA][Bu]	5813,6
	40	4727,7		4228,0		5334,1
	55	4864,7		4013,4		4763,0
	80	3994,6		3795,7		4357,7
[2-HEA][Pe]	25	4760,9	[m-2-HEA][Pe]	4918,5	[2-HEA][Pe]	6657,2
	40	4384,5		4598,8		4929,1
	55	3970,9		4142,6		4356,7
	80	3857,8		3750,3		5481,6

\*Perry (1997)

Os valores encontrados para a capacidade calorífica a pressão constante são da mesma ordem de grandeza, entretanto maiores do que os valores experimentais encontrados na literatura para os líquidos iônicos [2-HEA][Bu] e [2-HEA][Pe]. Para os demais líquidos iônicos não foram encontrados dados experimentais para comparação na literatura consultada. Para o caso do  $c_V$ , não foram encontrados dados referentes aos líquidos iônicos estudados na literatura consultada. Entretanto os valores encontrados encontram-se na mesma ordem de grandeza desta propriedade para a água.



Nas figuras 5.6 a 5.8 são apresentados de forma gráfica as capacidades caloríficas dos líquidos iônicos estudados. Foi aplicada uma linha de tendência na forma de um polinômio de segunda ordem. É apresentada também o coeficiente de correlação de cada linha de tendência ( $R^2$ ). Observa-se que apenas em dois casos a linha de tendência tem coeficiente de correlação inferior a 0,95. Na Tabela 5.7 são apresentados os parâmetros estimados (A, B e C) para cada correlação de  $c_p$  na forma da equação apresentada na tabela. São apresentados também os coeficientes de correlação para cada caso.

Tabela 5.7 Capacidade Calorífica a Pressão Constante

Constantes para a equação: $c_p = A T^2 + B T + C$ T em (K) e $c_p$ em ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )				
	$R^2$	A	B	C
[2-HEA][Ac]	0,8571	-0,3344	30,003	3868,2
[2-HEA][Pr]	0,9562	-0,3367	36,985	3284,1
[2-HEA][Bu]	0,9506	-0,7912	74,538	3317,6
[2-HEA][Pe]	0,9776	0,3672	-57227	6242,7
[m-2-HEA][Ac]	0,9950	0,5074	-68,582	6095,9
[m-2-HEA][Pr]	0,9262	-0,0929	-2,5673	4816,7
[m-2-HEA][Bu]	0,9702	0,6276	-90,032	7140,6
[m-2-HEA][Pe]	0,9945	0,1321	-36,526	5944,4
[BHEA][Ac]	0,9922	0,9102	-123,74	8580,0
[BHEA][Pr]	1,0000	1,1556	-160,75	10703,0
[BHEA][Bu]	0,9909	0,1935	-47,424	7010,7
[BHEA][Pe]	0,9989	2,2402	-257,90	11854,0

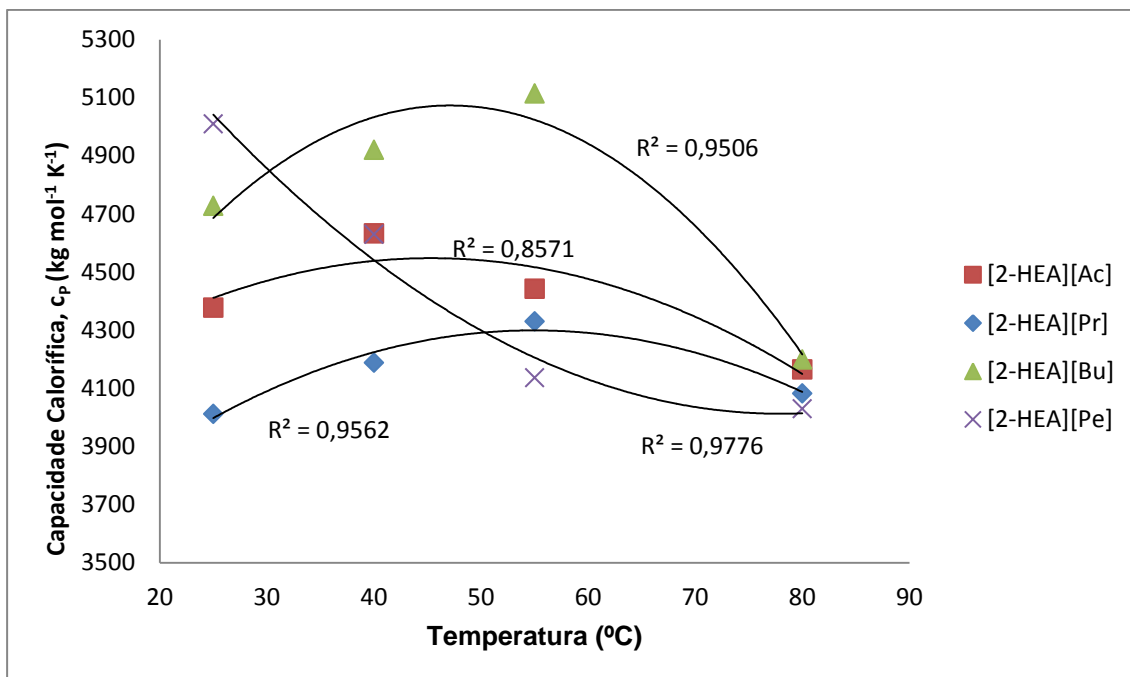


Figura 5.6 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [2-HEA]

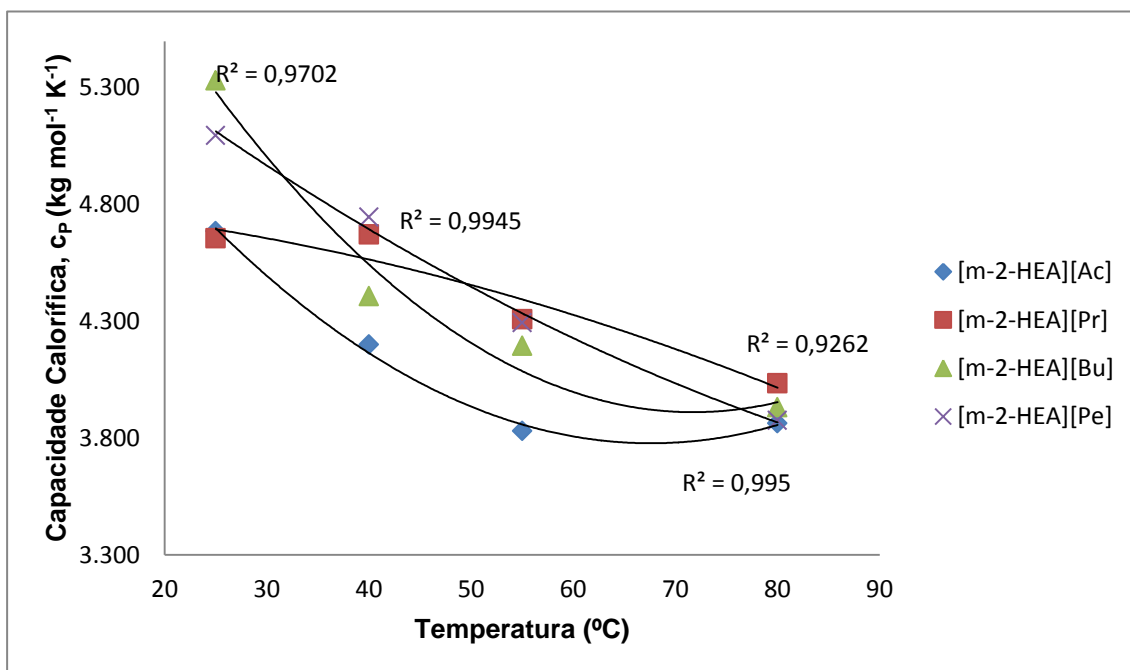


Figura 5.7 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [m-2-HEA]

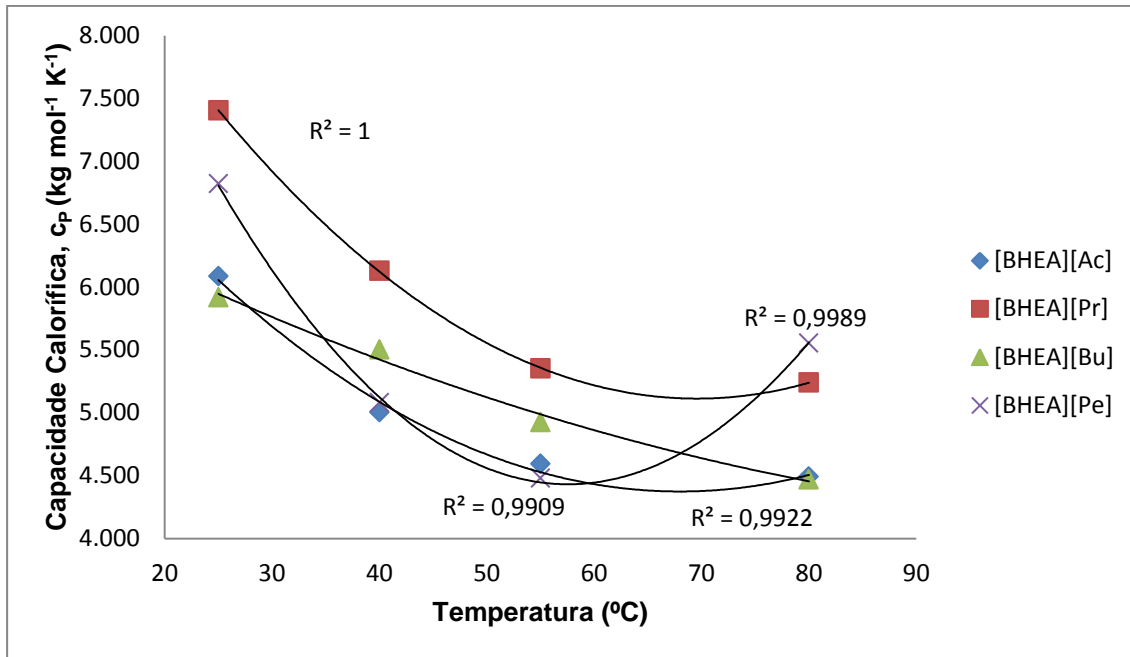


Figura 5.8 Capacidade calorífica em função da temperatura para os líquidos iônicos do cátion [BHEA]

### 5.8. Velocidade do som

A velocidade do som ( $u$ ) em um fluido foi calculada pela aplicação da equação 32 (Rienstra & Hirschberg, 2004):

$$u = \frac{\gamma}{M} \frac{\partial P}{\partial \rho}_T, \quad \gamma = \frac{c_P}{c_V} \quad (32)$$

Na qual  $M$  e  $\rho$  são a massa molar e a densidade do líquido iônico respectivamente.  $c_P$  e  $c_V$  são os calores específicos a pressão e volume constantes, respectivamente.  $T$  e  $P$  representam a temperatura e a pressão do sistema. A derivada parcial da pressão com relação a densidade a temperatura constante,  $\frac{\partial P}{\partial \rho}_T$ , pode ser calculada a partir da seguinte relação termodinâmica (33):

$$\frac{\partial P}{\partial \rho}_T = \frac{V}{\kappa_T} \quad (33)$$

Onde  $V$  é o volume médio da caixa de simulação e  $\kappa_T$  é a compressibilidade isotérmica calculada anteriormente.

Nas Tabelas 5.8 a 5.10 os valores calculados da velocidade do som nos líquidos iônicos são mostrados em comparação com valores experimentais (Iglesias *et. al.*, 2010; Alvarez *et. al.*, 2010; Alvarez *et. al.*, 2011).

Tabela 5.8 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [2-HEA]

Temperatura (°C)		Velocidade do som (m s <sup>-1</sup> )		Diferença percentual
		Simulação	Experimental	
25	2-HEAA	1752,8	1790,7 <sup>a</sup>	2,1
40		1661,2	1757,2 <sup>a</sup>	5,5
55		1681,5	1736,0 <sup>a</sup>	3,1
80		1522,4	--	--
25	2-HEAPr	1511,4	--	--
40		1581,4	1526,8 <sup>b</sup>	3,6
55		1507,9	1490,5 <sup>b</sup>	1,2
80		1358,8	1416,0 <sup>b</sup>	4,0
25	2-HEAB	1344,8	--	--
40		1262,9	--	--
55		1419,6	--	--
80		1248,0	--	--
25	2-HEAPe	1556,6	1591,6 <sup>c</sup>	2,2
40		1484,7	1542,9 <sup>c</sup>	3,8
55		1246,6	1492,9 <sup>c</sup>	16,5
80		1145,2	--	--

<sup>a</sup>Alvarez et. al. (2011), <sup>b</sup>Sarabando *et al.* (2018), <sup>c</sup>Iglesias et. al. (2010).

Tabela 5.9 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [m-2-HEA]

Temperatura (°C)		Velocidade do som (m s <sup>-1</sup> )		Diferença percentual
		Simulação	Experimental	
25	m-2-HEAA	1798,9	1794,8 <sup>d</sup>	0,2
40		1682,4	1760,0 <sup>d</sup>	4,4
55		1638,3	1716,0 <sup>d</sup>	4,5
80		1427,3	--	--
25	m-2-HEAPr	1623,3	1690,0 <sup>d</sup>	3,9
40		1515,3	1646,0 <sup>d</sup>	7,9
55		1420,4	1600,0 <sup>d</sup>	11,2
80		1282,3	--	--
25	m-2-HEAB	1397,0	1562,9 <sup>e</sup>	10,6
40		1441,8	1511,9 <sup>e</sup>	4,6
55		1420,6	1467,2 <sup>e</sup>	3,2
80		1192,5	--	--
25	m-2-HEAPe	1488,2	1516,3 <sup>e</sup>	1,9
40		1326,9	1471,0 <sup>e</sup>	9,8
55		1326,5	1424,6 <sup>e</sup>	6,9
80		1173,4	--	--

<sup>d</sup>Alvarez et. al. (2010), <sup>e</sup>Li et al (2016).

Tabela 5.10 Velocidade do som em comparação à resultados experimentais para os líquidos iônicos estudados com o cátion [BHEA]

Temperatura (°C)	Velocidade do som (m s <sup>-1</sup> )		Diferença percentual
	Simulação	Experimental	
25	1674,8	1850,0 <sup>f</sup>	9,5
40	1656,9	1788,0 <sup>f</sup>	7,3
55	1758,7	1755,0 <sup>f</sup>	0,2
80	1611,9	--	--
25	1684,8	1752,9 <sup>f</sup>	3,9
40	1560,0	1694,2 <sup>f</sup>	7,9
55	1598,2	1661,3 <sup>f</sup>	3,8
80	1325,9	--	--
25	1249,8	1497,0 <sup>g</sup>	16,5
40	1563,4	1529,0 <sup>g</sup>	2,2
55	1508,6	1543,0 <sup>g</sup>	2,2
80	1386,3	--	--
25	1610,4	1590,2 <sup>c</sup>	1,3
40	1517,1	1545,2 <sup>c</sup>	1,8
55	1339,0	1491,7 <sup>c</sup>	10,2
80	1130,8	--	--

<sup>c</sup>Iglesias et. al. (2010), <sup>f</sup>dados cedidos pelo grupo de pesquisa da professora Silvana Mattedi, <sup>g</sup>Alcantara et al (2018).

Os valores calculados apresentaram boa concordância com os dados experimentais na maioria dos casos estudados. A maior diferença foi de 18,3% para o [BHEA][Bu] à temperatura de 25°C. Para quase todos os líquidos iônicos estudados foi observado que a velocidade do som diminui com a temperatura. Para os líquidos iônicos com o mesmo cátion foi observado que o aumento do número de carbonos no ânion contribui para uma diminuição na velocidade do som na maioria dos casos, tanto nos valores experimentais quanto nos preditos. Não foram encontrados dados experimentais para comparação para a temperatura de 80°C para nenhum dos líquidos iônicos estudados. Para o [2-HEA][Pr] e o [2-HEA][Bu] não foram encontrados dados experimentais para comparação em nenhuma temperatura.

### 5.9. Densidade de Energia Coesiva

Para um líquido a densidade de energia coesiva é definida como (Prausnitz et al., 1999):

$$c = \frac{\Delta U^{\text{vap}}}{V^L} \quad (34)$$

Na qual  $\Delta U^{\text{vap}}$  representa a variação na energia interna do líquido durante uma vaporização isotérmica para formação de um vapor no estado de gás ideal e  $V^L$  é o volume do líquido. Para o cálculo da densidade de energia coesiva, os

volumes molares médios e as energias internas médias da fase líquida foram obtidos da simulação de 300 pares de cátions e ânions de cada líquido iônico. Uma estimativa da energia interna no estado de gás ideal foi obtida através da simulação de um único par cátion-ânion à mesma temperatura, mas com uma caixa de simulação sem condições de contorno periódicas (o que representa pressão nula). Na Tabela 5.11 são apresentadas as densidades de energia coesiva calculadas em função da temperatura.

Tabela 5.11 Densidade de energia coesiva em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Densidade de energia coesiva, c (J cm <sup>-3</sup> )			
	2-HEAA	2-HEAPr	2-HEAB	2-HEAPe
25	732	420	970	496
40	690	398	947	476
55	664	377	928	454
80	622	342	883	418
	m-2-HEAA	m-2-HEAPr	m-2-HEAB	m-2-HEAPe
25	1020	386	861	497
40	999	365	834	477
55	970	347	813	455
80	927	314	771	418
	BHEAA	BHEAPr	BHEAB	BHEAPe
25	914	372	797	485
40	893	353	778	463
55	869	334	752	445
80	831	302	713	408

Não foram encontrados dados na literatura para densidade de energia coesiva para os líquidos iônicos estudados. No entanto os valores preditos foram da mesma ordem de grandeza do que os encontrados por Morrow e Maginn (2002) para o [BMIM][PF6]. Estes valores encontrados são considerados altos quando comparados com hidrocarbonetos de cadeias grandes como naftaleno e hexadecano, que possuem densidades de energia coesiva de 268 e 410 J cm<sup>-3</sup> a 25°C, respectivamente (Hildebrand, 1962).

