

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG

TUANAN DA COSTA LOURENÇO

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS DE INTERESSE EM
TECNOLOGIA LIMPA**

Alfenas/MG

2015

TUANAN DA COSTA LOURENÇO

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS DE INTERESSE EM
TECNOLOGIA LIMPA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.
Orientador: Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa.
Coorientador: Prof. Dr. Nelson José Freitas da Silveria.

Alfenas/MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Lourenço, Tuanan da Costa.
Simulação computacional de líquidos de interesse em tecnologia
limpa / Tuanan da Costa Lourenço. -- Alfenas/MG, 2015.
96 f.

Orientador: Luciano Tavares da Costa.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Alfenas, 2015.
Bibliografia.

1. Dinâmica molecular. 2. Dióxido de carbono. 3. Líquidos iônicos.
4. Aquecimento global. I. Costa, Luciano Tavares da. II. Título.

CDD 541

Tuanan da Costa Lourenço

“Simulação Computacional de líquidos de interesse em tecnologia limpa”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físco-Química.

Aprovado em: 27 / 07 / 2015

Prof. Dr. Luciano Tavares da Costa
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Luciano Tavares da Costa

Dr. Alexandre Carvalho Bertoli
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Alexandre Carvalho Bertoli

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias
Instituição: USP

Assinatura: Luís Gustavo Dias

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pela confiança depositada e ajuda por todos estes anos de trabalho, não apenas o mestrado, mas desde o início dos meus estudos.

À minha namorada e amiga Lívia pelo apoio e suporte durante estes 2 anos de trabalho e estudo.

Ao meu orientador Luciano por confiar e apostar em mim muito mais do que eu mesmo, por todos estes 5 anos de trabalhos e por ser muito mais do que um orientador ou chefe, um verdadeiro amigo com qual eu sei que posso contar e confiar.

Ao meu coorientador Nelson, pelo suporte e orientação oferecidos durante o trabalho.

À Poliany pelas contribuições ao trabalho e pelos vários momentos de discussão sobre dinâmica molecular.

À Luana pela amizade e por ter sido tão prestativa e paciente para me explicar e auxiliar em todas as dúvidas dentro do programa de pós-graduação.

Aos meus amigos programadores Talysson e Vinícius pelas contribuições e ajuda envolvendo os algoritmos que tanto me dão dor de cabeça.

À Gabriela que me acompanhou em todo o mestrado, não apenas em relação ao desenvolvimento do trabalho, mas também junto nas disciplinas, dúvidas, receios. Obrigado por ser uma ótima companheira de trabalho e uma grande amiga.

Aos amigos do grupo de pesquisa MolMod-CS; Thiago, Bianca, Giane, Poliany, Gabriela pela presença em todos estes momentos do mestrado, amizade discussões sobre trabalho e também pelos momentos de descontração.

Aos amigos de Alfenas, Adenir, FG, Gabriel, Luana, Bianca, Vinícius, Talysson, Taylor, João Pedro e João Gabriel por terem tornado estes 2 anos muito mais divertidos.

Aos amigos e colegas de república João Gabriel e João Pedro pelos anos de convivência e conversas de madrugada.

Agradeço a Deus que tornou tudo isso possível e permitiu que eu conseguisse conquistar tudo aquilo que desejava.

À Nossa Senhora minha mãe, a quem eu sempre recorro nos momentos de angústia e aflição. Amém.

“Vida é locomoção se você não está se movendo não está vivendo, mas aí chega o tempo que você para de correr atrás das coisas e começa a correr atrás de algo, você precisa ir a frente, continue se movendo mesmo que o caminho não esteja claro, acredite que você achará seu caminho.”

- Nora Allen, The Flash vol 1 #1

RESUMO

Desde as antigas eras o planeta Terra tem passado por diversas variações de temperatura, sendo que estas mudanças estão intimamente ligadas a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. Porém, a partir da revolução industrial houve um aumento exponencial das emissões de gases de efeito estufa, gerando assim um aumento de temperatura acima do esperado. Diversos estudos têm sido realizados a fim de se desenvolver métodos para captura destes gases, um dos métodos mais utilizados atualmente são as soluções aquosas de monoetanolamina, contudo esta tecnologia apresenta algumas desvantagens como um alto impacto ambiental e um custo energético elevado, desta maneira novos métodos têm sido propostos. Os Líquidos Iônicos (LIs) têm sido considerados uma tecnologia promissora na captura de CO₂, sendo este um dos objetos de estudo deste trabalho. Foram investigados os efeitos do CO₂ sobre as propriedades de transporte do líquido iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida ([C₂mim][Tf₂N]) e o ambiente local de interação do CO₂ no LI. Foi observado uma fluidização no líquido iônico causado pela presença do gás entre as estruturas do cátion e do ânion, proporcionando um efeito de blindagem na interação cátion-ânion o que resultou na diminuição da interação e aumento da mobilidade das espécies no meio. A absorção do dióxido de carbono pela monoetanolamina (MEA) é feita através da reação do gás com o grupamento amina, e favorecer a exposição deste grupamento pode gerar uma melhor cinética de reação. Assim, estudou-se neste trabalho a diluição da monoetanolamina em acetonitrila (ACN) a fim de se observar a diminuição do número de ligações de hidrogênio e uma maior exposição do grupamento amina. Contudo foi observado que a diluição da monoetanolamina pode intensificar as interações intermoleculares e diminuir as distâncias das ligações de hidrogênio e conseqüentemente favorecer a geometria gauche da molécula. Recentes estudos mostram que uma maior população de MEA nesta geometria torna o sistema mais básico e conseqüentemente mais favorável a reação com o CO₂.

Palavras chave: Dinâmica Molecular. CO₂. Líquidos Iônicos. Aquecimento Global.

ABSTRACT

Since the ancient times the Earth has gone through several temperature changes, and these changes are closely linked to the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. However, since the industrial revolution there was an exponential increase in emissions of greenhouse gases, thereby generating a temperature rise higher than expected. Several studies have been conducted to develop methods to capture those gases. One of typical methods presently used are aqueous solutions of monoethanolamine, however this technology has some disadvantages as a high environmental impact and high energy cost, thus new methods have been proposed. Ionic liquids (ILs) have been considered a promising technology for capturing CO₂, which is one of the objects of study of this work. The effects of CO₂ on the transport properties of the ionic liquid 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluorsulfonyl) imide ([C₂mim] [Tf₂N]) and the local environment of interaction of CO₂ in LI was investigated. A fluidization was observed in the ionic liquid caused by the gas present between the cation and anion structures by providing a shielding effect on cation-anion interactions resulting in decreased interaction and increased mobility of species in the environment. The absorption of carbon dioxide by the monoethanolamine (MEA) is made through gas reaction with the amine grouping, and to facilitate exposure of this grouping can generate a better reaction kinetics. Thus, we studied in this work dilution of monoethanolamine in acetonitrile (ACN) in order to observe the decrease in the number of hydrogen bonds and increased exposure of the amine grouping. However, it was observed that dilution of monoethanolamine can enhance the intermolecular interactions and decrease the distances of the hydrogen bonds and therefore favor the gauche geometry of the molecule. Recent studies show that a larger population of MEA this geometry makes the basic system and consequently more favorable reaction with CO₂.

Keywords: Molecular Dynamics. CO₂. Ionic Liquid. Global Warming.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
DM	Dinâmica Molecular
[C ₂ mim]	cátion 1-Etil-3-Metil-Imidazólio
[C ₄ mim]	cátion 1-Butil-3-Metil-Imidazólio
[C ₆ mim]	cátion 1-Hexil-3-Metil-Imidazólio
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LI	Líquido Iônico
MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
SDF	<i>Spatial distribution function</i> (função de distribuição espacial)
pSDF	<i>pseudo Spatial distribution function</i> (pseudo função de distribuição espacial)
CDF	<i>Combinated distribution function</i> (função de distribuição combinada)
MSD	<i>Mean square displacement</i> (deslocamento médio quadrático)
g(r)	<i>Radial distribution function</i> (função de distribuição radial)
ADF	<i>Angular distribution function</i> (função de distribuição angular)
[BF ₄] ⁻	ânion tetrafluorborato
[PF ₆] ⁻	ânion hexafluorostato
[Tf ₂ N] ⁻	bis(trifluorsulfonil)imida
LEM	Laboratório de Espectroscopia Molecular.
NpT	<i>ensemble</i> onde número de partículas, pressão e temperatura são constantes.
NVT	<i>ensemble</i> onde número de partículas, volume e energia são constantes.
D	coeficiente de difusão