Os valores da densidade de energia coesiva para os líquidos iônicos com ânions [Pr] e [Pe] foram os menores, enquanto os ânions [Ac] e [Bu] aparentam contribuir com maiores valores de densidade de energia coesiva. A densidade de energia coesiva é uma importante propriedade na determinação da interação entre dois materiais. Materiais com densidades de energia coesiva semelhantes apresentam uma tendência de serem miscíveis entre si. Desta forma, um líquido iônico com uma alta densidade de energia coesiva é um solvente potencial para substâncias que também apresentam alta densidade de energia coesiva. Esta variação nos valores de densidade de energia coesiva pode ser visto como positivo. Através da variação do componente do líquido iônico (e.g. o ânion) pode-se escolher

com qual substâncias o líquido iônico apresentará densidades de energia coesiva semelhantes, e por conseguinte, para quais substâncias ele pode ser um potencial solvente.

#### **5.10. Comentários Finais**

De uma maneira geral os campos de força propostos conseguem capturar de forma qualitativa o comportamento dos líquidos iônicos estudados. Os resultados obtidos para o cálculo do volume molar, expansividade volumétrica e velocidade do som são, em alguns casos, muito bons. Entretanto, discrepâncias sistemáticas foram obtidas na determinação das capacidades caloríficas e da compressibilidade isotérmica. Tal fato é um indicativo que a parametrização utilizada não foi a mais adequada para a obtenção de resultados de caráter quantitativo. Isso não inviabiliza a utilidade dos campos de força propostos, já que os mesmos podem ser utilizados de forma qualitativa em estudos de tendência do comportamento de tais substâncias. Além disso, a avaliação e utilidade dos campos de força propostos ainda não é definitiva, pois ainda não foi verificada a capacidade desses campos de força em prever propriedades de transporte e da sua utilização em cálculos de equilíbrio de fases.

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram propostos campos de força atomísticos para 12 líquidos iônicos próticos formados pelos cátions 2-(hidroxi) etilamônio ([2-HEA]), N-metil-2-(hidroxi) etilamônio ([m-2-HEA]) e bis(2-hidroxietil)amônio ([BHEA]) e ânions acetato, propanoato, butanoato e pentanoato. Os campos de força propostos são uma combinação dos cálculos DFT realizados neste trabalho e parâmetros do campo de força CHARMM 36. Os campos de força propostos contabilizam interações relativas às deformações de ligações, ângulos e diedros, ou seja, as interações entre átomos ligados e as interações dispersivas e eletrostáticas entre átomos não ligados. Os cálculos DFT realizados aqui utilizaram o nível de teoria B3LYP/6-311+G(d) e tinham como objetivo principal obter as estruturas otimizadas dos líquidos iônicos próticos estudados aqui. A partir destes cálculos foram obtidos, então, os valores de equilíbrio da distância entre dois átomos,  $r_{eq}$ , o ângulo entre três átomos,  $\phi_{eq}$ , e as cargas elétricas parciais dos átomos presentes nas estruturas dos íons. Todos os parâmetros restantes dos campos de força propostos foram retirados diretamente do campo de força CHARMM 36.

Simulações de dinâmica molecular foram efetuadas com a utilização destes campos de força propostos para os doze líquidos iônicos próticos analisados neste trabalho. As simulações foram realizadas para 300 moléculas de cada líquido iônico prótico, no ensemble NPT, para as temperaturas de 25, 40, 55 e 80°C e pressão de 1 atm. Os resultados dessas simulações foram utilizados para a obtenção de um melhor entendimento das estruturas dos líquidos iônicos. Neste sentido, várias funções de distribuição radial ( $g(r)$ ) foram calculadas permitindo que fosse determinado o número de coordenação da primeira camada de solvatação de cada íon em todos os líquidos iônicos próticos analisados. Dependendo do líquido iônico, a primeira camada de solvatação de cada íon tinha em média aproximadamente um número de coordenação que variava de 2 a 4, exibindo, portanto, uma organização estrutural em clusters de íons bem compactos. Também, a partir dos resultados dessas simulações foram estimadas as seguintes propriedades dos líquidos iônicos: volume molar, compressibilidade isotérmica, expansividade volumétrica, capacidade calorífica a pressão e a volume constante, velocidade de propagação do som e densidade de energia coesiva.

A concordância entre dados experimentais e valores calculados foi boa para os volumes molares, expansividade volumétrica e velocidade do som. Nesses casos, os desvios máximos foram iguais a 7,0%, 39,2% e 16,5%, respectivamente, para o volume molar, expansividade volumétrica e velocidade do som. Discrepância sistemática foi observada na comparação entre os resultados preditos e os dados da literatura para a compressibilidade isotérmica e para capacidade caloríficas a pressão, nos quais os desvios máximos foram iguais a 22% e 65%, respectivamente. De forma geral, os campos de força propostos foram qualitativamente validados pela



razoável concordância obtida entre as propriedades termodinâmicas calculadas e os dados disponíveis na literatura para comparação. Em todos os cálculos, nenhum dos parâmetros dos campos de força foi ajustado para representar os dados experimentais, ou seja, toda metodologia proposta é preditiva. Acredita-se que as discrepâncias obtidas na previsão de algumas propriedades possam ser minimizadas por meio da utilização de outras estratégias de parametrização dos campos de força propostos. Por exemplo, a periodicidade ( $n_{ijkl}$ ) e o ângulo de mudança de fase dos diedros ( $\delta_{ijkl}$ ), assim como as constantes de proporcionalidade dos potenciais de deformação de ligações, ângulos e diédros foram retirados diretamente do campo de força CHARMM36 e parecem não representar de forma quantitativa algumas das propriedades calculadas dos compostos estudados. Dessa forma, uma estratégia possível seria a obtenção destes parâmetros de outros campos de força disponíveis na literatura. Outra opção seria a determinação destes parâmetros por meio de cálculos DFT. Apesar desses problemas, acredita-se que os campos de força propostos aqui possam ser utilizados de forma qualitativa em estudos de tendência do comportamento das famílias dos líquidos iônicos estudados aqui. Ademais, a avaliação e utilidade dos campos de força apresentados nesse trabalho ainda não é definitiva, pois ainda não foi verificada a capacidade desses campos de força em prever propriedades de transporte e da sua utilização em cálculos de equilíbrio de fases.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- teste dos campos de força propostos na previsão de propriedades de transporte como viscosidade e coeficiente de difusão. A verificação da capacidade dos campos de força propostos em estimar propriedades de transporte é importante para uma completa validação do modelo proposto;
- utilização de parâmetros de outros campos de força disponíveis na literatura para a proposição dos campos de força para os líquidos iônicos estudados, como por exemplo, os campos de força OPLS (Jorgensen e Tirado-Rives, 1988), AMBER (Ponder & Case, 2003), CL&P (Lopes, 2012);
- utilização de cálculos DFT para a determinação de alguns parâmetros que foram retirados diretamente do campo de força CHARMM 36, como por exemplo, a periodicidade ( $n_{ijkl}$ ), o ângulo de mudança de fase dos diedros ( $\delta_{ijkl}$ ) e das constantes de proporcionalidade dos potenciais de deformação de ligações, ângulos e diédros;
- investigação de outros níveis de teoria para os cálculos DFT, lembrando que a escolha do nível de teoria tem grande influência no custo computacional dos cálculos da otimização das estruturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdulagatov, I. et al., 2008a. High-Pressure Densities and Derived Volumetric Properties (Excess, Apparent and Partial Molar Volumes) of Binary Mixtures of Methanol+[BMIM][PF6]. *J Solution Chem*, Volume 37, pp. 801-833.

Abdulagatov, I. et al., 2008b. High-Pressure Densities and Derived Volumetric Properties (Excess, Apparent, and Partial Molar Volumes) of Binary Mixtures of {Methanol (1) + [BMIM][BF4] (2)}. *J. Chem. Thermodynamics*, Volume 40, pp. 1386-1401.

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

Allen, M. P. & Tildesley, D. J., 1987. *Computer Simulation of Liquids*. Nova Yorque: Oxford University Press.

Álvarez, V. H. et al., 2010. Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. *J. Chem Eng. Chem Data*, Volume 55, pp. 625-632.

Álvarez, V. H. et al., 2011. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. *J. Chem. Thermodynamics*, Volume 43, p. 997–1010.

Andrade, J., Böes, E. S. & Stassen, H., 2002. A Force Field for Liquid State Simulations on Room Temperature Molten Salts: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrachloroaluminate. *J. Phys. Chem. B*, Volume 106, pp. 3546-3548.

Angell, C. A., Ansari, Y. & Zhao, Z., 2012. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions*, Volume 154, pp. 9-27.

Best, R. B. et al., 2012. Optimization of the additive CHARMM all-atom protein force field targeting improved sampling of the backbone  $\phi$ ,  $\psi$  and sidechain  $\chi_1$  and  $\chi_2$  dihedral angles. *J Chem Theory Comput*, Volume 8, p. 3257–3273.

Biggi, A. B., 2013. *Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Próticos com Base Catiônica 2-hidroxi-etilamônio: Solubilidade de Corantes Têxteis*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

Blanchard, L. A., Gu, Z. & Brennecke, J. F., 2001. High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems. *J. Phys. Chem. B*, Volume 105, pp. 2437-2444.

Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckman, E. J. & Brennecke, J. F., 1999. Green process using ionic liquid and CO<sub>2</sub>. *NATURE*, Volume 399, pp. 28-29.

Breneman, C. M. & Wiberg, K. B., 1990. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 11(3), pp. 361-373.

Brennecke, J. F. & Maginn, E. J., 2001. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE Journal*, Volume 47, pp. 2384-2389.

Consorti, C. S., Souza, R. F. d. & Dupont, J., 2001. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. *Química Nova*, Volume 24, pp. 830-837.

Croscato, G. d. S., 2013. *Medidas de Solubilidade de Corantes Têxteis com Líquidos Iônicos Práticos com Base Catiônica Metil Monoetanolamina*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

Deetlefs, M. & Seddon, K. R., 2010. Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. *Green Chemistry*, Volume 12, pp. 17-30.

Esperança, J. M. S. S. et al., 2010. Volatility of Aprotic Ionic Liquids s A Review. *J. Chem. Eng. Data*, Volume 55, p. 3–12.

Fatima, U. et al., 2018. Molecular dynamic simulation, molecular interactions and structural properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + 1-butanol/1-propanol mixtures at (298.15–323.15) K and 0.1 M Pa. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 472, pp. 9-21.

Fileti, E. E. & V., C. V., 2014. The Scaled-Charge Additive Force Field for Amino Acid Based Ionic Liquids. *Chemical Physics Letters*, Volume 616, pp. 205-211.

Frenkel, D. & Smit, B., 1996. *Understanding Molecular Simulation*. Nova Iorque: Academic Press.

Goldon, A., Daübrowska, K. & Hofman, T., 2007. Densities and Excess Volumes of the 1,3-Dimethylimidazolium Methylsulfate + Methanol System at Temperatures from (313.15 to 333.15) K and Pressures from (0.1 to 25) MPa. *J. Chem. Eng. Data*, Volume 52, pp. 1830-1837.

Gontrani, L., Caminiti, R., Salma, U. & Campetella, M., 2017a. A structural and theoretical study of the alkylammonium nitrates forefather: Liquid methylammonium nitrate. *Chemical Physics Letters*, Volume 684, pp. 304-309.

Gontrani, L., Leonelli, F. & Campetella, M., 2017b. An X-ray and computational study of liquid pentylammonium nitrate. *Chemical Physics Letters*, Volume 687, pp. 38-43.

Greaves, T. L. & Drummond, C. J., 2008. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.*, Volume 108, pp. 206-237.

Gutiérrez, A. et al., 2018. Insights on the mixtures of imidazolium based ionic liquids with molecular solvents. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 255, pp. 199-207.

Hanke, C. G., Price, S. L. & Lyndel-Bell, R. M., 2001. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. *Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts*, 99(10), pp. 801-809.

Hanwell, M. D. et al., 2012. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, Volume 4, p. 17.

Hildebrand, J. H. & Scott, R. L., 1962. *Regular Solutions*. New Jersey: Prentice Hall.

Hofman, T., Goldon, A., Nevines, A. & Letcher, T. M., 2008. Densities, excess volumes, isobaric expansivity, and isothermal compressibility of the (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + methanol) system at temperatures (283.15 to 333.15) K and pressures from (0.1 to 35) MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, Volume 40, pp. 580-591.

Hosseini, S. M. et al., 2018a. On the properties and structure of 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 249, pp. 233-244.

Hosseini, S. M., S.Aparicio, Alavianmehr, M. M. & Khalifeh, R., 2018b. On the volumetric properties of 2-hydroxy ethylammonium formate ionic liquid under high-pressures: Measurement and molecular dynamics. *Journal of Molecular Liquids*, pp. In Press, Accepted Manuscript.

Huang, Y. et al., 2016. Molecular dynamics simulations of temperature-dependent structures and dynamics of ethylammonium nitrate protic ionic liquid: The role of hydrogen bond. *Chemical Physics*, Volume 472, pp. 105-111.

Humphrey, W., Danke, A. & Schulten, K., 1996. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics*, Volume 14, pp. 33-38.

Iglesias, M., Gonzalez-Olmos, R., Cota, I. & Medina, F., 2010. Brønsted ionic liquids: Study of physicochemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chemical Engineering Journal*, pp. 802-808.

Jorgensen, W. L. & Tirado-Rives, J., 1988. The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(6), pp. 1657-1666.

Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U. & Hortaçsu, O., 2007. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. of Supercritical Fluids*, Volume 43, pp. 150-180.

Liu, H. & Maginn, E., 2011. A molecular dynamics investigation of the structural and dynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *J. Chem. Phys.*, Volume 135, pp. 124507-1 - 124507-16.

Li, Y. et al., 2016. Volumetric and acoustical properties of aqueous mixtures of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate and N-methyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate at T = (298.15 to 333.15) K. *The Journal of Chemical thermodynamics*, Volume 97, pp. 191-205.

Lopes, J. N. C. & Pádua, A. A. H., 2004. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B*, 108(43), pp. 16893-16898.

Lopes, J. N. C. & Pádua, A. A. H., 2006. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 110(7), pp. 3330-3335.

Lopes, J. N. C. & Pádua, A. A. H., 2012. CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. *Theor Chem Acc*, 131(1129).

Lyndel-Bell, R. M. et al., 2007. Simulation of Ionic Liquids, Solutions, and Surfaces. *Acc. Chem. Res.*, Volume 40, pp. 1138-1145.

MacKerell, D. et al., 1998. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins. *J. Phys. Chem. B*, Volume 102, pp. 3586-3616.

MacKerell, D., Feig, M. & Brooks, C. L. I., 2004. Extending the Treatment of Backbone Energetics in Protein Force Fields: Limitations of Gas-Phase Quantum Mechanics in Reproducing Protein Conformational Distributions in Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computational Chemistry*, Volume 25, pp. 1400-1415.

Mariani, A. et al., 2017. A joint experimental and computational study on ethylammonium nitrate-ethylene glycol 1:1 mixture. Structural; kinetic; dynamic and spectroscopic properties. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 226, pp. 3-8.

Mariani, A., Russina, O., Caminiti, R. & Triolo, A., 2015. Structural organization in a methanol:ethylammonium nitrate (1:4) mixture: A joint X-ray/Neutron diffraction and computational study. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 212, pp. 947-956.

Martínez, L., A. R., Birgin, E. G. & Martínez, J. M., 2009. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), pp. 2157-2164.

Matkowska, D., Goldon, A. & Hofman, T., 2010. Densities, Excess Volumes, Isoobaric Expansivities, and Isothermal Compressibilities of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Ethanol System at Temperatures (283.15 to 343.15) K and Pressures from (0.1 to 35) MPa. *J. Chem. Eng. Data*, Volume 55, pp. 685-693.

Mattedi, S. et al., 2011. High pressure CO<sub>2</sub> solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. *J. of Supercritical Fluids*, 56(3), p. 224–230.

Morrow, T. I. & Maginn, E. J., 2002. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B*, Volume 106, pp. 12807-12813.

Muldoon, M., 2010. Modern multiphase catalysis: new developments in the separation of homogeneous catalysts. *Dalton Trans.*, Volume 39, p. 337–348.

Neese, F., 2012. The ORCA program system. *WIREs Comput Mol Sci*, Volume 2, pp. 73-78.

Payal, R. S. & Balasubramanian, S., 2013. Homogenous mixing of ionic liquids: molecular dynamics simulations. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, Volume 15, pp. 21077--21083.

Perry, R. H., Green, D. W. & Maloney, J. O., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill.

Phillips, J. C. et al., 2005. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, Volume 26, pp. 1781-1802.

Piela, L., 2007. Electronic Motion: Density Functional Theory (DFT). In: L. Piela, ed. *Ideas of Quantum Chemistry*. s.l.:Elsevier, pp. 567-614.

Ponder, J. & Case, D., 2003. Force fields for protein simulations. *Adv. Prot. Chem.*, Volume 66, pp. 27-85.

Pópolo, M. G., Lynden-Bell, R. M. & Kohanoff, J., 2005. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of a Room Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B*, 109(12), pp. 5895-5902.

Pópolo, M. G. & Voth, G. A., 2004. On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108(5), pp. 1744-1752.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. & de Azevedo, E. G., 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. New Jersey: Prentice Hall.

Rappe, A. K. et al., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 114, pp. 10024-10035.

Reddy, R. G., 2009. Novel applications of ionic liquids in materials processing. *Journal of Physics: Conference Series* 165, pp. 1-6.

Ribeiro, F. R. G., 2013. *Síntese e Caracterização de Líquidos Iônicos Próticos de base catiônica 2-Hidroxi dietilamônio: Solubilidade de Corantes Têxteis*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

Rienstra, S. W. & Hirschberg, A., 2004. *An Introduction to Acoustics*. IWDE 92-06 ed. Netherlands: Eindhoven University of Technology.

Roth, M., 2009. Partitioning behaviour of organic compounds between ionic liquids and supercritical fluids. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 1861–1880.

Salanne, M., 2015. Simulations of room temperature ionic liquids: from polarizable to coarse-grained force fields. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, Volume 17, pp. 14270-14279.

Sánchez, P. B. et al., 2018. Cosolvent effect on physical properties of 1,3-dimethyl imidazolium dimethyl phosphate and some theoretical insights on cellulose dissolution. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 242, pp. 204-212.

Santiago, R. S. & Aznar, M., 2011. Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part II. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 303, pp. 111-114.

Santos, D. et al., 2016. Volumetric properties of binary aqueous solutions of protic ionic liquids based on bis (2-hydroxyethyl) ammonium. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 222, pp. 867-872.

Santos, D. et al., 2017. Properties of aqueous solutions of ammonium-based ionic liquids and thermodynamic modelling using Flory theory. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 229, pp. 508-513.

Santos, D. et al., 2015. Experimental Density of Ionic Liquids and Thermodynamic Modeling with Group Contribution Equation of State Based on the Lattice Fluid Theory. *Journal of Chemical Engineering Data*, 61(1), p. 348–353.

Sarabando, J. A. et al., 2018. Influence of temperature and pressure on the density and speed of sound of 2-hydroxyethylammonium propionate ionic liquid. *J. Chem. Thermodynamics*, Volume 122, pp. 183-193.

Scarpellini, E., Usula, M. & Caminiti, R., 2017. Structural characterization of propylammonium nitrate and N-methyl-2-pyrrolidone mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 226, pp. 9-15.

Seddon, K. R., Stark, A. & Torres, M.-J., 2000. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, 72(12), pp. 2275-2287.

Segade, L. et al., 2016. Surface and bulk characterisation of mixtures containing alkylammonium nitrates and water or ethanol: Experimental and simulated properties at 298.15K;. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 222, pp. 663-670.

Shin, E.-K., Lee, B.-C. & J. S. L., 2008. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. of Supercritical Fluids*, Volume 45, p. 282–292.

Stepnowski, P. & Zaleska, A., 2005. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, Volume 170, p. 45–50.

Valkenburg, M. V., R.L. Vaughn, M. W. & Wilkes, J., 2005. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim. Acta*, Volume 425, p. 181–188.

Verlet, L., 1967. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), pp. 98-103.

Wu, X., Liu, Z., Huang, S. & Wang, W., 2005. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF<sub>4</sub>] and acetonitrile by a refined force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Volume 7, pp. 2771-2779.

Yeganegi, S., Soltanabadi, A. & Farmanzadeh, D., 2012. Molecular Dynamic Simulation of Dicationic Ionic Liquids: Effects of Anions and Alkyl Chain Length on Liquid Structure and Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry B*, Volume 116, p. 11517–11526.

Young, D. C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: John Wiley & Sons.

Zentel, T. & Kühn, O., 2017. A network approach to unravel correlated ion pair dynamics in protic ionic liquids. The case of triethylammonium nitrate. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 226, pp. 56-62.

Zhang, S., Zhang, Q. & Zhang, Z., 2004. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, p. 614–622.



## APÊNDICES

### A. Estruturas Otimizadas e Parâmetros dos Campos de Forças

Neste Apêndice, nas Figuras A.1 a A.12 são apresentadas as estruturas otimizadas de cada líquido iônico estudados neste trabalho. São também apresentadas, nas Tabelas A.1 a A.12, as cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones para o campo de força de cada líquido iônico estudado. Nas Tabelas A.13 a A.24 são apresentadas as constantes de força, ângulos e diedros componentes do campo de força de cada líquido iônico.

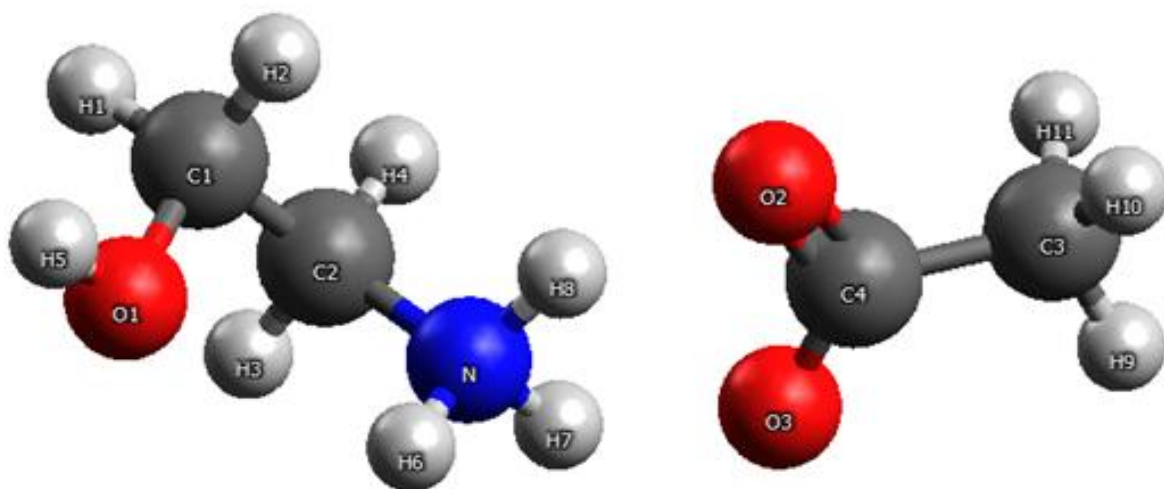


Figura A.1 Estrutura otimizada do [2-HEA][Ac] com notação dos átomos.

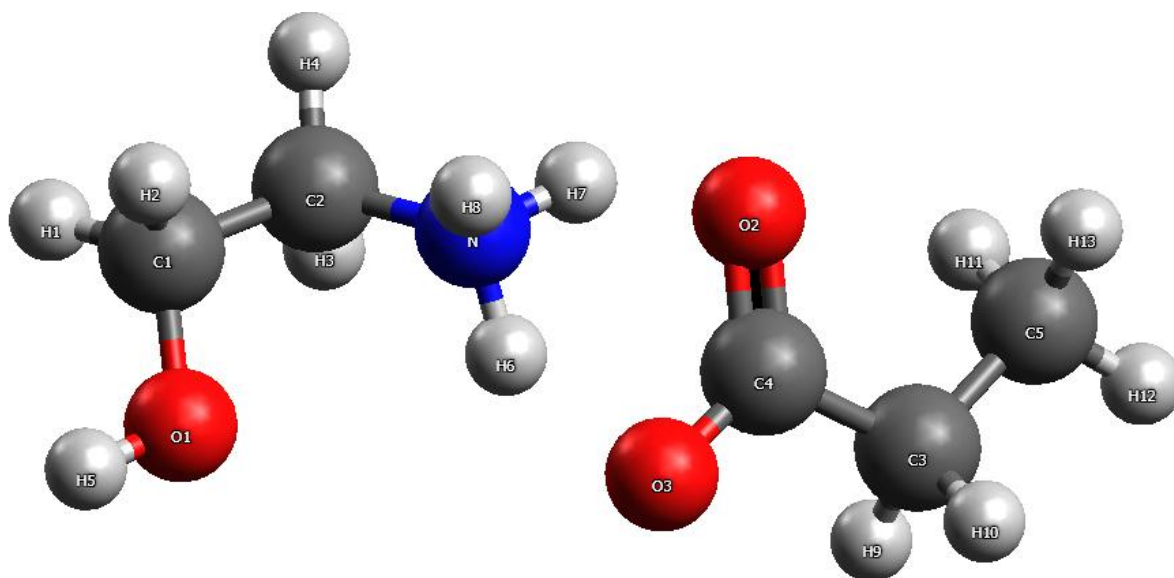


Figura A.2 Estrutura otimizada do [2-HEA][Pr] com notação dos átomos.

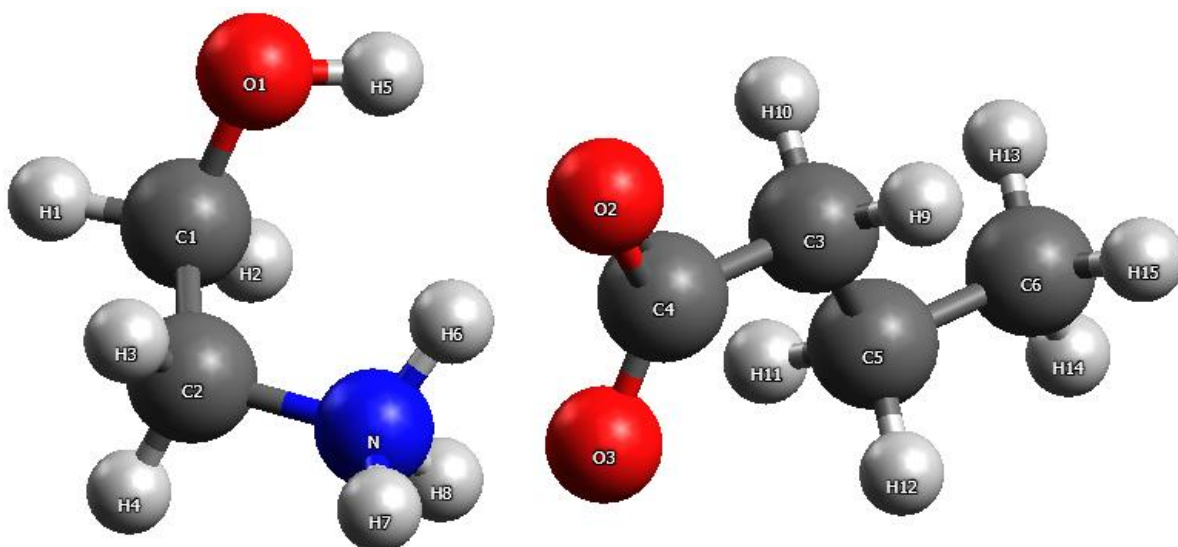


Figura A.3 Estrutura otimizada do [2-HEA][Bu] com notação dos átomos.

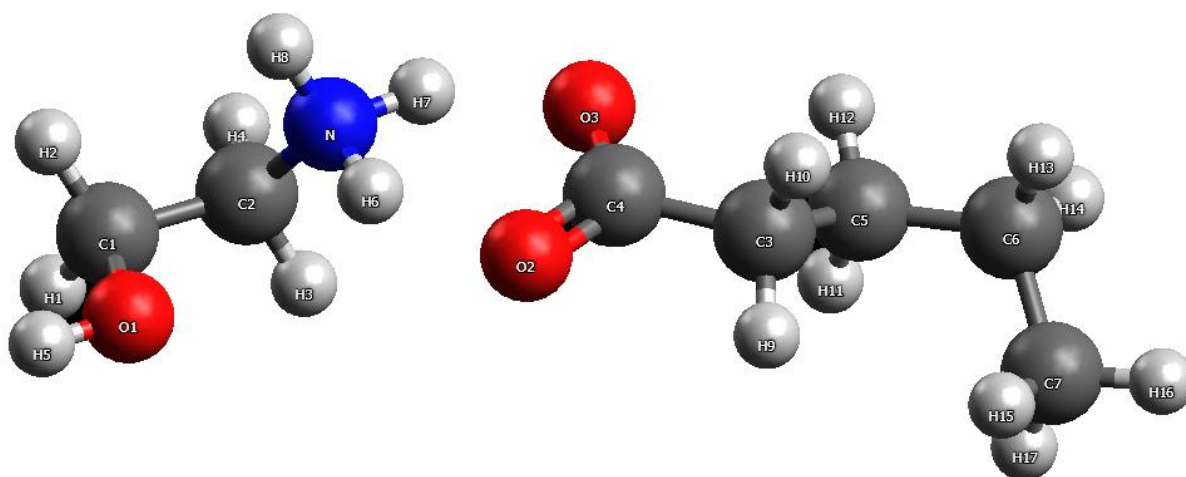


Figura A.4 Estrutura otimizada do [2-HEA][Pe] com notação dos átomos.

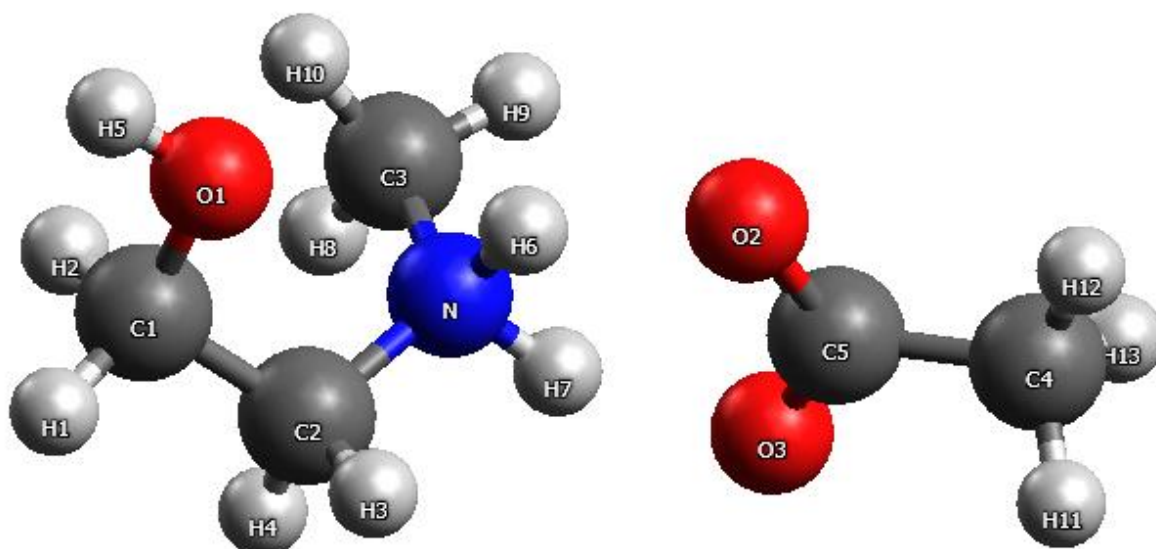


Figura A.5 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Ac] com notação dos átomos.

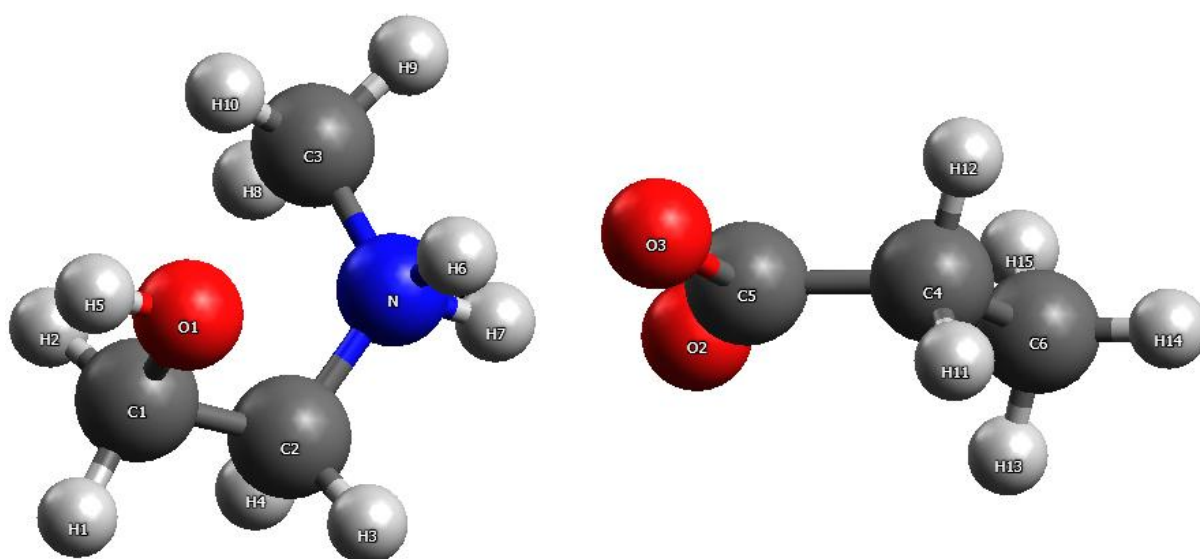


Figura A.6 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Pr] com notação dos átomos.

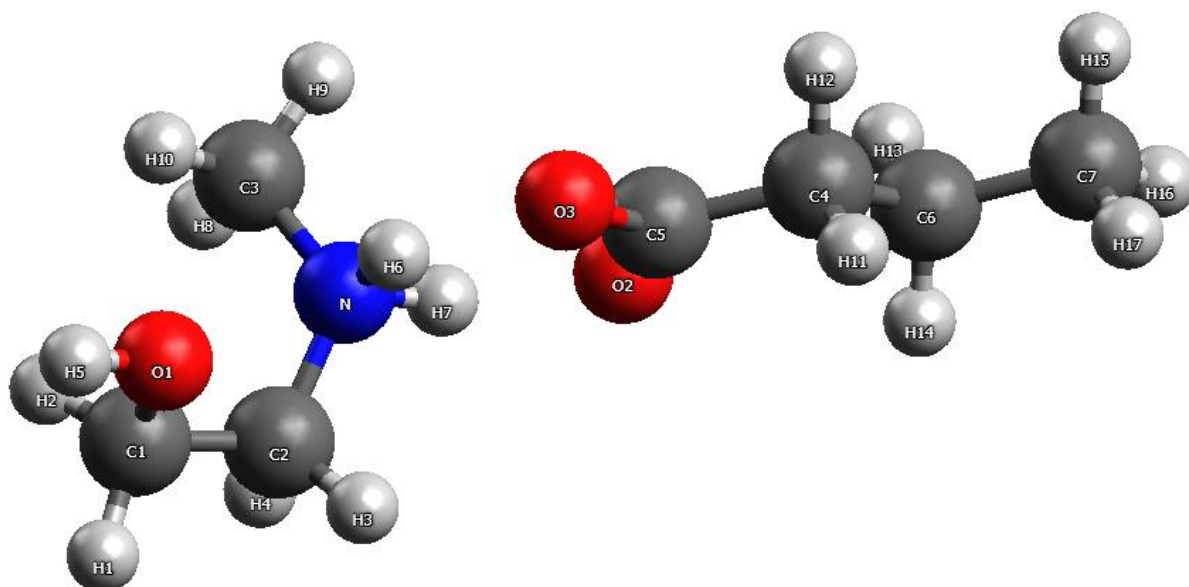


Figura A.7 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Bu] com notação dos átomos.