CCS	<i>Carbon Capture and Sequestration</i>
α e ρ	partículas do sistema (podendo ser átomos ou íons).
ρ	densidade das partículas.
q_i	carga efetiva da partícula
θ_{ijk}	ângulo de deformação angular entre três átomos ligados consecutivamente
φ_{jkl}	ângulo diedro.
π	constante pi (3,141592).
δ	deslocamento de fase.
ϵ_0	constante de permissividade eletrostática.
ϵ	parâmetro de energia correspondente ao poço de energia potencial para a distância de equilíbrio (<i>req</i>).
σ_{ij}	parâmetro relativo à distância mínima de interação entre partículas.
σ	condutividade.
τ_T	parâmetro de acoplamento na equação do <i>Termostato de Berendsen</i> .
T_P	parâmetro de acoplamento na equação do <i>Barostato de Berendsen</i> .
r	coordenada de posição.
p	coordenada de velocidade.
<i>r</i>	módulo da distância.
R_c	raio de corte.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de CO ₂ e temperatura mundial nos últimos 300 mil anos.....	14
Figura 2 - Potencial de estiramento de ligação.....	23
Figura 3 - Potencial de deformação angular.....	24
Figura 4 - Potencial de Lennard-Jones para interação entre duas partículas.....	25
Figura 5 - Representação de um sistema com condições periódicas de contorno e raio de corte Rc aplicando a técnica da convenção de imagem mínima.	28
Figura 6 - Representação gráfica de uma função de distribuição radial.....	29
Figura 7 - Esquema de uma ligação de hidrogênio em uma simulação por dinâmica molecular.	33
Figura 8 - Etapas de uma simulação por dinâmica molecular (DM).....	36
Figura 9 - Representação esquemática da molécula de CO ₂ para cálculo do momento de inércia.	37
Figura 10 - Topologia construída para a molécula de CO ₂	38
Figura 11 - Modelo para a molécula de monoetanolamina (MEA) utilizada nas simulações..	40
Figura 12 - G(r) para as ligações de hidrogênio da molécula de monoetanolamina.	41
Figura 13 - Modelo para a molécula de Acetonitrila (ACN).....	42
Figura 14 - Modelos com átomos numerados.	43
Figura 15 - Flutuação da energia para o sistema MEA à 313 K.....	44
Figura 16 - Energia potencial para duas simulações da fração 1,0 à 298,15 K.....	45
Figura 17 - Densidades teóricas e experimentais.	45
Figura 18 - Curva de variação da frequência do modo vas(NH ₂) com a diluição (V/V) em acetonitrila (ACN) obtida através de medidas de infravermelho.	48
Figura 19 - Função de distribuição radial para o sistema Monoetanolamina a 298,15 K. G(r) obtida entre MEA-MEA para centro de massa.....	49
Figura 20 - Potencial eletrostático calculado para a monoetanolamina.	50
Figura 21 - G(r) para as ligações de hidrogênio MEA-MEA, (b) g(r) para as ligações de hidrogrênio intermoleculares MEA-MEA.....	50
Figura 22 - Função de distribuição radial de centro de massa para MEA-ACN na fração de 0,5 molar à 298K.	52
Figura 23 - Função de distribuição radial parcial para os átomos O(MEA) – N1(ACN) e N(MEA) – N1(ACN).....	53

Figura 24 - Função de distribuição combinada $g(r)$ X ADF para N(ACN)-N(MEA) com o vetor C—N – N na fração de 0,5 molar na fração molar de 0,5.....	54
Figura 25 - Funções de distribuição radial parcial para as ligações de hidrogênio da molécula de MEA, O \cdots HO, O \cdots HN, N \cdots HO e N \cdots HN para a mistura MEA/ACN nas frações molares 0,2, 0,4, 0,5, 0,8, 1,0.....	55
Figura 26 - Distribuição angular do diedro N C C O para MEA em todas as frações molares à 298,15 K.	56
Figura 27 - Scan do diedro N C C O para MEA através de cálculos de Hartree-Fock.	56
Figura 28 - Função de distribuição radial do centro de massa para a interação MEA-MEA...	57
Figura 29 - (a) $G(r)$ pelo centro de massa para MEA-ACN em todas as frações à 298 K. (b) Número de coordenação (NC) para MEA-ACN. (c) NC para ACN-MEA.....	58
Figura 30 - Função de distribuição radial pelo centro de massa para a interação ACN-ACN.	59
Figura 31 - Pseudo função de distribuição espacial para a interação O \cdots HO.	59
Figura 32 - Pseudo função de distribuição espacial para a interação HO - - N(ACN).....	60
Figura 33 - (CDF) para as misturas MEA/ACN para a $g(r)$ da interação intermolecular O \cdots HO e a ADF para O \cdots HO—O nas frações molares de 0,2(a) e 1,0(b).	61
Figura 34 - ΔH_{vap} para as frações molares de MEA/ACN à 298,15 K.....	62
Figura 35 - Coeficientes de difusão para monoetanolamina e acetonitrila nas misturas MEA/ACN.....	63
Figura 36 - Distribuição da distância (A) e ângulo (B) entre as ligações de hidrogênio entre as moléculas de MEA.	65
Figura 37 - Número de ligações de hidrogênio MEA - MEA, em cada fração molar.....	66
Figura 38 - (CDF) combinando ADF e $g(r)$ para HR-OS-SO e HR-SO, respectivamente.	67
Figura 39 - (CDF), combinando as ADF e $g(r)$ para HR – OO - CO e HR-OO, (b) e OS – OO – CO e OS – CO.	70
Figura 40 - Função de distribuição combinada (CDF), com as funções de distribuição angular (ADF) e radial (RDF) para a geometria linear do CO ₂ e OS-OO(a) e FC-OO(b) na fração de 0,135 à 313 K.....	72
Figura 41 - Pseudo função de distribuição espacial de [C ₂ mim] em torno de CO ₂ pelo centro de massa (A) e [Tf ₂ N] em torno do CO ₂ ,.....	73
Figura 42 - Deslocamento médio quadrático (MSD) para cátion e ânion no sistema [C ₂ mim][Tf ₂ N] puro e no sistema [C ₂ mim][Tf ₂ N]/CO ₂ à temperatura de 313 K.	74

Figura 43 - Função de distribuição radial para cátion-ânion(a) e número de coordenação para cátion-ânion(b) em todas as frações à 313 K.....	76
Figura 44 - Coeficiente de difusão calculados para cátion, ânion e CO ₂ para temperatura de 313 K comparados com a literatura. (TOKUDA et al., 2006a).....	76
Figura 45 - Coeficientes de difusão para CO ₂ em nossas simulações por DM (círculos vermelhos) e coeficientes obtidos pelo método de gravimetria com 500 mg de líquido iônico (círculos pretos) e 50 mg de LI (círculos cinzas).....	78
Figura 46 - (a) Tempos de relaxação para [C2mim] ⁺ para as misturas e LI puro à 313 K. (b) Vetores usados para o cálculo do tempo de relaxação do cátion.....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DENSIDADES TEÓRICAS E EXPERIMENTAIS PARA OXIGÊNIO E NITROGÊNIO OBTIDAS POR (YANG ET AL., 2000) E DENSIDADES OBTIDAS ATRAVÉS DO MODELO UTILIZADO.	39
TABELA 2 - DENSIDADES CALCULADAS PARA A MEA A PARTIR DE SIMULAÇÕES DM USANDO OS PARÂMETROS DO POTENCIAL OPLS (C)(CALEMAN ET AL., 2011), E DADOS TEÓRICOS (A E B) E EXPERIMENTAIS (D,E).	40
TABELA 3 - RESULTADOS DE DENSIDADES CALCULADAS PARA A ACETONITRILA A PARTIR DE SIMULAÇÕES DM, COMPARADOS COM DADOS DA LITERATURA OBTIDOS POR SIMULAÇÃO E POR MEDIDAS EXPERIMENTAIS.	42
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS SIMULADOS PARA O ESTUDO DA DILUIÇÃO DA MONOETANOLAMINA.	44
TABELA 5 - CONSTITUIÇÃO DAS CAIXAS SIMULADAS PARA O ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE CO ₂ EM 1-ETIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO BIS(TRIFLUORSULFONIL)IMIDA.	46
TABELA 6 - ENERGIA INTERMOLECULAR E ΔH_{VAP} PARA TODAS AS FRAÇÕES MOLARES.	62
TABELA 7 - VISCOSIDADES EXPERIMENTAIS E COEFICIENTES DE DIFUSÃO MÉDIOS.	64
TABELA 8 - CONSTANTES DE FORMAÇÃO, QUEBRA, TEMPOS DE VIDA E NÚMERO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO POR MOLÉCULA.	65
TABELA 9 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO CALCULADO PELA RELAÇÃO DE EINSTEIN À 313 K.	77
TABELA 10 - CONDUTIVIDADE IÔNICA OBTIDA PELAS RELAÇÕES DE EINSTEIN-HELFFAND ($\Sigma E-H$) E PARA TODAS AS MISTURAS À 313 K.	79
TABELA 11 - CONDUTIVIDADES IÔNICAS OBTIDAS POR NERNST-EINSTEIN, TEMPOS DE VIDA IP E IC E NÚMEROS DE TRANSFERÊNCIA IÔNICO PARA [C ₂ MIM] ⁺ E [TF ₂ N] ⁻ À 313 K.	80
TABELA 12 - TEMPO DE RELAXAÇÃO PARA OS VETORES X, Y E Z NO [C ₂ MIM] ⁺ .	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	CAPTURA DE CO ₂	15
1.2	LÍQUIDOS IÔNICOS.....	17
1.3	SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS IÔNICOS.....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	DINÂMICA MOLECULAR.....	21
2.1.2.1	Estiramento de ligação.....	22
2.1.2.2	Deformação angular.....	23
2.1.2.3	Torção de ângulo diedro.....	24
2.1.3	Potencial Intermolecular.....	24
2.1.3.1	Potencial de Lennard-Jones.....	25
2.1.3.2	Interação de Coulomb.....	26
2.1.4	Algoritmos de Integração.....	26
2.1.5	Controle de Temperatura e Pressão.....	26
2.1.6	Condição Periódica de Controle.....	27
2.2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	28
2.3	PROPRIEDADES DINÂMICAS.....	30
3	OBJETIVOS.....	34
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
4	METODOLOGIA.....	35
4.1	MODELOS E DETALHES DA SIMULAÇÃO.....	35
4.1.1	Gases.....	36
4.1.2	Monoetanolamina.....	39
4.1.3	Acetonitrila.....	42
4.1.4	1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida [C₂mim][Tf₂N].....	42
4.1.5	Metodologia Simulação Monoetanolamina/Acetonitrila.....	43
4.1.6	Metodologia Simulação [C₂mim][Tf₂N]/CO₂.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	MONOETANOLAMINA E ACETONITRILA.....	47
5.1.1	Estrutura.....	48
5.1.2	Propriedades de Transporte.....	63
5.1.3	Análise das ligações de hidrogênio.....	64
5.2	ESTRUTURA DO AMBIENTE LOCAL DA MISTURA 1-ETIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO BIS(TRIFLUORSULFONIL)IMIDA/CO ₂	66