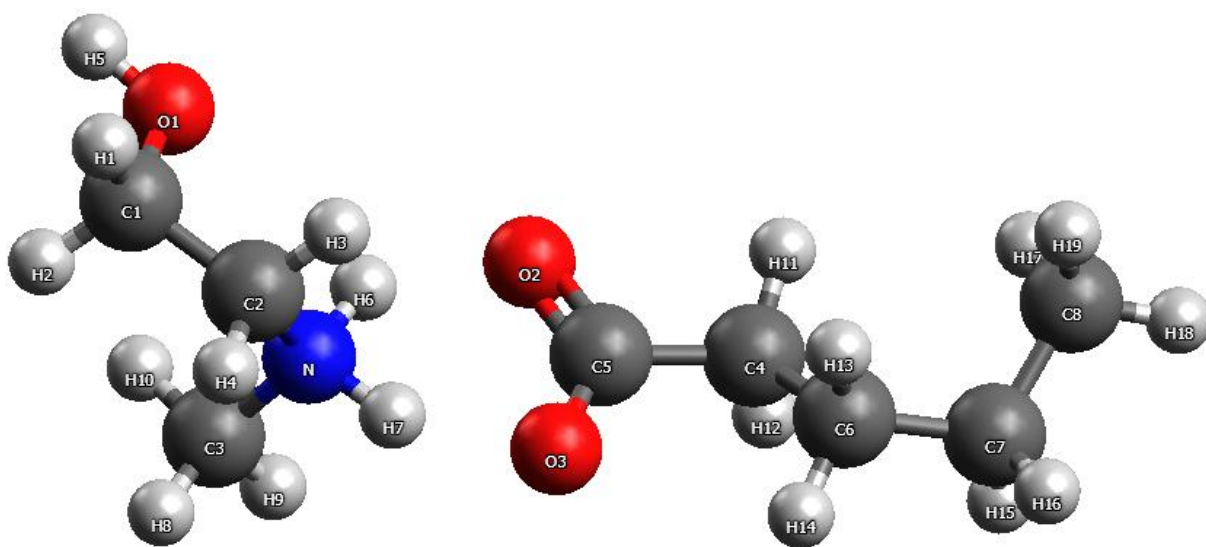


Figura A.8 Estrutura otimizada do [m-2-HEA][Pe] com notação dos átomos.

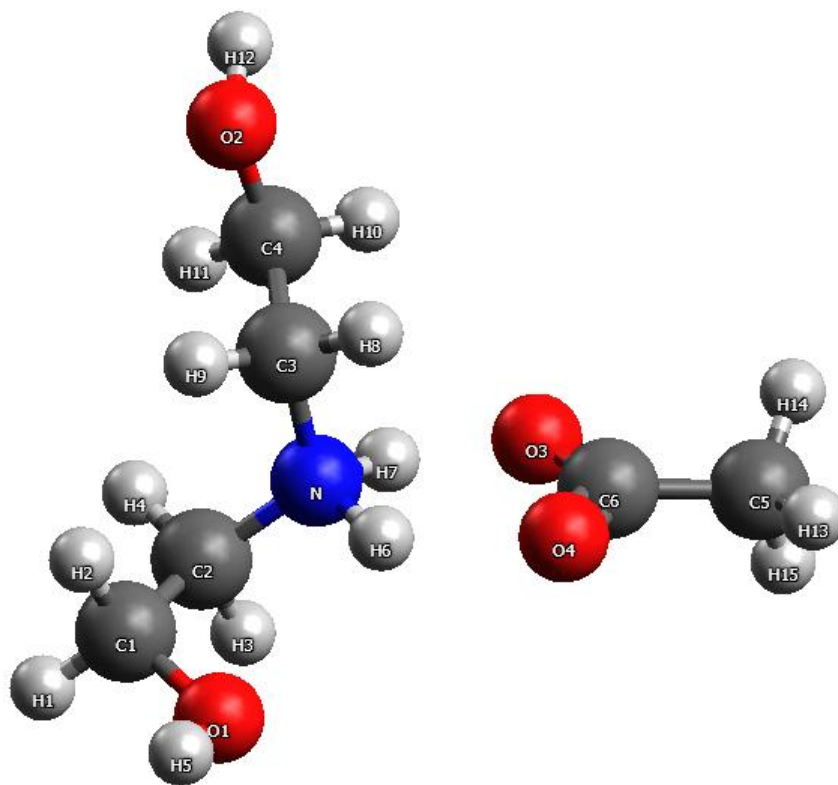


Figura A.9 Estrutura otimizada do [BHEA][Ac] com notação dos átomos.

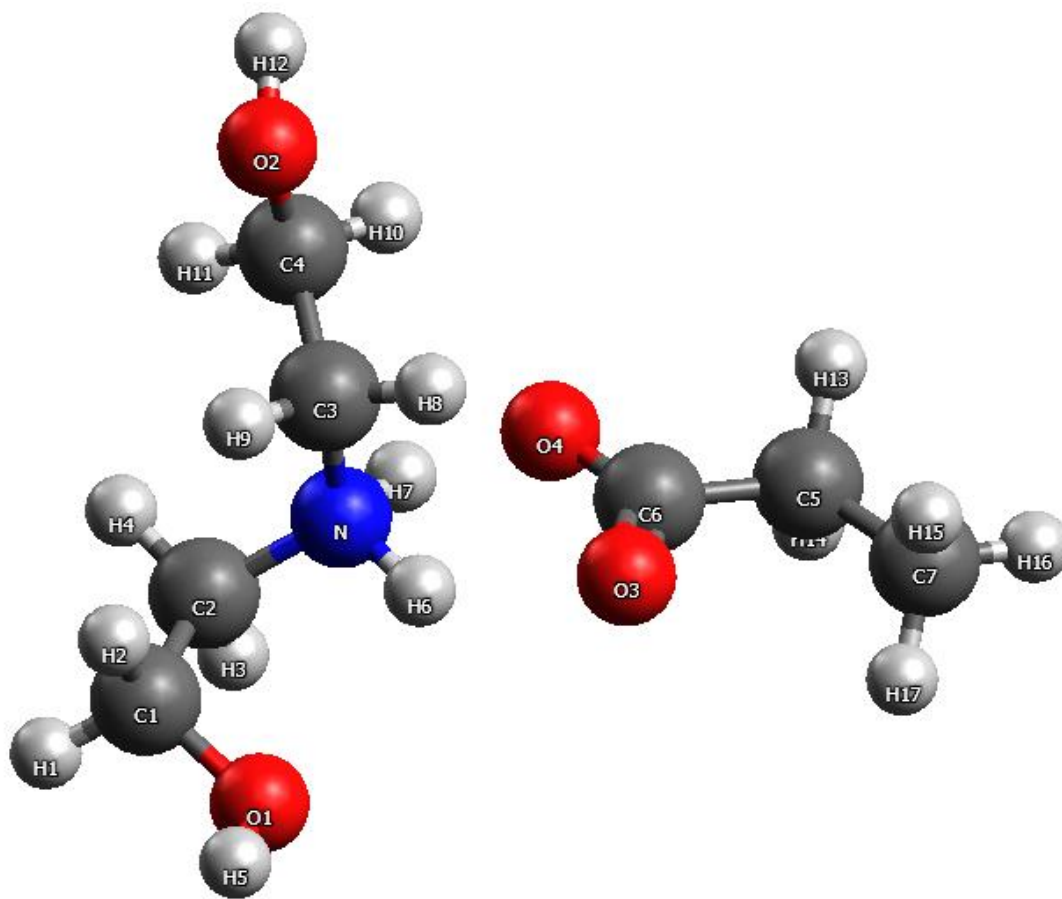


Figura A.10 Estrutura otimizada do [BHEA][Pr] com notação dos átomos.

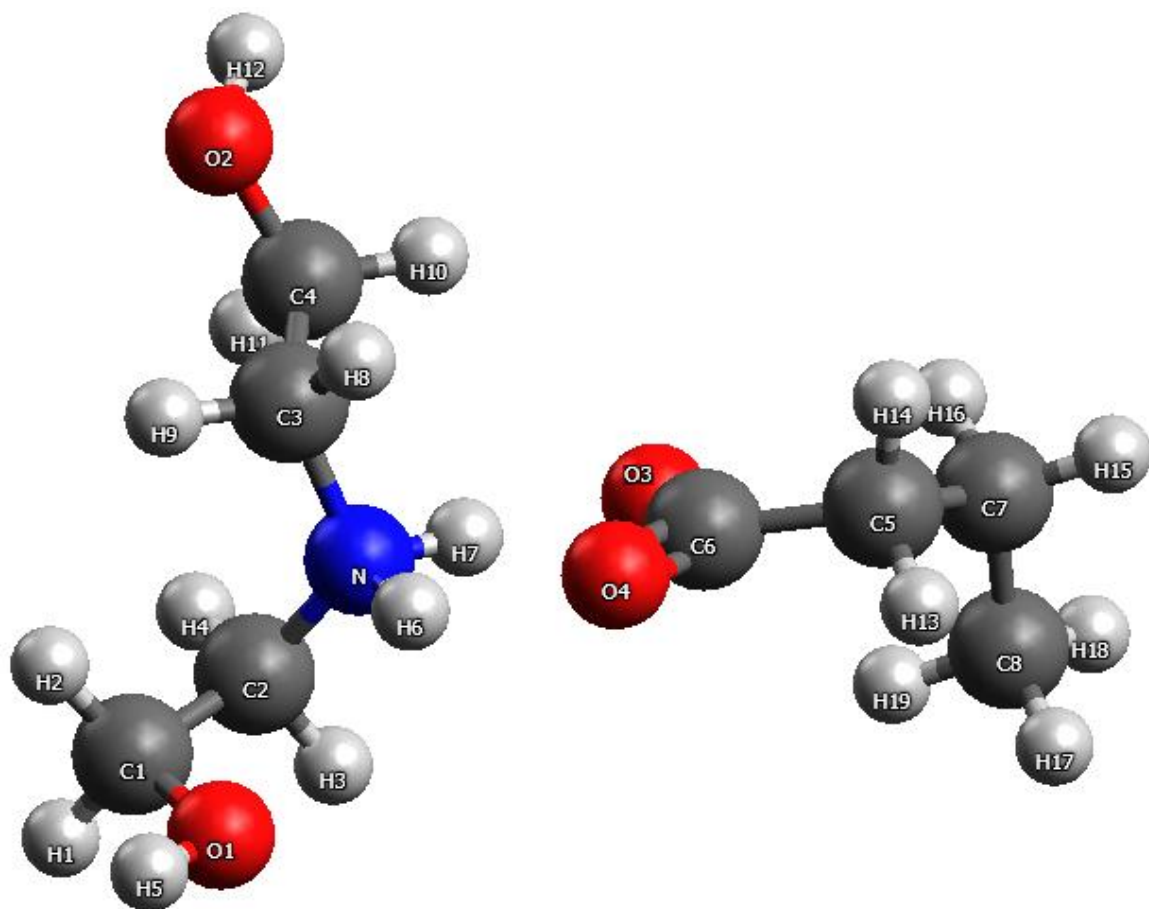


Figura A.11 Estrutura otimizada do [BHEA][Bu] com notação dos átomos.

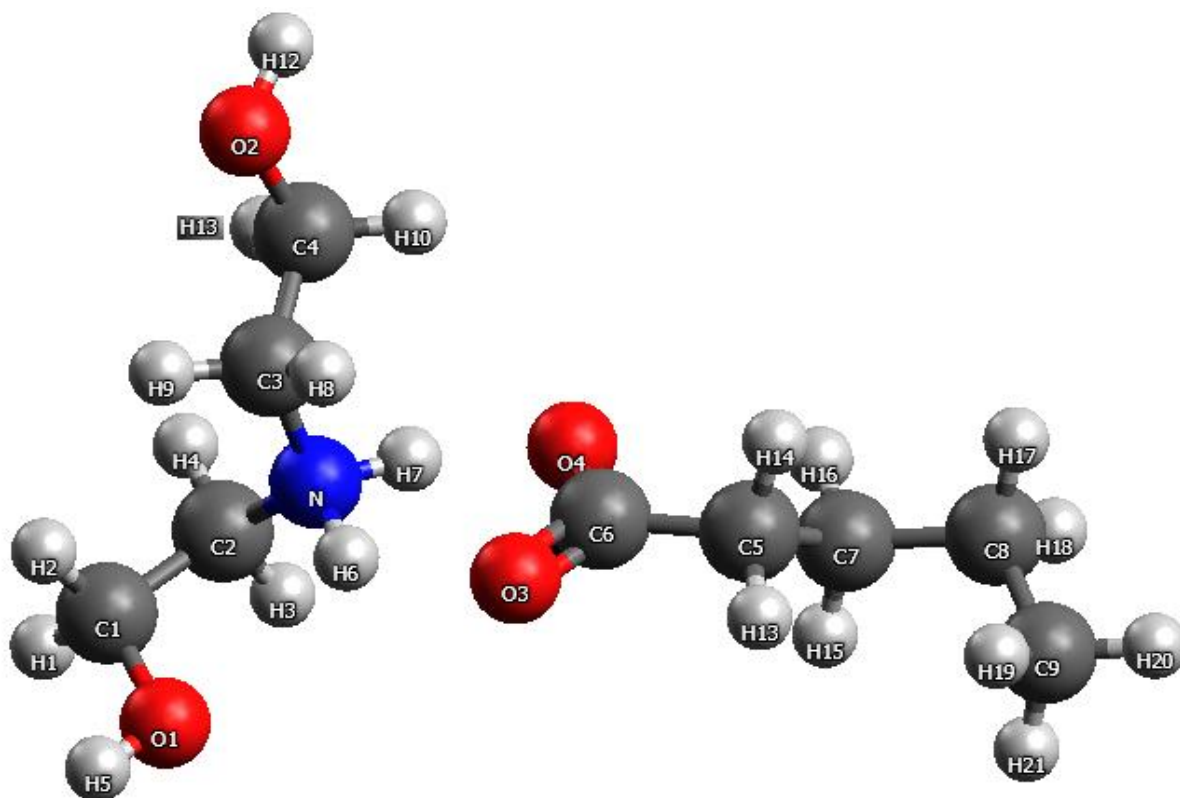


Figura A.12 Estrutura otimizada do [BHEA][Pe] com notação dos átomos.

Tabela A.1 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Ac]

Átomo	Carga atômica	$\sigma_{\min,i}$	$\epsilon_i$	Átomo	Carga atômica	$\sigma_{\min,i}$	$\epsilon_i$
	$q_i(e)$	(Å)	(kJ mol <sup>-1</sup> )		$q_i(e)$	(Å)	(kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>1</sub></b>	0,187	4,02	-0,056	<b>H<sub>7</sub></b>	0,188	0,449	-0,046
<b>C<sub>2</sub></b>	0,04	4,02	-0,056	<b>H<sub>8</sub></b>	0,178	0,449	-0,046
<b>O<sub>1</sub></b>	-0,653	3,54	-0,152	<b>C<sub>3</sub></b>	-0,245	4,08	-0,078
<b>H<sub>1</sub></b>	0,055	2,68	-0,034	<b>C<sub>4</sub></b>	0,793	4	-0,07
<b>H<sub>2</sub></b>	0,028	2,68	-0,034	<b>H<sub>9</sub></b>	0,015	2,68	-0,024
<b>H<sub>3</sub></b>	0,094	2,68	-0,034	<b>H<sub>10</sub></b>	0,021	2,68	-0,024
<b>N</b>	-0,128	3,7	-0,2	<b>H<sub>11</sub></b>	0,029	2,68	-0,024
<b>H<sub>4</sub></b>	0,051	2,68	-0,034	<b>O<sub>2</sub></b>	-0,673	3,4	-0,12
<b>H<sub>5</sub></b>	0,456	0,449	-0,046	<b>O<sub>3</sub></b>	-0,687	3,4	-0,12
<b>H<sub>6</sub></b>	0,248	0,449	-0,046				



Tabela A.2 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Pr]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,170	2,01	-0,056	N <sub>1</sub>	-0,211	1,85	-0,2
C <sub>2</sub>	0,072	2,01	-0,056	C <sub>3</sub>	0,044	2,01	-0,056
O <sub>1</sub>	-0,642	1,77	-0,152	C <sub>4</sub>	0,728	2	-0,07
H <sub>1</sub>	0,023	1,34	-0,034	H <sub>9</sub>	-0,003	1,34	-0,034
H <sub>2</sub>	0,011	1,34	-0,034	H <sub>10</sub>	-0,007	1,34	-0,034
H <sub>3</sub>	0,099	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	-0,163	2,04	-0,078
H <sub>4</sub>	0,018	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,708	1,7	-0,12
H <sub>5</sub>	0,440	0,2245	-0,046	O <sub>3</sub>	-0,737	1,7	-0,12
H <sub>6</sub>	0,288	0,2245	-0,046	H <sub>11</sub>	0,032	1,34	-0,024
H <sub>7</sub>	0,253	0,2245	-0,046	H <sub>12</sub>	0,023	1,34	-0,024
H <sub>8</sub>	0,232	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	0,037	1,34	-0,024

Tabela A.3 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Bu]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,266	2,01	-0,056	C <sub>4</sub>	0,818	2	-0,07
C <sub>2</sub>	0,030	2,01	-0,056	H <sub>9</sub>	0,050	1,34	-0,034
O <sub>1</sub>	-0,666	1,77	-0,152	H <sub>10</sub>	0,047	1,34	-0,034
H <sub>1</sub>	0,031	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	0,302	2,01	-0,056
H <sub>2</sub>	-0,005	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,766	1,7	-0,12
H <sub>3</sub>	0,065	1,34	-0,034	O <sub>3</sub>	-0,716	1,7	-0,12
H <sub>4</sub>	0,024	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	-0,256	2,04	-0,078
H <sub>5</sub>	0,444	0,2245	-0,046	H <sub>11</sub>	-0,048	1,34	-0,034
H <sub>6</sub>	0,272	0,2245	-0,046	H <sub>12</sub>	-0,059	1,34	-0,034
H <sub>7</sub>	0,258	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	0,046	1,34	-0,024
H <sub>8</sub>	0,301	0,2245	-0,046	H <sub>14</sub>	0,044	1,34	-0,024
N <sub>1</sub>	-0,291	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	0,050	1,34	-0,024
C <sub>3</sub>	-0,239	2,01	-0,056				