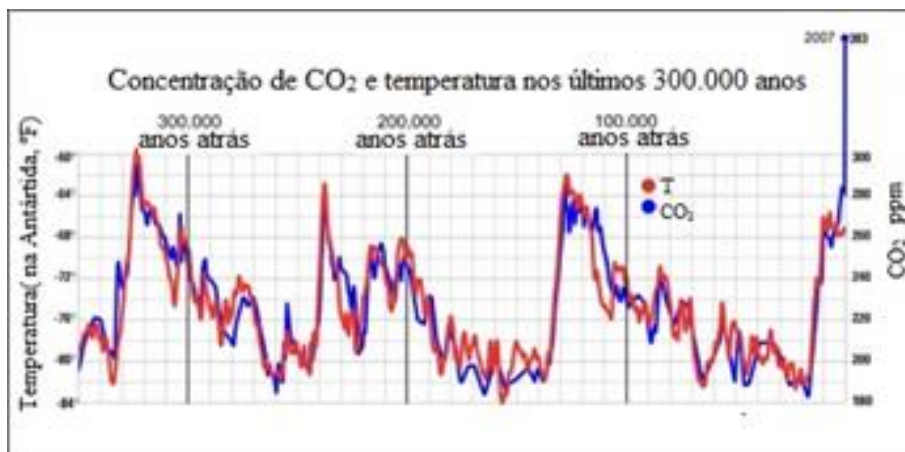
5.2.1	AMBIENTE LOCAL DAS INTERAÇÕES CO ₂ -CÁTION, CO ₂ -ÂNION E CÁTION-ÂNION.....	67
5.2.2	EFEITO DO CO ₂ NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DO LÍQUIDO IÔNICO 1-ETIL-3-METIL- IMIDAZÓLIO BIS(TRIFLUORSULFONIL)IMIDA	73
6	CONCLUSÃO	83
7	PRÓXIMAS ETAPAS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS	85
	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Desde eras antigas a Terra tem passado por mudanças climáticas. Essas mudanças consistem em ciclos naturais de aquecimento e resfriamento da temperatura do planeta. As variações de temperaturas estão intimamente ligadas às concentrações de CO₂ na atmosfera. Shakun et al., mostram que esta conexão vai além do efeito estufa já conhecido, existe ainda a correlação entre solubilidade do gás e temperatura. Com o aumento da temperatura há uma diminuição da solubilidade de CO₂ nos rios e mares, criando assim uma fuga do gás para a atmosfera (SHAKUN et al., 2012). Portanto, quanto maior a temperatura do ambiente maior será a concentração do gás na atmosfera e vice-versa.

Desde o século XIX, a produção antropogênica de gases de efeito estufa têm aumentado exponencialmente, como podemos ver na Figura 1 gerando uma concentração de CO₂ muito elevada na atmosfera que têm refletido em temperaturas acima das esperadas.

Figura 1 - Concentração de CO₂ e temperatura mundial nos últimos 300 mil anos.



Fonte: Adaptado de (SHAKUN et al., 2012)

De acordo com o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) nos últimos 20 foram emitidos 200 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera e é esperado que este número continue aumentando cada vez mais devido ao grande uso dos combustíveis fósseis. Sendo que 61% das emissões de dióxido de carbono na atmosfera são devido à produção de energia elétrica (cerca de 85% da energia mundial é produzida por termoelétricas) (HESTER, HARRISON, 2010) (RAMDIN, LOOS, VLUGT, 2012).

Recentes dados da *U.S Energy Information Administration* (EIA) a demanda de energia elétrica mundial irá aumentar cerca de 56% até 2040 desta maneira é esperado que as emissões de CO₂ aumentam além dos 60% observados nos últimos 25 anos.

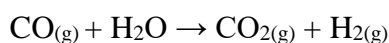
Sendo assim podemos concluir que o aumento da temperatura do planeta está fortemente associado com a concentração de CO₂ na atmosfera. Alguns autores afirmam que há uma necessidade de novas políticas e tecnologias para diminuir a emissão deste gás na atmosfera. Este é um dos grandes desafios da humanidade atualmente, como diminuir a emissão de CO₂ sem diminuir a produção de energia elétrica ou o número de processos industriais utilizados atualmente? (EHERLIC, EHERLIC, 2013) (LI et al., 2011) (SCOTT et al., 2012)

Algumas alternativas seriam o desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia elétrica juntamente com a melhoria das tecnologias já existentes (hidroelétrica, eólica e solar) ou ainda o desenvolvimento de novos combustíveis fósseis. Neste trabalho abordaremos uma alternativa para diminuição das emissões de dióxido de carbono que não resulte na diminuição da produção de CO₂, a captura do gás através de métodos de pós combustão utilizando monoetanolamina e/ou líquidos iônicos. Abaixo há uma descrição detalhada dos métodos já existente para a captura de CO₂.

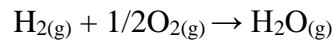
1.1 CAPTURA DE CO₂

O *Carbon Capture and Sequestration* (CCS) tem sido considerado como uma das principais abordagens para o controle das emissões de CO₂ (DASH et al., 2011). Esta abordagem consiste na captura, transporte e armazenamento, de dióxido de carbono proveniente de diferentes tipos de indústrias e da geração de energia. Uma das vantagens do CCS é que ele não implica na diminuição do uso de combustíveis fósseis, nem na limitação dos processos industriais já existentes.

A captura do gás pode ser feita de três maneiras diferentes, pré-combustão, oxicomustão e pós combustão. Na pré-combustão o combustível é convertido em um fluxo de gases através de algumas reações. Inicialmente é injetado O₂ para formação de CO e em seguida é gerado gás hidrogênio através da seguinte reação:



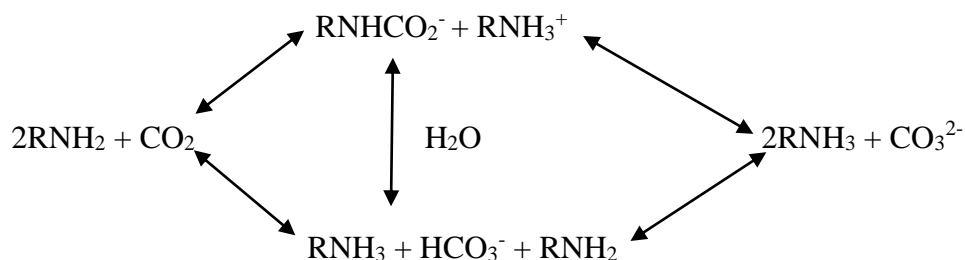
Após a separação do CO₂ o gás hidrogênio é então usado para geração de energia através da combustão, levando a produção de vapor de água:



No método de oxidação o combustível é queimado na presença de O₂ altamente puro (95%), obtido por destilação do ar. Após a combustão com O₂ é gerado um fluxo de gás constituído de vapor de água e CO₂ (80%). A água é então removida por resfriamento, porém temos como desvantagem deste método o elevado custo do O₂ altamente puro.