Tabela A.4 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [2-HEA][Pe]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,180	2,01	-0,056	H <sub>9</sub>	0,022	1,34	-0,034
C <sub>2</sub>	0,046	2,01	-0,056	H <sub>10</sub>	0,019	1,34	-0,034
O <sub>1</sub>	-0,638	1,77	-0,152	C <sub>5</sub>	0,049	2,01	-0,056
H <sub>1</sub>	0,023	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,721	1,7	-0,12
H <sub>2</sub>	0,009	1,34	-0,034	O <sub>3</sub>	-0,706	1,7	-0,12
H <sub>3</sub>	0,104	1,34	-0,034	H <sub>11</sub>	-0,023	1,34	-0,034
H <sub>4</sub>	0,026	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	0,173	2,01	-0,056
H <sub>5</sub>	0,435	0,2245	-0,046	H <sub>12</sub>	-0,021	1,34	-0,034
H <sub>6</sub>	0,272	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	-0,043	1,34	-0,034
H <sub>7</sub>	0,243	0,2245	-0,046	H <sub>14</sub>	-0,050	1,34	-0,034
H <sub>8</sub>	0,229	0,2245	-0,046	C <sub>7</sub>	-0,157	2,04	-0,078
N <sub>1</sub>	-0,183	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	0,026	1,34	-0,024
C <sub>3</sub>	-0,106	2,01	-0,056	H <sub>16</sub>	0,022	1,34	-0,024
C <sub>4</sub>	0,742	2	-0,07	H <sub>17</sub>	0,028	1,34	-0,024

Tabela A.5 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m 2-HEA][Ac]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,274	2,01	-0,056	N <sub>1</sub>	0,201	1,85	-0,2
C <sub>2</sub>	-0,089	2,01	-0,056	H <sub>8</sub>	0,104	1,34	-0,024
O <sub>1</sub>	-0,658	1,77	-0,152	H <sub>9</sub>	0,114	1,34	-0,024
H <sub>1</sub>	0,011	1,34	-0,034	H <sub>10</sub>	0,107	1,34	-0,024
H <sub>2</sub>	-0,026	1,34	-0,034	C <sub>4</sub>	-0,346	2,04	-0,078
H <sub>3</sub>	0,090	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	0,837	2	-0,07
H <sub>4</sub>	0,044	1,34	-0,034	H <sub>11</sub>	0,079	1,34	-0,024
H <sub>5</sub>	0,436	0,2245	-0,046	H <sub>12</sub>	0,071	1,34	-0,024
H <sub>6</sub>	0,216	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	0,079	1,34	-0,024
H <sub>7</sub>	0,185	0,2245	-0,046	O <sub>2</sub>	-0,723	1,7	-0,12
C <sub>3</sub>	-0,266	2,04	-0,078	O <sub>3</sub>	-0,741	1,7	-0,12

Tabela A.6 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Pr]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,270	2,01	-0,056	H <sub>9</sub>	0,126	1,34	-0,024
C <sub>2</sub>	-0,114	2,01	-0,056	H <sub>10</sub>	0,112	1,34	-0,024
O <sub>1</sub>	-0,666	1,77	-0,152	C <sub>4</sub>	0,052	2,01	-0,056
H <sub>1</sub>	0,014	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	0,726	2	-0,07
H <sub>2</sub>	-0,021	1,34	-0,034	H <sub>11</sub>	-0,005	1,34	-0,034
H <sub>3</sub>	0,098	1,34	-0,034	H <sub>12</sub>	-0,007	1,34	-0,034
H <sub>4</sub>	0,048	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	-0,171	2,04	-0,078
H <sub>5</sub>	0,441	0,2245	-0,046	O <sub>2</sub>	-0,707	1,7	-0,12
H <sub>6</sub>	0,246	0,2245	-0,046	O <sub>3</sub>	-0,749	1,7	-0,12
H <sub>7</sub>	0,172	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	0,036	1,34	-0,024
C <sub>3</sub>	-0,296	2,04	-0,078	H <sub>14</sub>	0,025	1,34	-0,024
N <sub>1</sub>	0,225	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	0,035	1,34	-0,024
H <sub>8</sub>	0,110	1,34	-0,024				

Tabela A.7 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Bu]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,269	2,01	-0,056	H <sub>10</sub>	0,118	1,34	-0,024
C <sub>2</sub>	-0,131	2,01	-0,056	C <sub>4</sub>	-0,187	2,01	-0,056
O <sub>1</sub>	-0,656	1,77	-0,152	C <sub>5</sub>	0,771	2	-0,07
H <sub>1</sub>	0,016	1,34	-0,034	H <sub>11</sub>	0,034	1,34	-0,034
H <sub>2</sub>	-0,018	1,34	-0,034	H <sub>12</sub>	0,033	1,34	-0,034
H <sub>3</sub>	0,105	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	0,291	2,01	-0,056
H <sub>4</sub>	0,057	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,743	1,7	-0,12
H <sub>5</sub>	0,436	0,2245	-0,046	O <sub>3</sub>	-0,739	1,7	-0,12
H <sub>6</sub>	0,253	0,2245	-0,046	C <sub>7</sub>	-0,255	2,04	-0,078
H <sub>7</sub>	0,216	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	-0,054	1,34	-0,034
C <sub>3</sub>	-0,302	2,04	-0,078	H <sub>14</sub>	-0,053	1,34	-0,034
N <sub>1</sub>	0,166	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	0,044	1,34	-0,024
H <sub>8</sub>	0,116	1,34	-0,024	H <sub>16</sub>	0,040	1,34	-0,024
H <sub>9</sub>	0,129	1,34	-0,024	H <sub>17</sub>	0,046	1,34	-0,024

Tabela A.8 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [m-2-HEA][Pe]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,286	2,01	-0,056	C <sub>5</sub>	0,747	2	-0,07
C <sub>2</sub>	-0,120	2,01	-0,056	H <sub>11</sub>	0,025	1,34	-0,034
O <sub>1</sub>	-0,665	1,77	-0,152	H <sub>12</sub>	0,025	1,34	-0,034
H <sub>1</sub>	0,011	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	0,045	2,01	-0,056
H <sub>2</sub>	-0,026	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,736	1,7	-0,12
H <sub>3</sub>	0,099	1,34	-0,034	O <sub>3</sub>	-0,707	1,7	-0,12
H <sub>4</sub>	0,049	1,34	-0,034	H <sub>13</sub>	-0,023	1,34	-0,034
H <sub>5</sub>	0,437	0,2245	-0,046	C <sub>7</sub>	0,168	2,01	-0,056
H <sub>6</sub>	0,238	0,2245	-0,046	H <sub>14</sub>	-0,019	1,34	-0,034
H <sub>7</sub>	0,173	0,2245	-0,046	H <sub>15</sub>	-0,042	1,34	-0,034
C <sub>3</sub>	-0,280	2,04	-0,078	H <sub>16</sub>	-0,048	1,34	-0,034
N <sub>1</sub>	0,220	1,85	-0,2	C <sub>8</sub>	-0,154	2,04	-0,078
H <sub>8</sub>	0,108	1,34	-0,024	H <sub>17</sub>	0,026	1,34	-0,024
H <sub>9</sub>	0,120	1,34	-0,024	H <sub>18</sub>	0,021	1,34	-0,024
H <sub>10</sub>	0,108	1,34	-0,024	H <sub>19</sub>	0,029	1,34	-0,024
C <sub>4</sub>	-0,115	2,01	-0,056				

Tabela A.9 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Ac]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,244	2,01	-0,056	H <sub>8</sub>	0,085	1,34	-0,034
C <sub>2</sub>	-0,120	2,01	-0,056	H <sub>9</sub>	0,097	1,34	-0,034
O <sub>1</sub>	-0,636	1,77	-0,152	H <sub>10</sub>	0,011	1,34	-0,034
H <sub>1</sub>	0,018	1,34	-0,034	O <sub>2</sub>	-0,672	1,77	-0,152
H <sub>2</sub>	-0,010	1,34	-0,034	H <sub>11</sub>	-0,024	1,34	-0,034
H <sub>3</sub>	0,119	1,34	-0,034	H <sub>12</sub>	0,427	0,2245	-0,046
H <sub>4</sub>	0,062	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	-0,391	2,04	-0,078
H <sub>5</sub>	0,429	0,2245	-0,046	C <sub>6</sub>	0,888	2	-0,07
H <sub>6</sub>	0,248	0,2245	-0,046	H <sub>13</sub>	0,081	1,34	-0,024
H <sub>7</sub>	0,210	0,2245	-0,046	H <sub>14</sub>	0,085	1,34	-0,024
C <sub>3</sub>	-0,074	2,01	-0,056	H <sub>15</sub>	0,091	1,34	-0,024
N <sub>1</sub>	0,008	1,85	-0,2	O <sub>3</sub>	-0,754	1,7	-0,12
C <sub>4</sub>	0,306	2,01	-0,056	O <sub>4</sub>	-0,730	1,7	-0,12

Tabela A.10 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Pr]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,284	2,01	-0,056	H <sub>10</sub>	0,016	1,34	-0,034
C <sub>2</sub>	-0,166	2,01	-0,056	O <sub>2</sub>	-0,675	1,77	-0,152
O <sub>1</sub>	-0,639	1,77	-0,152	H <sub>11</sub>	-0,028	1,34	-0,034
H <sub>1</sub>	0,012	1,34	-0,034	H <sub>12</sub>	0,429	0,2245	-0,046
H <sub>2</sub>	-0,019	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	-0,003	2,01	-0,056
H <sub>3</sub>	0,129	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	0,784	2	-0,07
H <sub>4</sub>	0,075	1,34	-0,034	H <sub>13</sub>	0,006	1,34	-0,034
H <sub>5</sub>	0,428	0,2245	-0,046	H <sub>14</sub>	0,008	1,34	-0,034
H <sub>6</sub>	0,236	0,2245	-0,046	C <sub>7</sub>	-0,184	2,04	-0,078
H <sub>7</sub>	0,250	0,2245	-0,046	O <sub>3</sub>	-0,700	1,7	-0,12
C <sub>3</sub>	-0,062	2,01	-0,056	O <sub>4</sub>	-0,788	1,7	-0,12
N <sub>1</sub>	0,009	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	0,039	1,34	-0,024
C <sub>4</sub>	0,305	2,01	-0,056	H <sub>16</sub>	0,032	1,34	-0,024
H <sub>8</sub>	0,084	1,34	-0,034	H <sub>17</sub>	0,042	1,34	-0,024
H <sub>9</sub>	0,096	1,34	-0,034				

Tabela A.11 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Bu]

Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Átomo	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,256	2,01	-0,056	O <sub>2</sub>	-0,675	1,77	-0,152
C <sub>2</sub>	-0,143	2,01	-0,056	H <sub>11</sub>	-0,032	1,34	-0,034
O <sub>1</sub>	-0,644	1,77	-0,152	H <sub>12</sub>	0,428	0,2245	-0,046
H <sub>1</sub>	0,018	1,34	-0,034	C <sub>5</sub>	-0,247	2,01	-0,056
H <sub>2</sub>	-0,014	1,34	-0,034	C <sub>6</sub>	0,816	2	-0,07
H <sub>3</sub>	0,124	1,34	-0,034	H <sub>13</sub>	0,055	1,34	-0,034
H <sub>4</sub>	0,070	1,34	-0,034	H <sub>14</sub>	0,040	1,34	-0,034
H <sub>5</sub>	0,433	0,2245	-0,046	C <sub>7</sub>	0,229	2,01	-0,056
H <sub>6</sub>	0,245	0,2245	-0,046	O <sub>3</sub>	-0,687	1,7	-0,12
H <sub>7</sub>	0,160	0,2245	-0,046	O <sub>4</sub>	-0,738	1,7	-0,12
C <sub>3</sub>	-0,142	2,01	-0,056	C <sub>8</sub>	-0,164	2,04	-0,078
N <sub>1</sub>	0,088	1,85	-0,2	H <sub>15</sub>	-0,052	1,34	-0,034
C <sub>4</sub>	0,342	2,01	-0,056	H <sub>16</sub>	-0,049	1,34	-0,034
H <sub>8</sub>	0,107	1,34	-0,034	H <sub>17</sub>	0,022	1,34	-0,024
H <sub>9</sub>	0,110	1,34	-0,034	H <sub>18</sub>	0,021	1,34	-0,024
H <sub>10</sub>	-0,001	1,34	-0,034	H <sub>19</sub>	0,026	1,34	-0,024

Tabela A.12 Cargas atômicas parciais e parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o [BHEA][Pe]

<b>Átomo</b>	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b>Átomo</b>	Carga atômica $q_i(e)$	$\sigma_{\min,i}$ (Å)	$\epsilon_i$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>1</sub></b>	0,253	2,01	-0,056	<b>H<sub>12</sub></b>	0,429	0,2245	-0,046
<b>C<sub>2</sub></b>	-0,133	2,01	-0,056	<b>C<sub>5</sub></b>	-0,173	2,01	-0,056
<b>O<sub>1</sub></b>	-0,642	1,77	-0,152	<b>C<sub>6</sub></b>	0,802	2	-0,07
<b>H<sub>1</sub></b>	0,019	1,34	-0,034	<b>H<sub>13</sub></b>	0,034	1,34	-0,034
<b>H<sub>2</sub></b>	-0,014	1,34	-0,034	<b>H<sub>14</sub></b>	0,030	1,34	-0,034
<b>H<sub>3</sub></b>	0,122	1,34	-0,034	<b>C<sub>7</sub></b>	0,077	2,01	-0,056
<b>H<sub>4</sub></b>	0,069	1,34	-0,034	<b>O<sub>3</sub></b>	-0,739	1,7	-0,12
<b>H<sub>5</sub></b>	0,431	0,2245	-0,046	<b>O<sub>4</sub></b>	-0,717	1,7	-0,12
<b>H<sub>6</sub></b>	0,262	0,2245	-0,046	<b>H<sub>15</sub></b>	-0,027	1,34	-0,034
<b>H<sub>7</sub></b>	0,190	0,2245	-0,046	<b>C<sub>8</sub></b>	0,171	2,01	-0,056
<b>C<sub>3</sub></b>	-0,090	2,01	-0,056	<b>H<sub>16</sub></b>	-0,031	1,34	-0,034
<b>N<sub>1</sub></b>	0,032	1,85	-0,2	<b>H<sub>17</sub></b>	-0,041	1,34	-0,034
<b>C<sub>4</sub></b>	0,329	2,01	-0,056	<b>H<sub>18</sub></b>	-0,052	1,34	-0,034
<b>H<sub>8</sub></b>	0,094	1,34	-0,034	<b>C<sub>9</sub></b>	-0,159	2,04	-0,078
<b>H<sub>9</sub></b>	0,097	1,34	-0,034	<b>H<sub>19</sub></b>	0,028	1,34	-0,024
<b>H<sub>10</sub></b>	0,005	1,34	-0,034	<b>H<sub>20</sub></b>	0,022	1,34	-0,024
<b>O<sub>2</sub></b>	-0,678	1,77	-0,152	<b>H<sub>21</sub></b>	0,031	1,34	-0,024
<b>H<sub>11</sub></b>	-0,030	1,34	-0,034				

Tabela A.13 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Ac]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2</sub> -H <sub>1,2,3,4</sub>	309	1,0922	N-H <sub>6,7,8</sub>	403	1,0248
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	222,5	1,5225	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub>	525	1,256
C <sub>1,2</sub> -N	200	1,5196	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,563
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9636	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub>	322	1,0956
O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	428	1,4215			
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\Theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	107,3	H <sub>6,7,8</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,8
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	111,1	H <sub>6,7,8</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	44	108,5
H <sub>6,7,8</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	110,4	H <sub>9,10,11</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	33	110,5
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,2	H <sub>9,10,11</sub> -C <sub>3</sub> - H <sub>9,10,11</sub>	35,5	108,4
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,1	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	40	115,5
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> - H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	108,5	O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	100	128,9
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,5			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>9,10,11</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> - O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0			

Tabela A.14 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Pr]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2,3</sub> -			N-H <sub>6,7,8</sub>		
H <sub>1,2,3,4,9,10</sub>	309	1,0922	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub>	403	1,0248
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	222,5	1,5225	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	525	1,256
C <sub>2</sub> -N	200	1,5196	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	200	1,5786
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9636	H <sub>11,12,13</sub> -C <sub>5</sub>	222,5	1,5283
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4215		322	1,0956
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	107,31	H <sub>6,7,8</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	44	108,5
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	111,08	H <sub>11,12,13</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub>	34,6	111,07
H <sub>6,7,8</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	110,4	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	34,6	110,65
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,17	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	33	107,42
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,07	H <sub>9,10,11</sub> -C <sub>3</sub> -		
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -			H <sub>9,10,11</sub>	35,5	107,8
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	108,49	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	40	114,56
N-C <sub>2</sub> -H <sub>1,2,3,4</sub>	45	107,46	O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,66
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,83	C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	52	114,6
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -		
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>11,12,13</sub>	0,16	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>11,12,13</sub>	0,16	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
			C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180



Tabela A.15 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Bu]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2,3,5</sub> -		1,095	N-H <sub>6,7,8</sub>	403	1,0248
H <sub>1,2,3,4,9,10,11,12</sub>	309	5	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub>	525	1,2523
C <sub>1,3</sub> -C <sub>2,5</sub>	222,5	1,527	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,5792
C <sub>2</sub> -N	200	1,519	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	222,5	1,5314
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,963	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub>	322	1,0956
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,421			
		5			
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\Theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	107,31	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	34,6	110,66
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	110,46	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	33	107,22
H <sub>6,7,8</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	110,4	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub> -		
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,17	H <sub>13,14,15</sub>	35,5	108,26
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,07	H <sub>11,12</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	34,6	108,97
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -			O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	40	115,24
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,77	O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,52
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,46	C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	52	115,74
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,83	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub>	58	112,94
H <sub>6,7,8</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	44	108,5			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>11,12</sub>	0,16	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>11,12,13</sub>	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>13,14,15</sub>	0,16	3 0
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0			

Tabela A.16 Constantes de força, ângulos e diedros para o [2-HEA][Pe]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2,3,5</sub> -			N-H <sub>6,7,8</sub>		
H <sub>1,2,3,4,9,10,11,12</sub>	309	1,0959	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub>	403	1,0248
C <sub>1,3</sub> -C <sub>2,5,6</sub>	222,5	1,5289	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	525	1,2517
C <sub>2</sub> -N	200	1,5196	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	200	1,5824
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9636	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub>	222,5	1,533
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4215		322	1,0954
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	107,31	O <sub>2,3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	40	115,13
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	109,87	H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	33	107,25
H <sub>6,7,8</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	110,4	C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	52	114,04
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,17	H <sub>9,10,11,12,13,14</sub> -		
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,07	C <sub>3,5,6</sub> -C <sub>3,5,6</sub>	26,5	110,23
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -			H <sub>9,10,11,12,13,14</sub> -		
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,17	C <sub>3,5,6</sub> -		
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,46	H <sub>9,10,11,12,13,14</sub>	35,5	107,17
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,83	C <sub>3,6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3,6</sub>	58,35	115,9
H <sub>6,7,8</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	44	108,5	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	34,6	108,83
O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,72	C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	58	114,47
			H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	34,6	111,37
			H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> -		
			H <sub>15,16,17</sub>	35,5	107,5
Diedro	$k_{ijkl}^\phi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\phi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0	C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>3,6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6,3</sub> -		
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	H <sub>9,10,13,14</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	0,19	3 0
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7,8</sub>	0,1	3 0	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>15,16,17</sub>	0,16	3 0
H <sub>9,10</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -			H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -		
O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180	H <sub>15,16</sub>	0,16	3 0