Por fim, tem-se o método de pós-combustão, este método é o mais usado atualmente, pois pode ser facilmente implantado em diferentes tipos de indústrias. O método consiste na absorção química do dióxido de carbono por um solvente através do fluxo de gás gerado após a combustão (KARADAS; ATILHAN; APARICIO, 2010). A monoetanolamina (MEA) é utilizada nos processos de pós-combustão desde a década de 30, sendo que a reação de absorção entre MEA e CO₂ ocorre através de um intermediário (zwiterion) com fraca interação, o que torna possível a remoção do gás e a recuperação do solvente através da elevação da temperatura.

O uso da monoetanolamina apresenta algumas vantagens como alta reatividade com o CO₂, o que torna possível seu uso, pois a composição de dióxido de carbono no fluxo de gás é geralmente inferior a 15%, é um solvente relativamente barato e uma das tecnologias mais maduras existentes no mercado. Porém apresenta algumas desvantagens como alta toxicidade, elevada corrosividade (KITEEL et al., 2009), alta volatilidade gerando gases de grande impacto ambiental (GHOBADI; TAGHIKHANI; ELLIOTT, 2011), além da baixa seletividade frente a gases ácidos, e baixa transferência de massa e elevada viscosidade. Porém estes últimos podem ser minimizados utilizando soluções aquosas de monoetanolamina (30% MEA)(ABU-ZAHRA et al., 2007) o que reduz a viscosidade, tornando possível assim o uso em plantas industriais e aumentando a transferência de massa devido a formação de sais solúveis em água. A absorção de CO₂ por soluções aquosas de MEA se dá através das seguintes reações (GRAY et al., 2005):



Devido a presença da água, a temperatura necessária para a remoção do CO₂ e recuperação da MEA torna-se mais elevada (por volta de 120 °C), o que aumenta consideravelmente o custo do processo, devido a energia necessária e a perda de solvente por evaporação. Fica evidente então a necessidade de novos solventes para a remoção do CO₂. Uma alternativa é o uso de misturas de aminas (primárias, secundárias e terciárias), Idem et al., mostra que para soluções de monoetanolamina/metil-dietanolamina ocorre uma diminuição substancial na energia necessária para separação do solvente (IDEM et al., 2006). Sun et al., demonstra que através de soluções de MEA com partículas de TiO₂ pode-se ter um aumento na capacidade de absorção de CO₂ e uma diminuição da temperatura de dessorção em até 40°C, diminuindo assim o custo envolvido e aumentando a eficiência do processo (SUN; FAN; ARGYLE, 2011). Han et al., estudaram soluções de MEA livre de água para absorção de CO₂, observando uma temperatura de dessorção menor quando comparam as soluções 30% MEA, uma reação mais favorável termodinamicamente e cineticamente (HAN et al., 2013). As moléculas do líquido se afastaram para receberem o gás, porém após a reação com o CO₂ houve a formação de íons, gerando assim uma compressão da estrutura do líquido causada pela alta energia Coulombiana.

Perante a este fato, aumentou-se a viscosidade do sistema, diminuindo a difusão de gás e conseqüentemente a absorção do CO₂, sendo que é uma estratégia utilizada para a substituição da água por outros solventes como TEG (TAN et al., 2011), AEEA(KIM; SVENDSEN, 2007), piperazina (DASH et al., 2011) entre outros solventes orgânicos para otimizar o processo de absorção de CO₂. É encontrado na literatura o uso de aminas funcionais para captura de gases ácidos como o SO₂ (HONG et al., 2014). Uma outra alternativa é o uso de Líquidos Iônicos, WAPPEL et al., mostram que através de uma solução de 60% de LI em água pode-se conseguir um custo energético, capacidade de absorção e viscosidade próximos aos encontrados para 30% MEA porém com um impacto ambiental bem menor (WAPPEL et al., 2010). O uso de LI para captura de CO₂ será abordado com maior profundidade nos próximos tópicos.

1.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Atualmente podemos encontrar líquidos iônicos em diferentes campos e aplicações, como solventes em reações orgânicas, reações catalíticas, síntese de nano materiais, uso em baterias e mais uma gama de aplicações (ROGERS; SEDDON, 2003). Porém para definirmos

um histórico para os Líquidos Iônicos, (LI) devemos primeiro definir o termo líquido iônico e suas diferenças quando comparados a outros materiais.

Podemos definir um líquido iônico como um sal fundido a temperatura ambiente (do inglês, *Room Temperature Molten Salts*), pois possuem em sua maioria ponto de fusão inferior a 100°C. LIs são uma classe específica de sais fundidos, tendo algumas diferenças quando comparado aos sais fundidos convencionais. Basicamente todas as diferenças entre os sais fundidos e os líquidos iônicos podem ser explicadas devido às estruturas e interações das espécies. Nos sais fundidos encontramos uma energia de rede alta devida às fortes interações causadas pelas cargas existentes e distâncias das estruturas, já nos LIs devido ao elevado tamanho e a falta de simetria das espécies, encontramos uma separação maior entre as estruturas criando assim uma dificuldade de empacotamento o que resulta em uma baixa energia de rede e conseqüentemente um ponto de fusão menor. Em respeito às interações entre as espécies, nos líquidos iônicos encontramos diversas ligações de hidrogênio entre cátion e ânion enquanto que nos sais fundidos a maioria das interações são iônicas.

Sendo assim, podemos definir como primeiros líquidos iônicos os sais de heptocloroaluminados encontrados na metade do século de XIX (FREEMANTLE, 2010). Em 1914 foi sintetizado o líquido iônico nitrato de etilamônio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, porém não ocorreram mais avanços até a segunda metade do século XX. Hurley e Wier deram um novo avanço à química dos líquidos iônicos com a síntese dos sais cloroaluminados (Al_xCl_x) em 1948, e em 1951 a síntese e estudo das propriedades dos sais de alquilpiridinocloroluminatos (HURLEY; WIER, 1951). Wilkes e Hussey sintetizaram em 1982 os primeiros líquidos iônicos utilizando os cátions dialquilimidazólio e 3-Etil-1-metilimidazólio, sendo este último um dos cátions mais estudados até hoje. Porém foi no ano de 1992 que Wilkes e Zaworotko sintetizaram líquidos iônicos utilizando o cátion 3-Etil-1-metilimidazólio $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ e os ânions tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$ e hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$, sendo estes os primeiros estáveis ao ar e água, desde então diversos estudos envolvendo aplicações de líquidos iônicos em diferentes campos têm sido realizados.

Tais aplicações são possíveis devido as propriedades particulares dos LIs, dentre estas propriedades podemos destacar ampla estabilidade eletroquímica, alta condutividade, o que torna os líquidos iônicos grandes candidatos em aplicações eletroquímicas (COSTA; RIBEIRO, 2007a), baixa pressão de vapor, relativa toxicidade e baixa flamabilidade, que em conjunto com a grande solvatação de compostos orgânicos e inorgânicos tornam os líquidos iônicos como substitutos “verdes” para os tradicionais solventes orgânicos (FENG et al., 2010). Cada vez mais os LIs têm sido considerados substâncias ecologicamente favoráveis, sejam por seu menor

risco ambiental envolvido, ou ainda devido a suas possíveis aplicações em tecnologias “limpas”.

As propriedades de um líquido iônico estão intimamente ligadas com sua estrutura química, sendo assim, se alterarmos sua estrutura poderemos alterar também suas propriedades físico-químicas. Desta maneira podemos considerar os LIs como solventes “*modeláveis*”, pois é possível desenvolver um LI para uma aplicação específica. Os líquidos iônicos podem ser divididos em três gerações baseando-se em suas estruturas e propriedades.