Tabela A.17 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Ac]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2</sub> -H <sub>1,2,3,4</sub>	309	1,096	N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0229
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	222,5	1,5294	N-C <sub>3</sub>	200	1,5015
C <sub>2</sub> -N	200	1,5159	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub>	525	1,2517
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9634	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,522
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4219	H <sub>11,12,13</sub> -C <sub>4</sub>	322	1,0915
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	108,62	H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,46
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	109,79	H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	109,43
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	107,06	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	116
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,38	N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	45	108,83
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	111,99	O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,72
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,04	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	40	118
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,5	H <sub>8,9,10,11,12,13</sub> -C <sub>3,4</sub>	35,5	108,8
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,76	H <sub>8,9,10,11,12,13</sub> -H <sub>11,12,13</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33	109,5
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	H <sub>11,12,13</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0			

Tabela A.18 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Pr]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2,4</sub> -			N-C <sub>3</sub>	200	1,5015
H <sub>1,2,3,4,11,12</sub>	309	1,096	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub>	525	1,2517
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	222,5	1,5294	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,5824
C <sub>2</sub> -N	200	1,5159	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub>	322	1,0915
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9634	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	222,5	1,533
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4219			
N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0229			
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	108,62	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	116
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -C <sub>1,2</sub>	26,5	109,79	N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	45	108,83
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	107,06	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	34,6	108,83
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,38	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	34,6	111,37
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	111,99	O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,72
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> -			O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	40	115,13
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,04	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33	107,25
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,5	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	52	108
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,76	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub> -		
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,46	H <sub>13,14,15</sub>	35,5	108,8
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	109,43			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -		
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>11,12</sub>	0,16	3 0
			H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -		
			H <sub>13,14,15</sub>	0,16	3 0

Tabela A.19 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Bu]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$	$r_{eq}$ (Å)
	(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
C <sub>1,2,4,6</sub> <sup>-</sup>			N-C <sub>3</sub>	200	1,5015
H <sub>1,2,3,4,11,12,13,14</sub>	309	1,096	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub>	525	1,2517
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,6</sub>	222,5	1,5294	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,5824
C <sub>2</sub> -N	200	1,5159	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub>	222,5	1,533
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9634	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	322	1,0915
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4219			
N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0229			
Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$	$\theta_{eq}$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	108,62	N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	45	108,83
H <sub>1,2,3,4,11,12,13,14</sub> <sup>-</sup>			O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,72
C <sub>1,2,4,6</sub> -C <sub>1,2,4,6</sub>	26,5	109,79	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	40	115,13
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	107,06	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33	107,25
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,38	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	52	114,04
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	111,99	H <sub>11,12,13,14</sub> -C <sub>4,6</sub> <sup>-</sup>		
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> <sup>-</sup>			C <sub>6,4</sub>	26,5	110,23
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,04	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	34,6	108,83
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,5	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	58	114,47
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,76	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	34,6	111,37
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,46	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> <sup>-</sup>		
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	109,43	H <sub>15,16,17</sub>	35,5	108,8
C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	116			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$	n $\delta$ (deg)
	(kJ mol <sup>-1</sup> )			(kJ mol <sup>-1</sup> )	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> <sup>-</sup>			C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	0,19	3 0
C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>15,16,17</sub>	0,16	3 0
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> <sup>-</sup>		
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>15,16,17</sub>	0,16	3 0

Tabela A.20 Constantes de força, ângulos e diedros para o [m-2-HEA][Pe]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)
C <sub>1,2,4,6,7</sub> <sup>-</sup>			N-C <sub>3</sub>	200	1,5015
H <sub>1,2,3,4,11,12,13,14,15,16</sub>	309	1,096	O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub>	525	1,2517
C <sub>1,4,7</sub> -C <sub>2,6</sub>	222,5	1,5294	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	200	1,5824
C <sub>2</sub> -N	200	1,5159	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	222,5	1,533
O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	545	0,9634	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub>	322	1,0915
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	428	1,4219			
N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0229			
Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\Theta_{eq}$ (deg)
N-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	67,7	108,62	N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	45	108,83
H <sub>1,2,3,4,11,12,13,14</sub> <sup>-</sup>	26,5	109,79	O <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>3</sub>	100	129,72
C <sub>1,2,4,6</sub> -C <sub>1,2,4,6</sub>			O <sub>2,3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	40	115,13
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2</sub>	30	107,06	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33	107,25
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	75,7	104,38	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	52	114,04
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	111,99	H <sub>11,12,13,14,15,16</sub> <sup>-</sup>		
H <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2</sub> <sup>-</sup>			C <sub>4,6,7</sub> -C <sub>4,6,7</sub>	26,5	110,23
H <sub>1,2,3,4</sub>	35,5	107,04	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	58,35	115,9
N-C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	45	107,5	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	34,6	108,83
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	57,5	111,76	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	58	114,47
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,46	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	34,6	111,37
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	109,43	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub> <sup>-</sup>		
C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	116	H <sub>17,18,19</sub>	35,5	108,8
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>11,12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
H <sub>5</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,3	1 0	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>2,3</sub>	0,05	6 180
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3,4</sub>	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0,19	3 0
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	0,14	3 0	C <sub>4,7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>4,7</sub> <sup>-</sup>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> <sup>-</sup>			C <sub>11,12,15,16</sub>		
C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	0,19	3 0
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -H <sub>17,18,19</sub>	0,16	3 0
H <sub>3,4</sub> -C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	0,1	3 0	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0,16	3 0
C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub> -H <sub>8,9,10</sub>	0,09	3 0	H <sub>17,18,19</sub>		

Tabela A.21 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Ac]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)
C <sub>1,2,3,4</sub> <sup>-</sup>	309	1,0955	N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0257
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub>			O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub>	525	1,256
C <sub>1,3</sub> -C <sub>2,4</sub>	222,5	1,5282	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	200	1,563
C <sub>2,3</sub> -N	200	1,5136	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>5</sub>	322	1,165
O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	545	0,9636			
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	428	1,414			
Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\Theta_{eq}$ (deg)
N-C <sub>2,3</sub> -C <sub>1,4</sub>	67,7	110,62	H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	57,5	111,03
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> <sup>-</sup>	26,5	109,99	H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,07
C <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2,3,4</sub>			C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	117,08
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	30	108,04	O <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>4</sub>	100	129,72
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub>	75,7	103,94	O <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	40	118
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,01	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>5</sub> <sup>-</sup>	35,5	108,8
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> <sup>-</sup>			H <sub>13,14,15</sub>		
C <sub>1,2,3,4</sub> <sup>-</sup>	35,5	107,36	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	33	109,5
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub>					
N-C <sub>2,3</sub> -H <sub>3,4,8,9</sub>	45	107,68			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\bar{\delta}$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\bar{\delta}$ (deg)
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,6</sub> -N	0,19	3 0
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub>	1,3	1 0	H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -H <sub>3,4,8,9</sub>	0,19	3 0	H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N	0,19	3 0	H <sub>13,14,15</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> -O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	0,14	3 0			

Tabela A.22 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Pr]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)
C <sub>1,2,3,4,5</sub> - H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> ,13,14	309	1,0955	N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0257
C <sub>1,3</sub> -C <sub>2,4</sub>	222,5	1,5282	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub>	525	1,2517
C <sub>2,3</sub> -N	200	1,5136	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	200	1,5824
O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	545	0,9636	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	222,5	1,533
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	428	1,414	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub>	322	1,165
Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\Theta_{eq}$ (deg)
N-C <sub>2,3</sub> -C <sub>1,4</sub>	67,7	110,62	C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	117,08
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2,3,4</sub>	26,5	109,99	O <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>4</sub>	100	129,72
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	30	108,04	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	40	115,13
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub>	75,7	103,94	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	33	107,25
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,01	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	52	114,6
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> -	35,5	107,36	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	34,6	108,83
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> N-C <sub>2,3</sub> -H <sub>3,4,8,9</sub>	45	107,68	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub>	34,6	111,37
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	57,5	111,03	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> - H <sub>15,16,17</sub>	35,5	107,5
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,07			
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,6</sub> - N	0,19	3 0
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0	H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,3</sub>	1,3	1 0	H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> - H <sub>3,4,8,9</sub>	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> - N	0,19	3 0	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> - O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	0,14	3 0	H <sub>15,16,17</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,16	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> - H <sub>15,16,17</sub>	0,16	3 0



Tabela A.23 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Bu]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)
C <sub>1,2,3,4,5,7</sub> - H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> ,13,14,15,16	309	1,0955	N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0257
C <sub>1,3,5</sub> -C <sub>2,4,7</sub>	222,5	1,5282	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub>	525	1,2517
C <sub>2,3</sub> -N	200	1,5136	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	200	1,5824
O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	545	0,9636	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	222,5	1,533
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	428	1,414	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub>	322	1,165
Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\Theta_{eq}$ (deg)
N-C <sub>2,3</sub> -C <sub>1,4</sub>	67,7	110,62	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>4</sub>	100	129,72
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2,3,4</sub>	26,5	109,99	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	40	115,13
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	30	108,04	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	33	107,25
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub>	75,7	103,94	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	52	114,04
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,01	H <sub>13,14,15,16</sub> -C <sub>5,7</sub> - C <sub>7,5</sub>	26,5	109,99
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> -	35,5	107,36	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	34,6	108,83
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> N-C <sub>2,3</sub> -H <sub>3,4,8,9</sub>	45	107,68	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	58	114,47
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	57,5	111,03	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	34,6	111,37
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,07	H <sub>17,18,19</sub> -C <sub>8</sub> - H <sub>17,18,19</sub>	35,5	107,5
C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	117,08			
Diedro	$k_{ijkl}^\phi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\phi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,3</sub>	1,3	1 0	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> - H <sub>3,4,8,9</sub>	0,19	3 0	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,19	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> - O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	0,14	3 0	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,6</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -H <sub>17,18,19</sub>	0,16	3 0
H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> - H <sub>17,18,19</sub>	0,16	3 0

Tabela A.24 Constantes de força, ângulos e diedros para o [BHEA][Pe]

Constantes de força			Constantes de força		
Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)	Ligação	$k_{ij}^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_{eq}$ (Å)
C <sub>1,2,3,4,5,7,8</sub> - H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> ,13,14,15,16,17,18	309	1,0955	N-H <sub>6,7</sub>	403	1,0257
C <sub>1,3,5</sub> -C <sub>2,4,7</sub>	222,5	1,5282	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub>	525	1,2517
C <sub>2,3</sub> -N	200	1,5136	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	200	1,5824
O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	545	0,9636	C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	222,5	1,533
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	428	1,414	H <sub>19,20,21</sub> -C <sub>9</sub>	322	1,165
Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_{eq}$ (deg)	Ângulo	$k_{ijk}^a$ (kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\Theta_{eq}$ (deg)
N-C <sub>2,3</sub> -C <sub>1,4</sub>	67,7	110,62	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>4</sub>	100	129,72
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>1,2,3,4</sub>	26,5	109,99	O <sub>3,4</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	40	115,13
H <sub>6,7</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	30	108,04	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	33	107,25
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub>	75,7	103,94	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	52	114,04
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1,2</sub>	45,9	112,01	H <sub>13,14,15,16</sub> -C <sub>5,7</sub> - C <sub>7,5</sub>	26,5	109,99
H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub> - C <sub>1,2,3,4</sub> - H <sub>1,2,3,4,8,9,10,11</sub>	35,5	107,36	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	58,35	115,9
N-C <sub>2,3</sub> -H <sub>3,4,8,9</sub>	45	107,68	H <sub>17,18</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	34,6	108,83
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub>	57,5	111,03	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	58	114,47
H <sub>6,7</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	44	107,07	H <sub>19,20,21</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	34,6	111,37
C <sub>2</sub> -N-C <sub>3</sub>	30	117,08	H <sub>19,20,21</sub> -C <sub>9</sub> - H <sub>19,20,21</sub>	35,5	107,5
Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)	Diedro	$k_{ijkl}^\varphi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n $\delta$ (deg)
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>13,14</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N-C <sub>2,3</sub>	0,1	3 0	C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>3,4</sub>	0,05	6 180
H <sub>5,12</sub> -O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,3</sub>	1,3	1 0	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,19	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> - H <sub>3,4,8,9</sub>	0,19	3 0	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,19	3 0
O <sub>1,2</sub> -C <sub>1,4</sub> -C <sub>2,3</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>5,8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5,8</sub> - H <sub>13,14,17,18</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,10,11</sub> -C <sub>1,4</sub> - O <sub>1,2</sub> -H <sub>5,12</sub>	0,14	3 0	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,6</sub> -H <sub>3,4,13,14</sub>	0,19	3 0	H <sub>15,16</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	0,19	3 0
H <sub>1,2,11,12</sub> -C <sub>1,4</sub> - C <sub>2,6</sub> -N	0,19	3 0	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -H <sub>19,20,21</sub>	0,16	3 0
H <sub>3,4,8,9</sub> -C <sub>2,3</sub> -N- H <sub>6,7</sub>	0,1	3 0	H <sub>17,18</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> - H <sub>19,20,21</sub>	0,16	3 0

## B. Arquivo PDB

ATOM	1	C1	HEA	1	-2.997	-0.162	0.19	0	0	2HEA
ATOM	2	C2	HEA	1	-1.676	-0.856	0.458	0	0	2HEA
ATOM	3	O1	HEA	1	-2.722	1.217	0.023	0	0	2HEA
ATOM	4	H1	HEA	1	-3.666	-0.35	1.04	0	0	2HEA
ATOM	5	H2	HEA	1	-3.471	-0.59	-0.708	0	0	2HEA
ATOM	6	H3	HEA	1	-1.225	-0.478	1.376	0	0	2HEA
ATOM	7	H4	HEA	1	-1.824	-1.932	0.562	0	0	2HEA
ATOM	8	H5	HEA	1	-3.538	1.692	-0.162	0	0	2HEA
ATOM	9	H6	HEA	1	-0.265	0.331	-0.562	0	0	2HEA
ATOM	10	H7	HEA	1	0.182	-1.127	-0.469	0	0	2HEA
ATOM	11	H8	HEA	1	-1.058	-0.778	-1.556	0	0	2HEA
ATOM	12	N1	HEA	1	-0.685	-0.609	-0.619	0	0	2HEA
ATOM	13	C3	HEA	1	3.523	0.424	0.3	0	0	2HEA
ATOM	14	C4	HEA	1	2.067	0.094	-0.011	0	0	2HEA
ATOM	15	H9	HEA	1	3.839	-0.104	1.203	0	0	2HEA
ATOM	16	H10	HEA	1	3.665	1.497	0.425	0	0	2HEA
ATOM	17	H11	HEA	1	4.158	0.067	-0.516	0	0	2HEA
ATOM	18	O2	HEA	1	1.269	1.053	-0.203	0	0	2HEA
ATOM	19	O3	HEA	1	1.765	-1.14	-0.061	0	0	2HEA

END



#### D. Arquivo dos Parâmetros do Campo de Força.

##### ATOMS

MASS	31	H	1.008 !
MASS	32	HC	1.008 !
MASS	44	HA2	1.008 !
MASS	45	HA3	1.008 !
MASS	50	CT2	12.011 !
MASS	52	CT3	12.011 !
MASS	60	CC	12.011 !
MASS	72	NH3	14.007 !
MASS	78	OC	15.999 !
MASS	79	OH1	15.999 !

##### BONDS

!V(bond) = Kb(b - b0)\*\*2

!

!Kb: kcal/mole/A\*\*2

!b0: A

!

!atom	type	Kb	b0
CT2	HA2	309	1.0922
CT2	CT2	222.5	1.5225
CT2	NH3	200	1.5196
OH1	H	545	0.9636
OH1	CT2	428	1.4215
NH3	HC	403	1.0248
OC	CC	525	1.256
CT3	CC	200	1.563
HA3	CT3	322	1.0956

##### ANGLES

!V(angle) = Ktheta(Theta - Theta0)\*\*2

!

!V(Urey-Bradley) = Kub(S - S0)\*\*2

!

!Ktheta: kcal/mole/rad\*\*2

!Theta0: degrees

!Kub: kcal/mole/A\*\*2 (Urey-Bradley)

!S0: A

NH3	CT2	CT2	67.7	107.3149		
HA2	CT2	CT2	26.5	111.0807	22.53	2.179 !
HC	NH3	CT2	30	110.4007	20	2.074 !
OH1	CT2	CT2	75.7	104.1708 !		
OH1	CT2	HA2	45.9	112.0654 !		
HA2	CT2	HA2	35.5	108.4932	5.4	1.802 !
NH3	CT2	HA2	45	107.4605	35	2.101 !

H	OH1	CT2	57.5	111.8316	!		
HC	NH3	HC	44	108.502	!		
HA3	CT3	CC	33	110.515		30	2.163
HA3	CT3	HA3	35.5	108.3794		5.4	1.802
OC	CC	CT3	40	115.5484		50	2.388
OC	CC	OC	100	128.8818		70	2.225

DIHEDRALS

!V(dihedral) = Kchi(1 + cos(n(chi) - delta))

!

!Kchi: kcal/mole

!n: multiplicity

!delta: degrees

!

!atom	types	Kchi	n	delta			
CT2	CT2	NH3	HC	0.1	3	0	!
H	OH1	CT2	CT2	1.3	1	0	!
OH1	CT2	CT2	HA2	0.19	3	0	!
OH1	CT2	CT2	NH3	0.19	3	0	!
HA2	CT2	OH1	H	0.14	3	0	!
HA2	CT2	CT2	HA2	0.19	3	0	!
HA2	CT2	CT2	NH3	0.19	3	0	!
HA2	CT2	NH3	HC	0.1	3	0	!
HA3	CT3	CC	OC	0.05	6	180	!