Os líquidos iônicos constituídos por um cátion orgânico volumoso e um ânion inorgânico são considerados de primeira geração, suas propriedades de interesse geralmente são condutividade, janela eletroquímica e viscosidade. A segunda geração compreende LIs com novas propriedades físico-químicas modeladas através da substituição do ânion inorgânico por um novo ânion orgânico funcional (WELTON, 1999). Por fim temos a terceira geração, estes líquidos iônicos possuem em sua estrutura cátions e ânions com baixa toxicidade e bioativos, tornando assim possíveis as aplicações nas áreas medicinal e farmacêutica (BICA et al., 2012) e (COJOCARU et al., 2013). Desta maneira podemos concluir que o estudo das propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos juntamente com o estudo da sua estrutura, são de extrema importância para o desenvolvimento de novos LIs específicos para determinadas aplicações. Uma ferramenta que vem auxiliando os pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais ou na predição de propriedades específicas é a simulação e modelagem computacional. Através de técnicas computacionais podemos estudar as substâncias a níveis atômicos, correlacionando assim microscópico e macroscópico.

1.3 SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Nos últimos anos muito tem sido pesquisado sobre a solubilidade de gases em líquidos iônicos, Anderson et al., mediram a solubilidade de vários gases em LI encontrando solubilidades maiores do que as de qualquer líquido molecular (ANDERSON; DIXON; BRENNECKE, 2007). Muitos estudos têm sido realizados a fim de encontrar correlações entre estrutura dos LIs e a solubilidade dos gases, a fim de entender o processo e desenvolver líquidos específicos a esta aplicação. Lee et al., evidenciaram em seus estudos uma maior importância do ânion no efeito de solubilidade do que o cátion, já Bhargava et al., mostraram que a interação entre CO₂ e o ânion é uma interação do tipo ácido-base de Lewis, sendo que o CO₂ possui uma

maior afinidade por ânions fluorinados (LEE et al., 2010), (BHARGAVA; BALASUBRAMANIAN, 2007b).

Já para cátions derivados do imidazólio, a solubilidade é correlacionada com o tamanho da cadeia alquil, isso pode ser correlacionado com a interação cátion-ânion, quanto maior a cadeia menor a interação entre estas espécies criando assim uma maior disponibilidade do ânion para o gás e gerando espaços vazios na estrutura do líquido (GONZALEZ-MIQUEL et al., 2014),(DAMAS; DIAS; COSTA, 2014). O CO₂ tende a ocupar espaços vazios entre as estruturas do LI, sendo assim a expansão após a adsorção do gás é praticamente nula, porém, em recente estudo mostramos que apenas a correlação com volume livre não é suficiente para explicar a solubilidade dos gases, deve-se considerar o fator termodinâmico da interação cátion-ânion (LOURENÇO et al., 2013).

Embora os gases possuam uma solubilidade elevada em LIs, ela ainda não é suficiente para resolver o problema das grandes emissões de CO₂ na atmosfera, para isso foram desenvolvidos líquidos iônicos específicos para captura deste gás. Estes líquidos possuem em sua estrutura grupos orgânicos funcionais como éter e aminas (WANG et al., 2012), criando assim uma absorção química do gás com o LI. Para estes novos líquidos foi encontrada uma solubilidade de 1:1, (GURKAN et al., 2010), porém a aplicação na indústria ainda é impossível devido a alta viscosidade dos LIs. Então uma nova abordagem é utilizada, misturas de líquidos iônicos com soluções aquosas de aminas (CAMPER et al., 2008).

Utilizando esta mistura é possível diminuir significamente a viscosidade do sistema, tornando viável seu uso, além da diminuição da volatilidade, corrosão e energia necessária para separação do gás quando comparado ao sistema 30% MEA. Para o sistema bpy[BF₄]-MEA é encontrada uma diminuição de 15% na energia de recuperação do solvente e uma perda menor de MEA por evaporação, o que diminui o custo do processo em 13,5% (HUANG et al., 2014). Baj estudou recentemente 8 LIs em mistura com soluções aquosas de MEA, encontrando uma relação linear na quantidade absorvidade CO₂ com a fração mássica dos três componentes na mistura [C₂mim][OcSO₄]/MEA/H₂O, além de propor modelos matemáticos para a simulação de novas misturas visando encontrar uma viscosidade ideal para a captura dos gases (BAJ et al., 2013).

Um dos LIs mais estudados é o [C₄mim][BF₄] em misturas com MEA e MDEA, Yang realizou experimentos de absorção/dessorção de CO₂ em [C₄mim][BF₄]/MEA/H₂O mostrando um aumento na eficiência do processo além da diminuição de custos energéticos (YANG et al., 2011). Outros estudos mostram a viabilidade do uso de misturas com LIs derivados de aminoácidos e MDEA (NASROLLAH; SARA; AHMAD, 2011)(ZHANG et al., 2011).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir a metodologia utilizada neste trabalho é apresentada. Os modelos e métodos computacionais utilizados, assim como os fundamentos físicos/matemáticos.

2.1 DINÂMICA MOLECULAR

Simulações por Dinâmica molecular (DM) consistem na solução numérica das equações clássicas de movimento, na qual a força sobre uma partícula é dada segundo a lei de movimento de Newton, que para um sistema atômico pode ser descrito pela seguinte equação (ALLEN, 1991):

$$m_i = \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \frac{-\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (1)$$

em que \mathbf{F}_i é a força atuante sobre a partícula i pelas restantes $N - 1$ partículas, derivada da energia potencial $U(\mathbf{r}^N)$, onde temos $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ como o conjunto das coordenadas das partículas, podemos ainda expressar a relação através das equações clássicas de Hamilton:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (2)$$

Na qual podemos definir $H(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$ por:

$$H(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^n) \quad (3)$$

que resume a soma das energias potencial e cinética do sistema. Através da integração das equações básicas podemos obter as coordenadas para cada partícula do sistema em um determinado tempo t .

2.1.1 Função de energia potencial

O conjunto de parâmetros que descrevem os potenciais inter e intramolecular é denominado Campo de Força. Este pode ser considerado como o cerne da técnica de dinâmica molecular, pois é a partir do potencial de interação que serão obtidas as coordenadas das partículas em cada tempo (ALLEN 1991),(FRENKEL; SMIT, 2001).

A função de energia potencial inclui interações moleculares de curto alcance, representadas pelo potencial de Lennard-Jones, e de longo alcance, interações de Coulomb, além de interações intramoleculares descritas pelo estiramento da ligação, deformação do ângulo, e torção de ângulos diedros. A função é dada pela seguinte equação:

$$U_{total} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{\substack{i,j \\ \text{ligação}}} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulo}} k_b (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diedro}} k\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] \quad (4)$$

Uma descrição mais detalhada das funções usadas será dada a seguir.

2.1.2 Potencial intramolecular

O potencial intramolecular descreve as interações entre átomos ligados, sendo essas interações de 2 corpos: estiramento de ligação, 3 corpos: deformação angular, e torção do ângulo diedro entre 4 átomos ligados. O potencial intramolecular pode ser definido como a soma de cada um dos termos:

$$U_{intra} = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{diedro}} \quad (5)$$

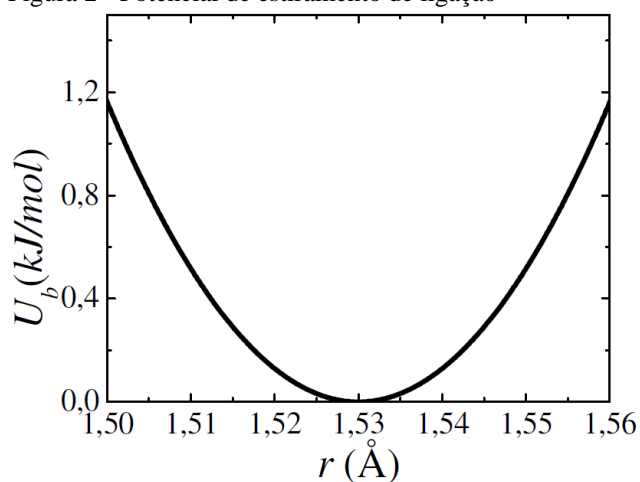
2.1.2.1 Estiramento de ligação

O estiramento da ligação entre dois átomos i e j é representado por um potencial harmônico simples:

$$U_{\text{ligação}}(r_{ij}) = k_{ij}^b (r - r_{eq})^2 \quad (6)$$

Isso faz com que a ligação seja representada por um modelo de massas ligadas por uma mola, tendo expansão e compressão, onde k_{ij}^b é a constante de Hooke e r_{eq} é o comprimento da ligação no equilíbrio. A Figura 2 mostra um potencial de estiramento para uma ligação C-O.

Figura 2 - Potencial de estiramento de ligação



Fonte: Do autor.