NONBONDED nbxmod 5 atom cdiel shift vatom vdistance vswitch -

cutnb 14.0 ctofnb 12.0 ctonnb 10.0 eps 1.0 e14fac 1.0 wmin 1.5

!adm jr., 5/08/91, suggested cutoff scheme

!

!V(Lennard-Jones) = Eps,i,j[(Rmin,i,j/ri,j)\*\*12 - 2(Rmin,i,j/ri,j)\*\*6]

!

!epsilon: kcal/mole, Eps,i,j = sqrt(eps,i \* eps,j)

!Rmin/2: A, Rmin,i,j = Rmin/2,i + Rmin/2,j

!

!atom	ignored	epsilon	Rmin/2	ignored	eps,1-4	Rmin/2,1-4
H	0	-0.046	0.2245			
HC	0	-0.046	0.2245			
HA2	0	-0.034	1.34			
HA3	0	-0.024	1.34			
CT2	0	-0.056	2.01	0	-0.01	1.9
CT3	0	-0.078	2.04	0	-0.01	1.9
CC	0	-0.07	2			
NH3	0	-0.2	1.85			
OC	0	-0.12	1.7			
OH1	0	-0.1521	1.77			

## E. Arquivo PSF

PSF

3 !NTITLE

REMARKS original generated structure x-plor psf file

REMARKS topology topology.inp

REMARKS segment U { first NONE; last NONE; auto angles dihedrals }

19 !NATOM

1	U	1	HEA	C1	CT2	0.187138	12.0110	0
2	U	1	HEA	C2	CT2	0.040479	12.0110	0
3	U	1	HEA	O1	OH1	-0.652503	15.9990	0
4	U	1	HEA	H1	HA2	0.054862	1.0080	0
5	U	1	HEA	H2	HA2	0.028120	1.0080	0
6	U	1	HEA	H3	HA2	0.094342	1.0080	0
7	U	1	HEA	N1	NH3	-0.128008	14.0070	0
8	U	1	HEA	H4	HA2	0.051206	1.0080	0
9	U	1	HEA	H5	H	0.455884	1.0080	0
10	U	1	HEA	H6	HC	0.248400	1.0080	0
11	U	1	HEA	H7	HC	0.188276	1.0080	0
12	U	1	HEA	H8	HC	0.178066	1.0080	0
13	U	1	HEA	C3	CT3	-0.245132	12.0110	0
14	U	1	HEA	C4	CC	0.793423	12.0110	0
15	U	1	HEA	H9	HA3	0.015252	1.0080	0
16	U	1	HEA	H10	HA3	0.020655	1.0080	0
17	U	1	HEA	H11	HA3	0.029447	1.0080	0
18	U	1	HEA	O2	OC	-0.673070	15.9990	0
19	U	1	HEA	O3	OC	-0.686837	15.9990	0

17 !NBOND: bonds

1	4	1	5	1	2	2	6
2	8	2	7	3	9	3	1
7	10	7	11	7	12	13	15
13	16	13	17	14	18	14	19
14	13						

28 !NTHETA: angles

1	2	7	1	2	8	1	2	6
2	7	12	2	7	11	2	7	10
3	1	2	3	1	5	3	1	4
4	1	2	4	1	5	5	1	2
6	2	7	6	2	8	8	2	7
9	3	1	10	7	12	10	7	11
11	7	12	14	13	17	14	13	16
14	13	15	15	13	17	15	13	16
16	13	17	18	14	13	18	14	19
19	14	13						

27 !NPHI: dihedrals

1	2	7	10	1	2	7	11
1	2	7	12	2	1	3	9
3	1	2	6	3	1	2	8
3	1	2	7	4	1	3	9
4	1	2	6	4	1	2	8
4	1	2	7	5	1	3	9
5	1	2	6	5	1	2	8
5	1	2	7	6	2	7	10
6	2	7	11	6	2	7	12
8	2	7	10	8	2	7	11
8	2	7	12	15	13	14	18
15	13	14	19	16	13	14	18
16	13	14	19	17	13	14	18
17	13	14	19				

0 !NIMPHI: impropers

0 !NDON: donors

0 !NACC: acceptors

0 !NNB

0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0					

1 0 !NGRP

0 0 0



## F. Arquivo de Configuração

```
#####  
## JOB DESCRIPTION                                ##  
#####  
  
# Minimization and Equilibration of  
# 2HEAA solution  
#####  
## ADJUSTABLE PARAMETERS                          ##  
#####  
  
structure      2HEAA_bulk.psf  
coordinates    2HEAA_bulk.pdb  
set temperature 298.2  
set outputname 2heaa_bulk_298_1.eq  
firsttimestep  0; # last step of previous run  
  
#####  
## SIMULATION PARAMETERS                          ##  
#####  
  
# Input  
paraTypeCharmm on  
parameters     forcefield.inp  
temperature     $temperature  
  
# Force-Field Parameters  
exclude        scaled1-4  
1-4scaling     1.0  
cutoff         12.0  
switching      on  
switchdist     10.0  
pairlistdist   14.0  
  
# Integrator Parameters  
timestep       1.0 ;# 1fs/step  
rigidBonds     all ;# needed for 2fs steps  
nonbondedFreq  1  
fullElectFrequency 2  
stepspercycle  10  
  
# Periodic Boundary conditions  
cellBasisVector1 37.4114 0. 0. ;# vector to the next image  
cellBasisVector2 0. 37.4114 0.  
cellBasisVector3 0. 0 37.4114  
cellOrigin       19.1307 18.7633 19.4749 ;# the *center* of the cell  
  
# Constant Temperature Control
```

```

langevin      on          ;# langevin dynamics
langevinDamping  5.        ;# damping coefficient of 1/ps
langevinTemp   $temperature ;# random noise at this level
langevinHydrogen no       ;# don't couple bath to hydrogens

wrapAll       on

# PME (for full-system periodic electrostatics)
PME           yes
PMEGridSpacing 1.0

# Output
outputName    $outputname

restartfreq   5000 ;#
dcdfreq      5000
xstFreq      5000
outputEnergies 2000
outputPressure 2000

#####
## EXTRA PARAMETERS                                ##
#####

langevinPiston on
langevinPistonTarget 1.01325 ;# pressure in bar -> 1 atm
langevinPistonPeriod 100.    ;# oscillation period around 100 fs
langevinPistonDecay 50.      ;# oscillation decay time of 50 fs
langevinPistonTemp $temperature ;# coupled to heat bath

#####
## EXECUTION SCRIPT                                ##
#####

# Minimization

minimize 1000

reinitvels $temperature
run 5000000 ;#

```

### G. Distribuições de Função Radial

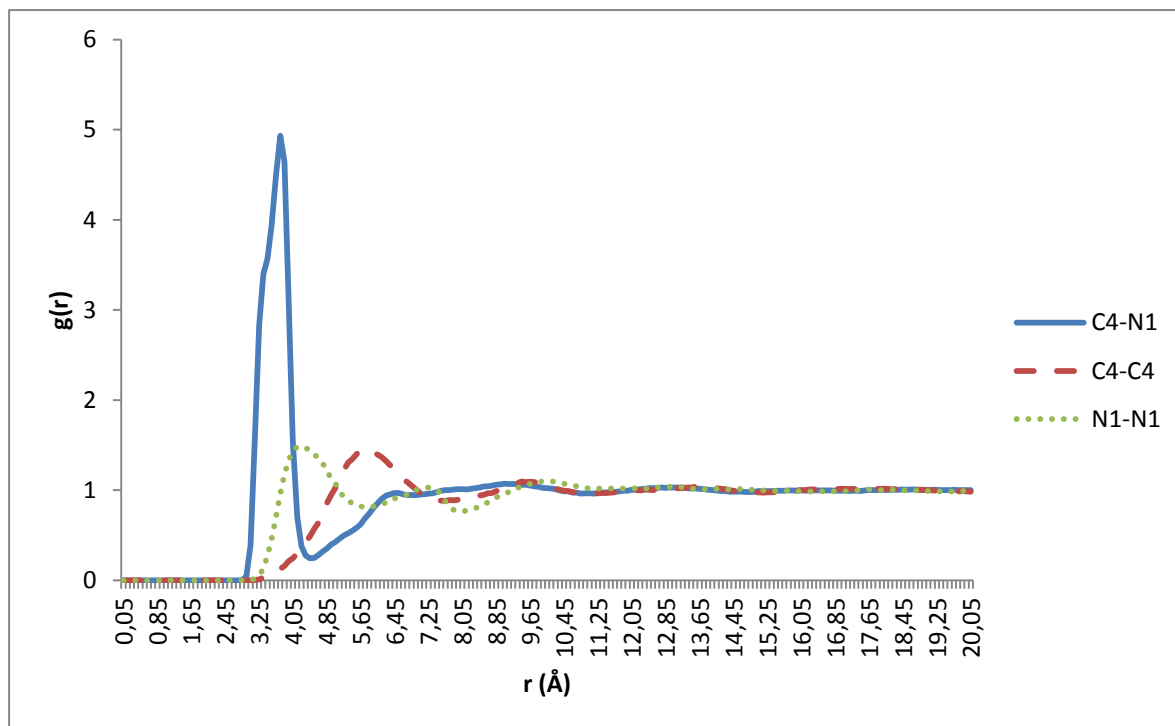


Figura G.13 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Pr] a 298K e 1 atm

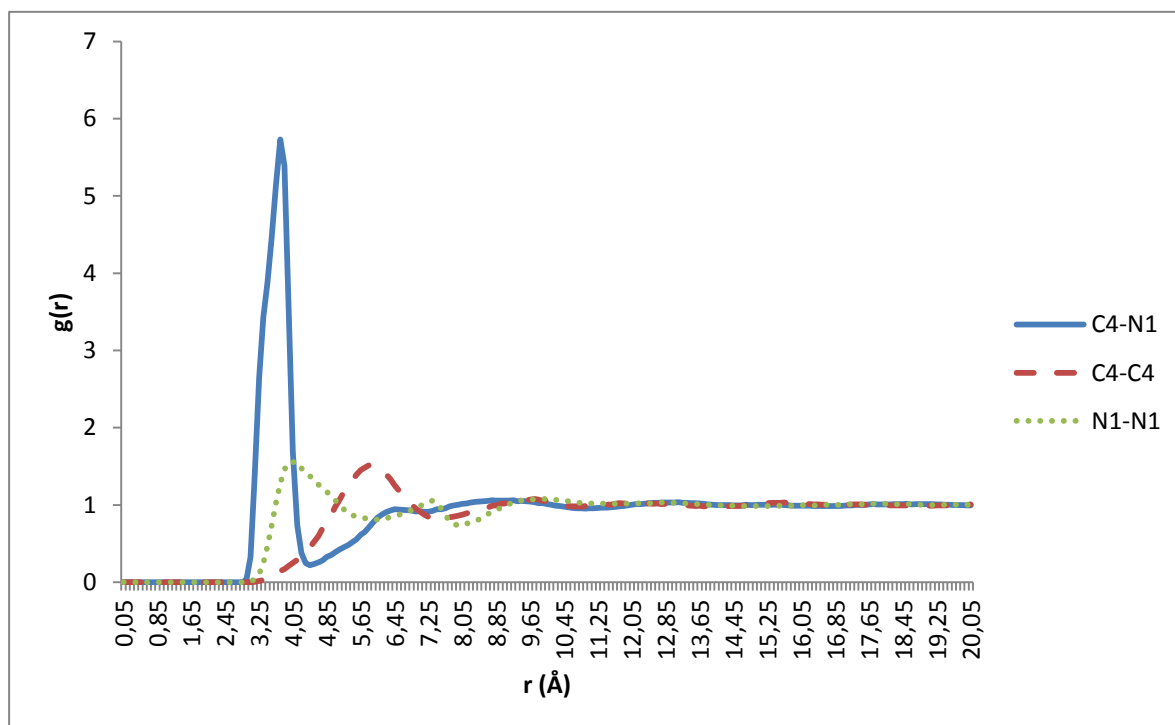


Figura G.14 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Bu] a 298K e 1 atm

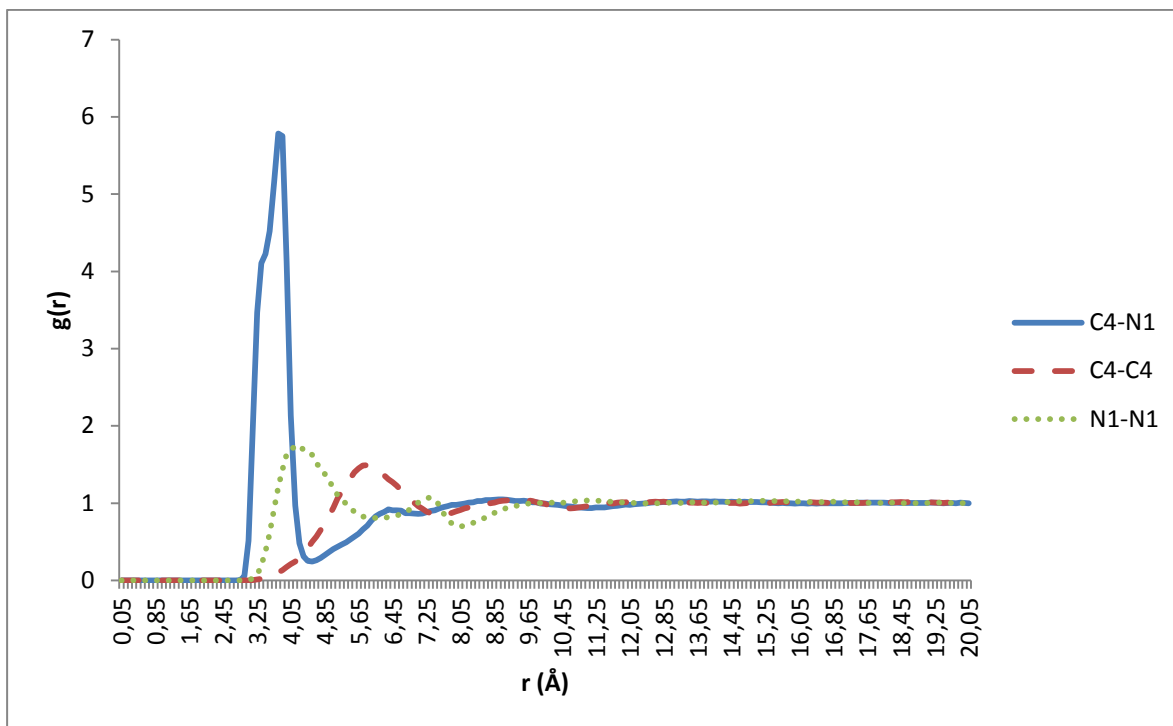


Figura G.15 Funções de Distribuição radial para o [2-HEA][Pe] a 298K e 1 atm

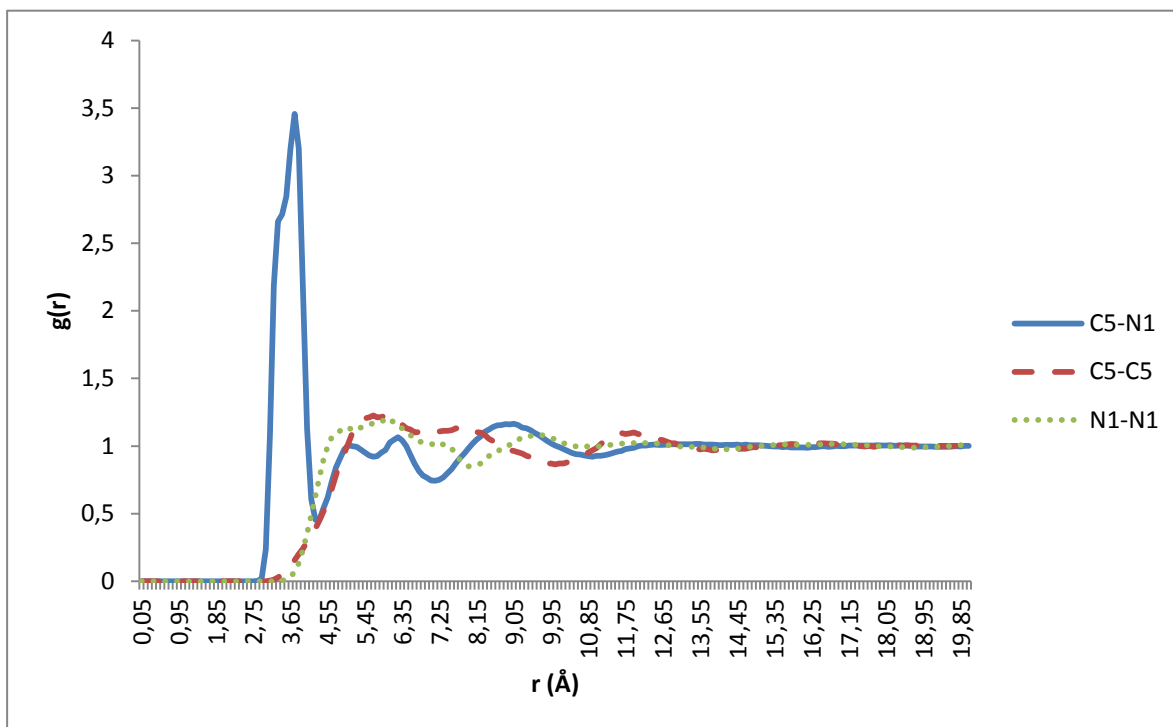


Figura G.16 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Ac] a 298K e 1 atm