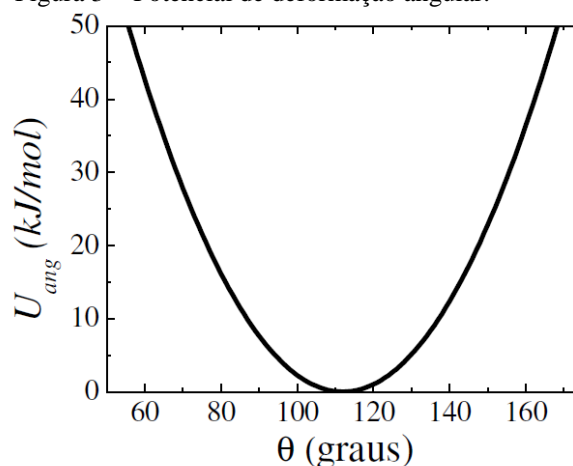
2.1.2.2 Deformação angular

A deformação do ângulo de ligação entre três átomos pode ser representada através de um potencial harmônico:

$$U_{\text{angular}}(\theta_{ij}) = k_{ij}^\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (7)$$

Onde θ_{eq} é o ângulo de equilíbrio entre as ligações $i - j - k$ e k_{ijk}^θ é a constante de deformação do ângulo. A Figura 3 mostra o potencial de deformação angular para o ângulo C-O-C.

Figura 3 - Potencial de deformação angular.



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2007)

2.1.2.3 Torção de ângulo diedro

Diedros são formados quando quatro átomos estão ligados em sequência $i - j - k - l$, formando dois planos nas ligações ij e kl , em que a torção de ângulo de diedro representa a variação angular entre os dois planos, a equação para tal variação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$U_{diedro}(\varphi_{ijkl}) = k_{ijkl}^{\varphi} [1 + \cos(n\varphi - \delta)] \quad (8)$$

Na equação acima, a forma do potencial é dada pelo ângulo φ entre os dois planos, o estado de equilíbrio δ , e o número de estados possíveis n .

2.1.3 Potencial Intermolecular

O potencial intermolecular ou potencial de átomos não ligados, pode ser dividido em dois tipos: interações de longo alcance e de curto alcance. As cargas do sistema são representadas através de um potencial de Coulomb, enquanto que os termos de repulsão e dispersão são representados por um potencial do tipo Lennard-Jones (interação 6-12). O potencial intermolecular pode ser escrito da seguinte forma:

$$U_{inter} = U_{Lennard-Jones} + U_{coulomb} \quad (9)$$

2.1.3.1 Potencial de Lennard-Jones

As interações intermoleculares de curto alcance são representadas através de um potencial de Lennard-Jones, assim com o aumento da distância entre as moléculas, o potencial diminui rapidamente, chegando a uma determinada distância onde o potencial não se torna mais efetivo, essa distância é conhecida como raio de corte, R_c . O potencial de Lennard-Jones pode ser representado pelas seguintes equações:

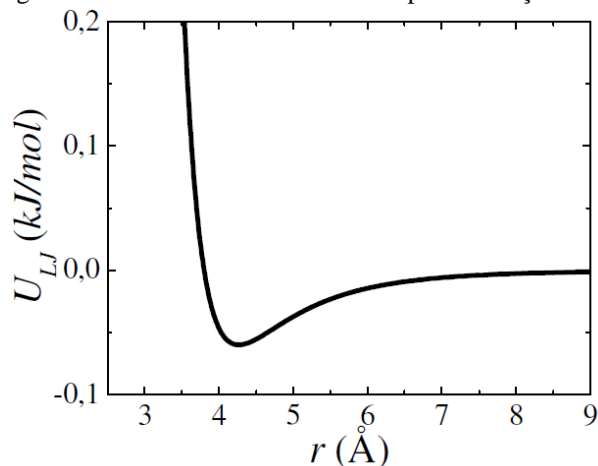
$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^6 \right] \quad r \leq R_c \quad (10)$$

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 0 \quad r \geq R_c$$

Onde σ_{ij} e ε_{ij} são respectivamente tamanho das partículas e profundidade do poço de potencial. Tais termos podem ser obtidos através de cálculos *ab initio*, ou determinados empiricamente. O termo r_{ij} é definido pela distância entre as partículas i e j . A Figura 4 mostra o potencial de Lennard-Jones para duas partículas, onde podemos ver a influência da distância sobre a energia entre as partículas.

Figura 4 - Potencial de Lennard-Jones para interação entre duas partículas.



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2007)

2.1.3.2 Interação de Coulomb

Podemos representar a interação entre partículas carregadas utilizando uma interação de longo alcance do tipo Coulomb. O potencial pode ser representado pela equação abaixo:

$$U^{el}(\{r^N\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (11)$$

no qual temos um sistema com N moléculas i , constituídas de n átomos de carga parcial q_{ia} .

2.1.4 Algoritmos de Integração

A integração das equações de movimento é feita a partir de técnicas de integração de diferenças finitas, onde cada integração é dividida em pequenos intervalos de tempo, passo de integração Δt , permitindo assim se simular até o menor movimento de uma molécula. Existem diferentes algoritmos e em sua maioria todos utilizam o método de diferenças finitas e expansões em séries de Taylor das coordenadas da posição em torno do tempo t . Foi utilizado o algoritmo de integração *Leap-Frog* em nossas simulações.

2.1.5 Controle de Temperatura e Pressão

Para se controlar a temperatura e pressão dos sistemas em uma simulação por DM, é feito o uso de termostatos e barostatos baseados no algoritmo de Berendsen para a temperatura e pressão. A cada passo de integração as velocidades e coordenadas são corrigidas por fatores μ e λ no controle da pressão e temperatura respectivamente (BERENDSEN et al., 1984).

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_t} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} (P_0 - P) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

no qual T_0 e P_0 são a temperatura e pressão desejadas, e τ_T e τ_P determinam o acoplamento do termostato e do barostato.

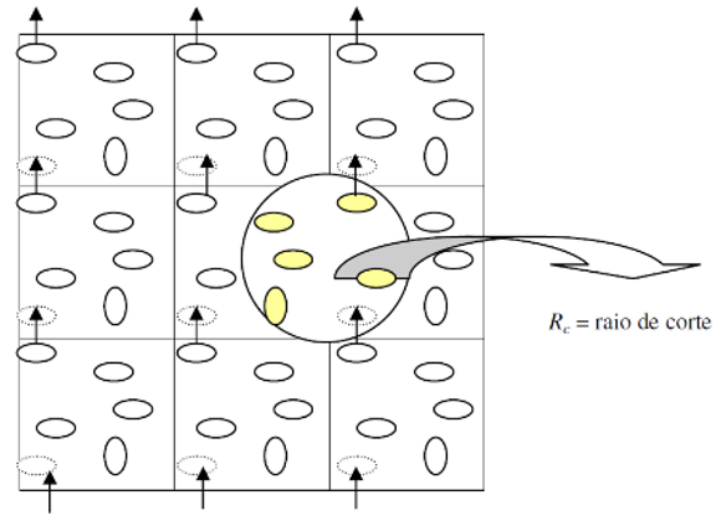
2.1.6 Condição Periódica de Controle

Em simulações por DM existe a necessidade de se simular sistemas com um número elevado de partículas, porém, existe uma limitação devido à existência de um grande número de equações a serem integradas e resolvidas para cada partícula, além dos fenômenos de superfície. Para resolver os problemas relacionados aos fenômenos de superfícies e diminuir o custo computacional, fazemos o uso das condições periódicas de contorno.

Ao se usar condições periódicas de contorno cada partícula existente dentro da caixa de simulação ganha uma partícula espelho em cada uma das caixas réplicas, em todas as direções, sendo assim, se uma partícula sai por uma das faces da caixa, sua imagem entra pela face oposta com a mesma aceleração da partícula, mantendo constante o número de partículas na caixa.

Através da condição periódica de contorno podemos restringir uma região dentro da caixa de simulação onde as interações por forças dispersivas entre as partículas serão calculadas, evitando assim o cálculo de interações já efetuados (convenção de imagem mínima). Esta região é definida por um raio de corte, como podemos ver na

Figura 5 - Representação de um sistema com condições periódicas de contorno e raio de corte R_c aplicando a técnica da convenção de imagem mínima.