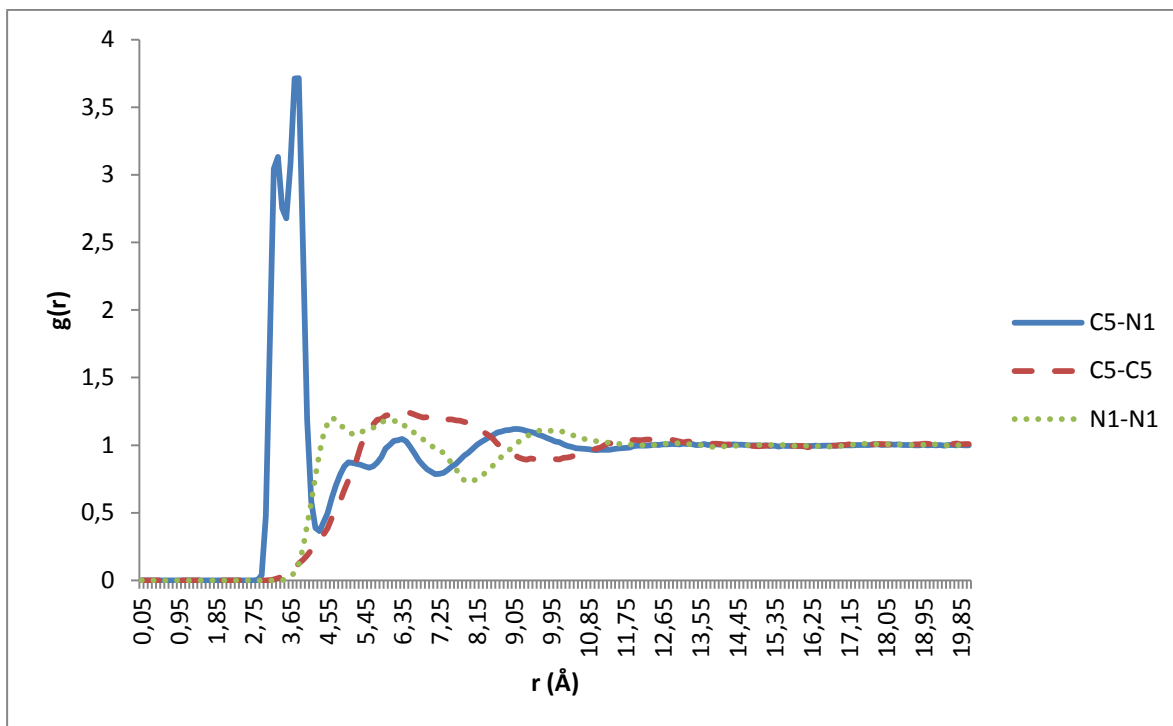


Figura G.17 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Pr] a 298K e 1 atm

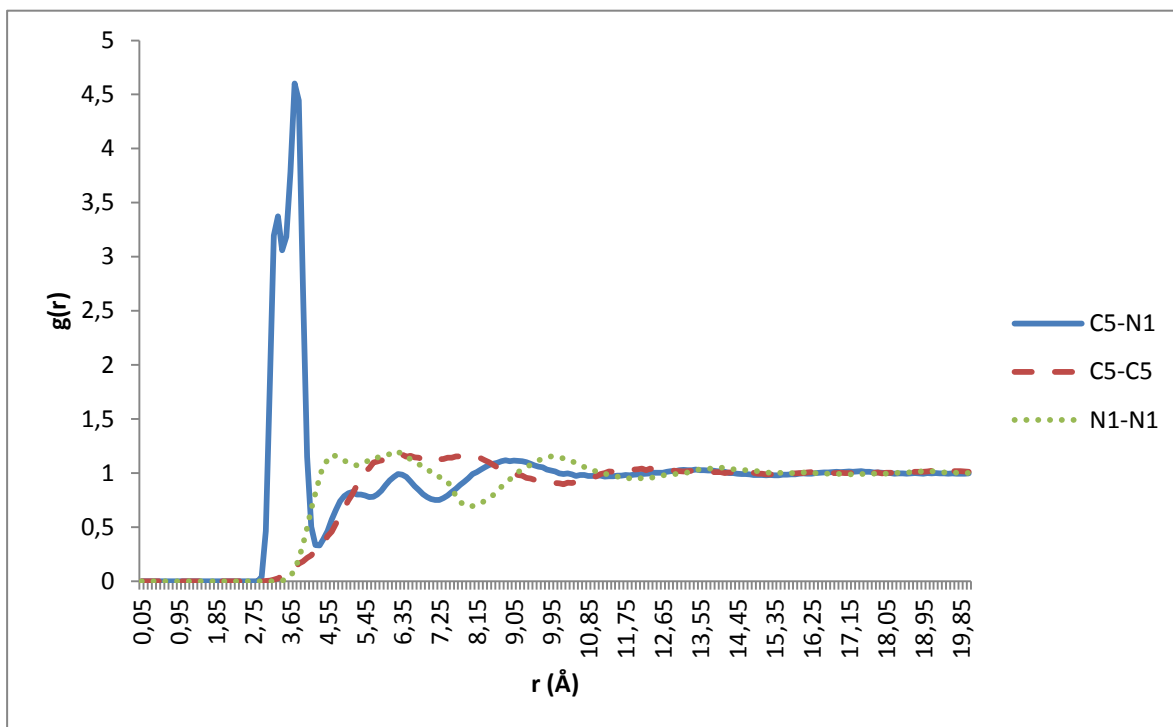


Figura G.18 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Bu] a 298K e 1 atm

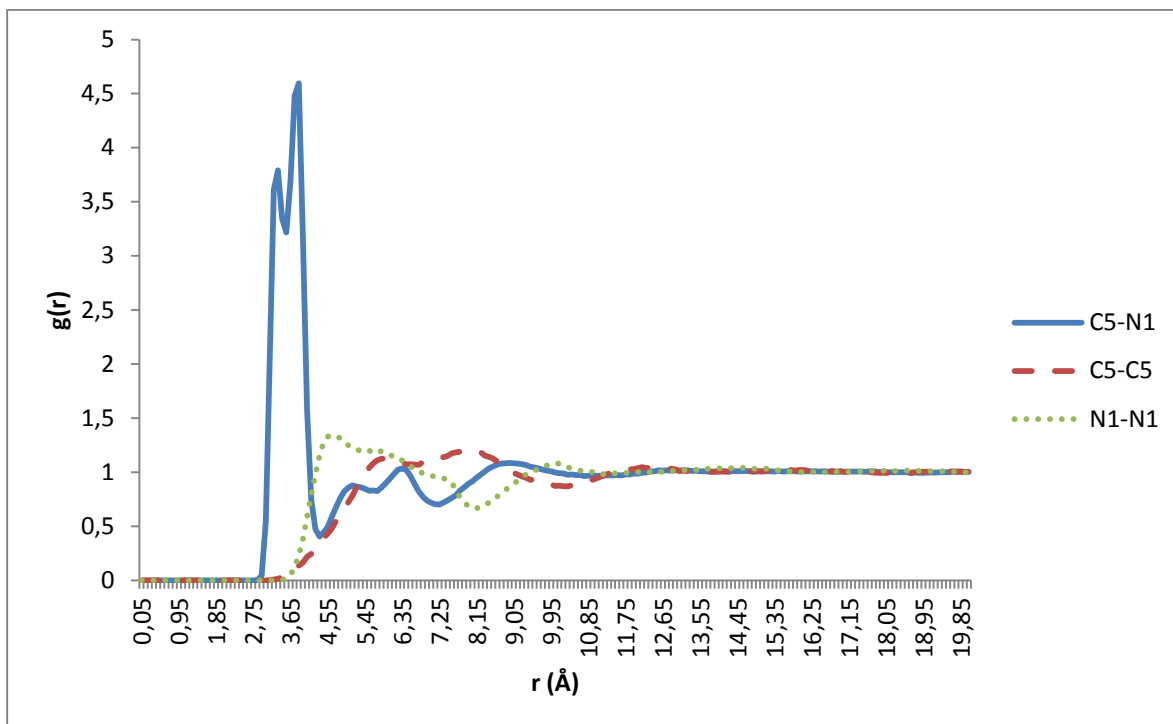


Figura G.19 Funções de Distribuição radial para o [m-2-HEA][Pe] a 298K e 1 atm

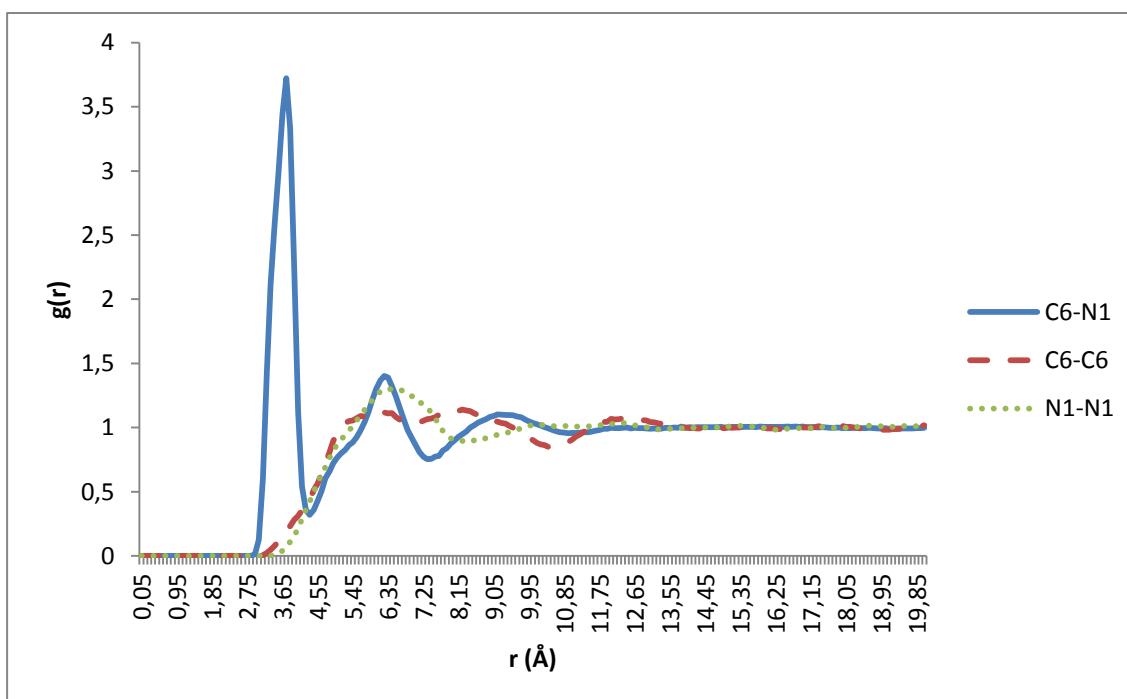


Figura G.20 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Ac] a 298K e 1 atm

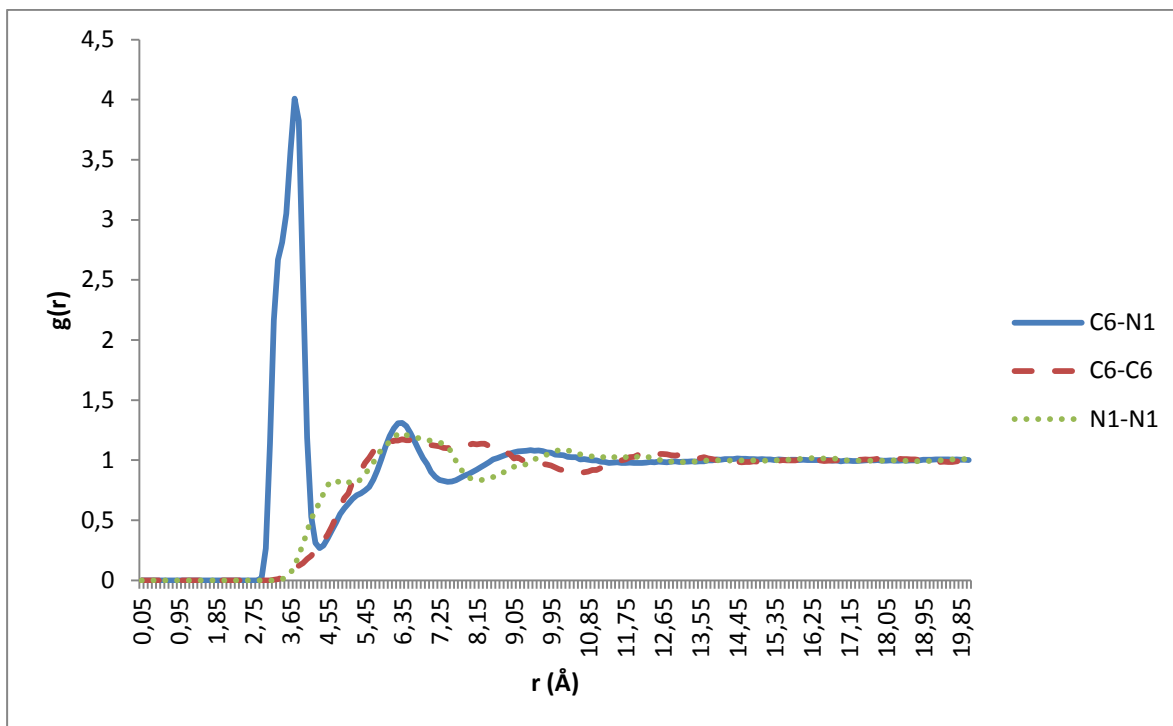


Figura G.21 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Pr] a 298K e 1 atm

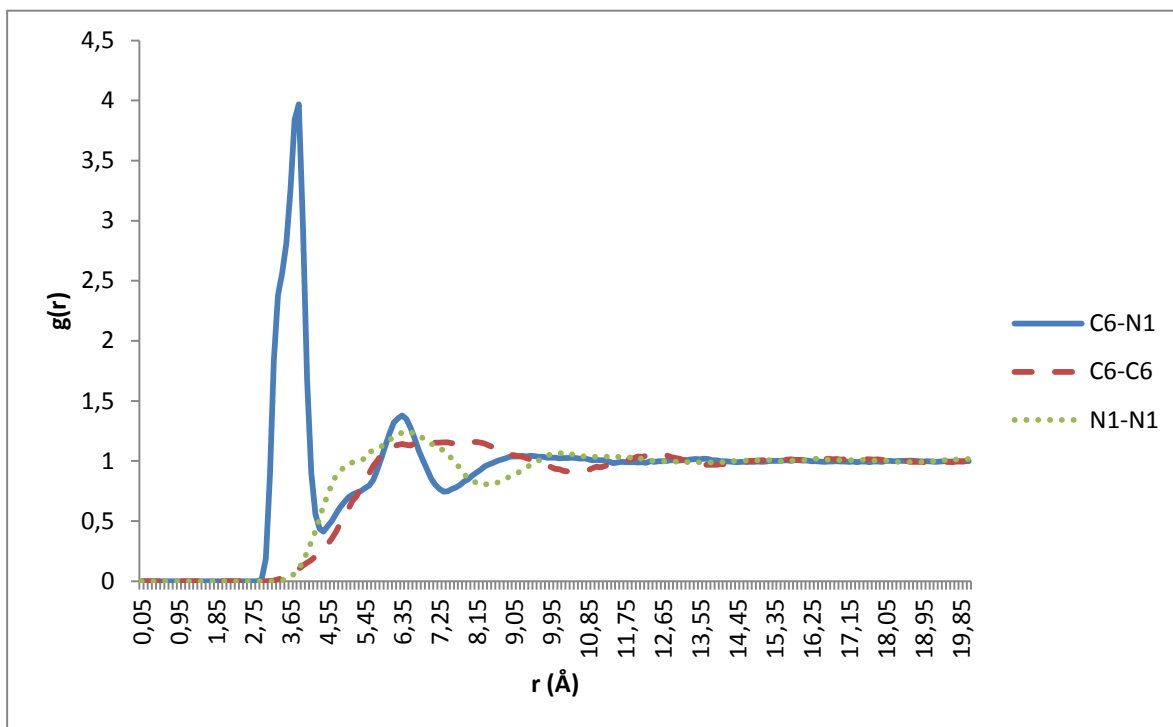


Figura G.22 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Bu] a 298K e 1 atm

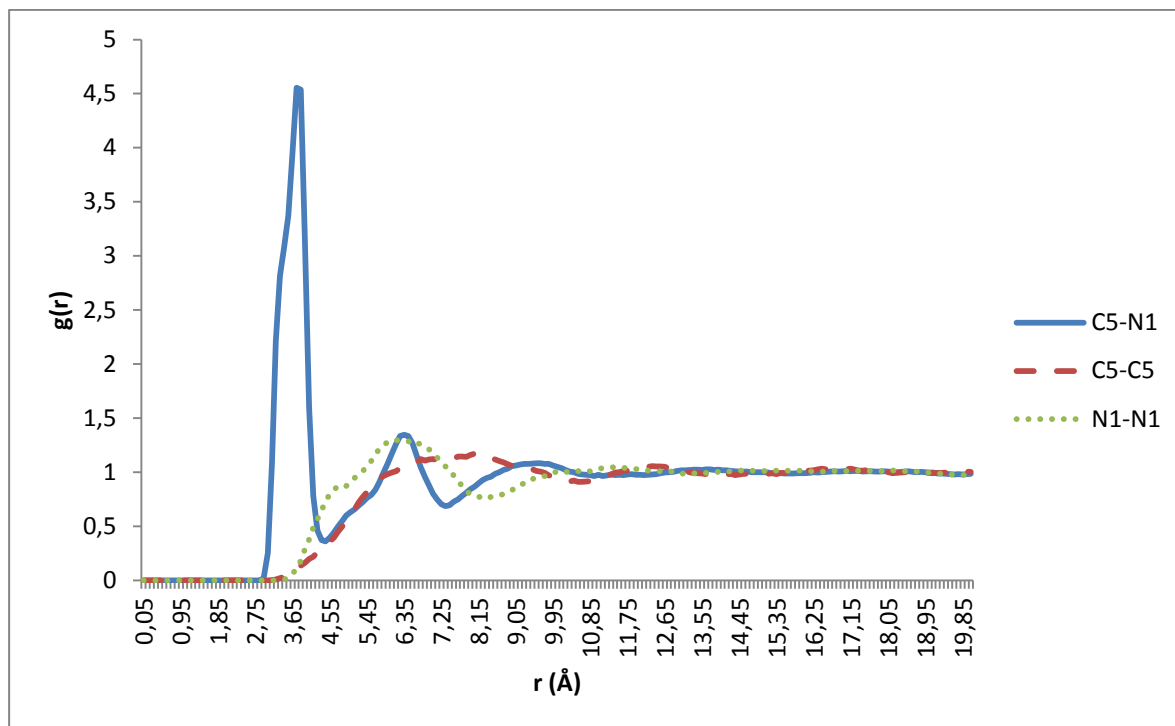


Figura G.23 Funções de Distribuição radial para o [BHEA][Pe] a 298K e 1 atm