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2007)

2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

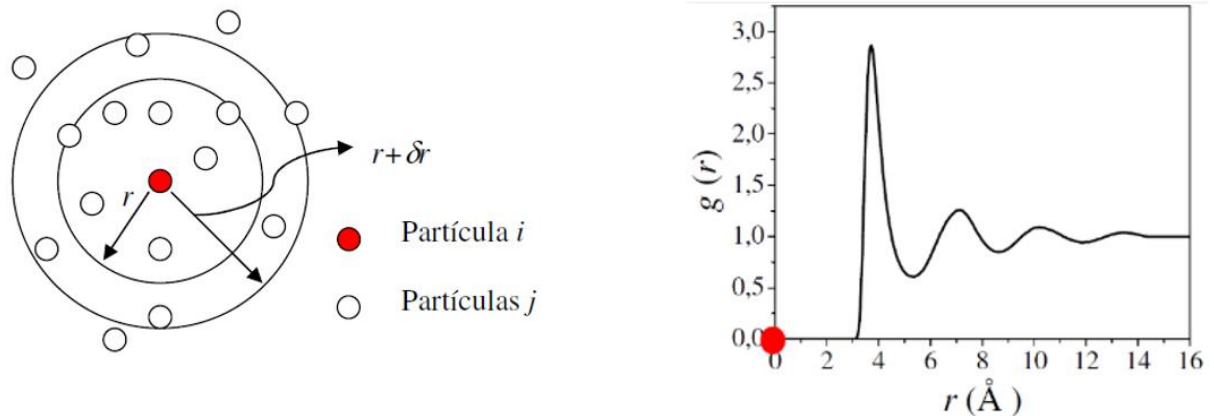
A estrutura do sistema pode ser analisada pela função de distribuição de pares de partículas $i - j$ (átomos ou moléculas) do sistema, $g(r)$.

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_j) \delta(r_j - r) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_j - r) \right\rangle \quad (13)$$

No qual V é o volume da caixa de simulação, N e r são o número e a posição das partículas respectivamente, δ define a função delta de Dirac. A função $g(r)$ contabiliza a densidade local de ocorrência de vizinhos j ao redor de uma partícula i , normalizada pela densidade local do sistema, como pode ser mostrado na Figura 6 (esquerda) onde temos a representação da estrutura de um líquido hipotético monoatômico.

Uma outra maneira de se caracterizar a estrutura local da vizinhança ao redor de uma espécie, é o mapa de densidade de probabilidade. Escolhe-se uma molécula de referência (partícula i) e uma outra molécula observada (partículas j) e então é contabilizado o número vizinhos (partículas j) e suas posições ao redor da molécula de referência obtendo assim um mapa de densidade ao redor da partícula i , Figura 6 (direita).

Figura 6 - Representação gráfica de uma função de distribuição radial.



Nota: A esquerda representação de um líquido atômico em que as esferas representam os átomos. A distância r representa o raio da primeira camada de vizinhos enquanto que δr é definido pela distância entre duas camadas consecutivas. A esfera no centro representa a partícula. A direita representação da função de distribuição radial para o líquido mostrado.

Fonte: Adaptado de (COSTA, 2007)

A função $g(r)$ define a correlação de densidades local de equilíbrio. A densidade local em um ponto r no espaço é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (14)$$

Onde \mathbf{r}_i é o vetor posição da partícula i .

Pode-se obter uma caracterização estrutural do sistema através da combinação de funções de distribuição *CDF*, através desta análise podemos combinar dois tipos de funções de distribuição diferentes, neste trabalho utilizamos *CDFs* formadas pela combinação de funções de distribuição radial $g(r)$ e a funções de distribuição angular. Como dito anteriormente, a função de distribuição radial vai nos dar a probabilidade de se encontrar uma determinada partícula através da distância. Com o cálculo da função de distribuição angular obtemos um mapa da densidade de partículas relacionado ao ângulo formado por dois vetores definidos por nós, combinando as duas funções obtemos um gráfico do qual podemos tirar informações sobre as configurações e organização das partículas em relação a distância da partícula de referência e o ângulo do vetor.

Através do cálculo do volume livre (FV, do inglês *free volume*) podemos encontrar a porcentagem de espaços vazios existentes na estrutura do líquido iônico, tais espaços podem ser utilizados para acomodar moléculas na estrutura local de interação cátion-ânion. Tal cálculo é feito através de um método estocástico, onde posições randômicas são geradas dentro da caixa de simulação e testadas para ver se alguma destas posições caem dentro do raio de van der Waals de algum átomo. A fração de inserções que não sobrepõem os átomos do sistema são

determinadas como volume total livre (como uma fração do volume total). O raio de van der Waals usado nestes cálculos é definido por Bondi. O volume fracional livre (*FFV*) pode ser obtido pela seguinte equação:

$$FFV = 1 - \frac{1.3V_{vdW}}{V_m} = 1.3FV - 0.3 \quad (15)$$

onde V_{vdW} é o volume de van der Waals da molécula e V_m é o volume molar.

2.3 PROPRIEDADES DINÂMICAS

Podemos definir uma função de correlação de uma propriedade vetorial no tempo clássica de $\mathbf{A}(t)$ como:

$$C_A(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{A}_i(t) \mathbf{A}_i(0) \right\rangle \quad (16)$$

Onde $\langle \dots \rangle$ representa a média no *ensemble*, $\mathbf{A}_i(t)$ o valor de A no tempo t , $\mathbf{A}_i(0)$ o valor de A em diferentes tempos. A partir desta equação podemos chegar ao cálculo de várias propriedades que possuam uma correlação no tempo. Assim como é feito para a orientação de vetores no espaço (função de correlação reorientacional). A equação para a velocidade de uma partícula i pode ser descrita da seguinte maneira:

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (17)$$

onde $C_v(t)$ é conhecida como função de autocorrelação (ACF) da velocidade.

Através desta função podemos calcular o coeficiente de difusão, D , utilizando a equação de Green-Kubo:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (18)$$

Porém existe uma outra maneira de se calcular o coeficiente de difusão, através da relação de Einstein. No qual definimos o deslocamento médio quadrático das partículas através da função:

$$6tD = \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (19)$$

e fazendo a seguinte relação:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (20)$$

Onde os *brackets* são uma média sobre todas as partículas i e origens no tempo t e \mathbf{r}_i é o vetor coordenação do centro de massa da partícula, podemos obter o coeficiente de difusão para as espécies no sistema.

Podemos calcular também a condutividade do sistema, esta é mais uma propriedade dependente do deslocamento dos íons. Entretanto devemos contabilizar os termos cruzados devido ao fato de que a condutividade é uma propriedade coletiva de todos os íons.

$$\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \left\langle \sum_i \sum_j z_i z_j [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \right\rangle \quad (21)$$

onde V é o volume, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, e a carga efetiva do elétron, z_i e z_j as cargas formais dos íons i e j respectivamente.

Para caracterizar a dinâmica rotacional do sistema é calculado o tempo de relaxação τ_β das estruturas através da função de auto correlação de vetores no espaço:

$$C(t) = \left\langle \frac{1}{3} [3 \cos^2 \theta_i(t) - 1] \right\rangle \quad (22)$$

Onde θ é o ângulo do vetor escolhido, no tempo t e $t=0$ com a evolução do tempo os vetores perdem correlação em relação a direção original e $C(t)$ tende a zero. Pode se obter a constante de tempo rotacional do vetor através da integração da função de correlação:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (23)$$

Através de um ajuste da função $C(t)$ usando uma função exponencial, podemos obter o τ_0 , que será o tempo de relaxação da estrutura que deve ser entendido como o tempo que o vetor leva para perder a sua correlação a partir de sua orientação original. A função deve ser ajustada da seguinte maneira:

$$C(t) = a_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (24)$$

No qual a_0 , τ_0 são constantes e β é o *stretching parameter*.

Através das relações de Green-Kubo podemos obter os coeficientes de transporte, usando a seguinte equação:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xz}(t_0) P_{xz}(t_0 + t) \rangle dt \quad (25)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, V é o volume do sistema.

Ou seja, relacionando a integral da função de correlação no tempo das flutuações da propriedade relacionada ao coeficiente de transporte, podemos obter a viscosidade do sistema.

Uma outra maneira de obter a viscosidade do sistema é através da função de autocorrelação de corrente transversa, onde existem diferentes vetores de onda k , a baixas frequências e no limite $\omega \rightarrow 0$, a relação dada por:

$$\eta = (k, \omega = 0) = \frac{\rho}{k^2} \frac{1}{C^{TA}(k, \omega = 0)} \quad (26)$$

onde ρ é a densidade, $C^{TA}(k; \omega = 0)$ é a integral no tempo da função de correlação da corrente de massa transversa, $C^{TA}(k; t) = \langle j(k; t) \cdot j(k; 0) \rangle_i$, em que $j(k; t) = \sum_{i=1}^N m_i k x_i v_i(t) e^{-ikr_i(t)}$, m_i é a massa, v_i é a velocidade do centro de massa, e r_i é a coordenada do centro de massa da partícula i .

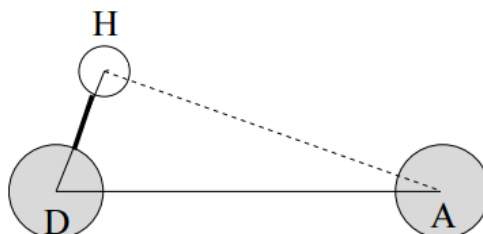
Uma ligação de hidrogênio pode ser definida como uma interação entre um átomo doador de hidrogênio (átomo eletronegativo ligado a um hidrogênio) e um acceptor de hidrogênio seguindo as seguintes especificações:

$$\begin{aligned} r &< 0,35 \text{ nm} \\ \alpha &< 30^\circ \end{aligned}$$

sendo r a distância entre o átomo doador e acceptor de hidrogênio, α o ângulo entre H-doador – acceptor. A

esquematiza uma ligação de hidrogênio, entenda D como átomo doador de hidrogênio e A átomo acceptor de hidrogênio. (MAAREN; SPOEL, 2006)

Figura 7 - Esquema de uma ligação de hidrogênio em uma simulação por dinâmica molecular.



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2007)

A cinética de uma ligação de hidrogênio pode ser calculada através da seguinte correlação (SPOEL; MAAREN; LARSSON, 2006):

$$K(t) = -\frac{dc_h(t)}{dt} \quad (27)$$

e

$$K(t) = kc_h(t) - k'n(t) \quad (28)$$

Onde k' e k são as constantes de formação e quebra das ligações de hidrogênio durante o tempo, $n(t)$ é a probabilidade da quebra e existência da ligação de hidrogênio no tempo $t=0$. O tempo de vida da ligação de hidrogênio pode ser obtido pela equação (28):

$$\tau_{HB} = \frac{1}{k} \quad (29)$$

3 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são apresentados a seguir referentes ao estudo das soluções de monoetanolamina/acetonitrila e do líquido iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida/CO₂.

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar líquidos de interesse em captura de gases de efeito estufa, entre eles líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio e sistemas envolvendo a monoetanolamina.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar variações estruturais nos sistemas monoetanolamina/acetonitrila devido à diluição do sistema.
- b) Estudar propriedades dinâmicas do sistema monoetanolamina/acetonitrila.
- c) Caracterizar a orientação do CO₂ no ambiente local do líquido iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida [C₂mim][Tf₂N].
- d) Estudar líquidos de interesse em captura de gases de efeito estufa, entre eles líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio e sistemas envolvendo a monoetanolamina.
- e) Efeito do CO₂ nas propriedades de transporte do líquido iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida [C₂mim][Tf₂N]

4 METODOLOGIA

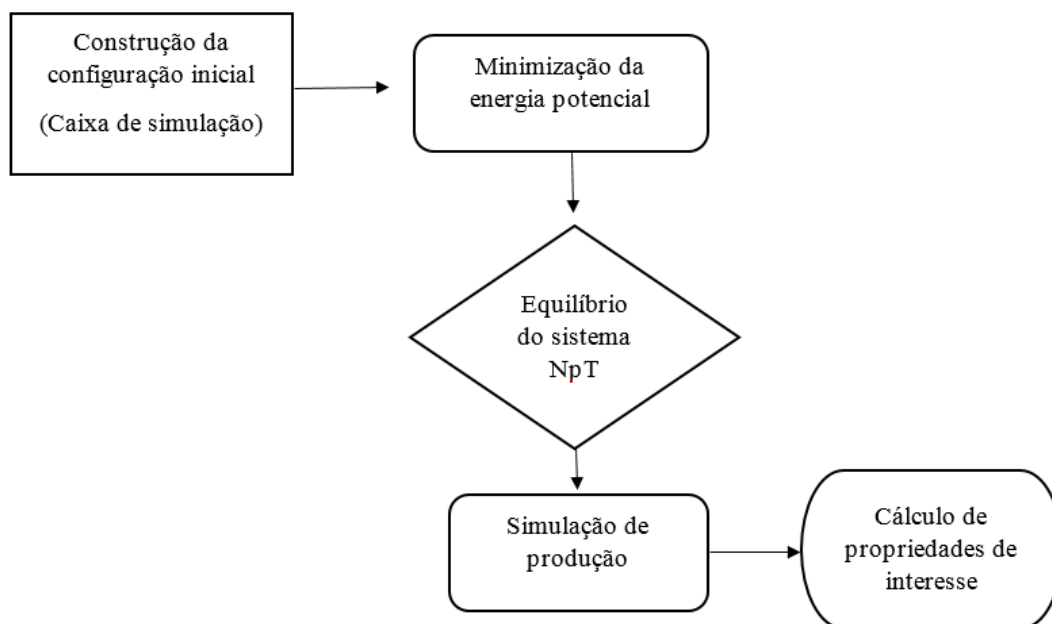
A seguir será exemplificada a metodologia utilizada na realização das simulações por dinâmica molecular.

4.1 MODELOS E DETALHES DA SIMULAÇÃO

A etapa inicial deste trabalho consistiu na construção das estruturas e configurações iniciais dos sistemas, assim como a escolha dos modelos utilizados. As estruturas iniciais das moléculas utilizadas para a construção das caixas de simulação foram obtidas de cálculos *ab initio*, realizados no programa *Gaussian09*, (GAUSSIAN 09, REVISION D.01, FRISCH, et al., 2009) utilizando o funcional de densidade B3LYP e a função base 6-311+G(d,p). As caixas de simulação foram construídas utilizando o programa Packmol(L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, 2009). O programa gera as configurações iniciais através de um empacotamento aleatório das partículas, ou através de configurações específicas utilizando parâmetros iniciais de distância entre as partículas e geometria da caixa.

A Figura 8 resume as etapas para a realização de uma simulação por dinâmica molecular, a fase inicial consiste na construção de uma caixa de simulação, após a construção da caixa é realizada uma simulação para diminuição da energia potencial e é a partir desta configuração que são realizadas as fases de equilíbrio e conseqüentemente a etapa de produção dos resultados.

Figura 8 – Etapas de uma simulação por dinâmica molecular (DM).



Fonte: Do autor

4.1.1 Gases

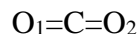
Para a construção dos modelos para as moléculas de gás foram utilizados átomos virtuais para representar o momento de quadrupolo. A existência de um momento de quadrupolo é devida às configurações adotadas pelas cargas existentes, podemos exemplificar através da organização de cargas positivas e negativas em um quadrado, onde teremos as cargas se alternando nos vértices. Para uma molécula, o momento de quadrupolo se origina pela distorção da nuvem eletrônica que resulta em 4 regiões de densidade de cargas diferentes. Sendo assim, a existência de um modelo que possa representar o momento de quadrupolo de uma molécula é de extrema importância, pois desta maneira poderemos descrever de modo correto as interações do gás.

O momento de quadrupolo pode ser definido matematicamente como um tensor Q de uma matriz 3×3 , com sua soma das componentes diagonais da matriz sendo $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$. Em um sistema com cargas pontuais os componentes da matriz Q podem ser definidos como:

$$Q_{ij} = \sum_l q_l (3r_{il}r_{jl} - r_l^2 \delta_{ij}) \quad (30)$$

Sendo cada carga como q_l e posição $\vec{r}_l = (r_x, r_y, r_z)$, i, j são referentes aos corpos (átomos) e x, y, z as coordenadas cartesianas e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

Usando a molécula de CO₂ como exemplo para o cálculo do momento de quadrupolo.



colocando a molécula na origem teremos as seguintes coordenadas cartesianas:

$$\vec{r}_c = (0; 0; 0) \quad \vec{r}_{o1} = (-1,15; 0; 0) \quad \vec{r}_{o2} = (1,15; 0; 0)$$

e as cargas $q_o = -0,468889$, $q_c = 0,93778$, as cargas foram derivadas de cálculos quânticos.

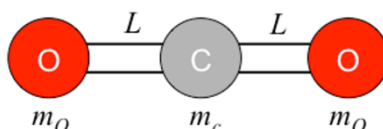
O delta de Kronecker deve ser considerado 0 quando $i \neq j$ e 1 se $i = j$. Sendo assim o valor obtido para o momento de quadrupolo de CO₂ é de -3,823988706 estando em ótima concordância com o valor encontrado por CORIANI et al., 2000 que é de -3,82 utilizando o método de SCF com o programa Molcas. (CORIANI et al., 2000)

Para representar o momento de quadrupolo em um modelo utilizado em dinâmica molecular fazemos uso de átomos virtuais. Átomos virtuais são utilizados para redistribuir a carga em moléculas, para isso escrevemos suas posições r_s como uma função das outras partículas r_i : $r_s = f(r_1, \dots, r_n)$. Os átomos virtuais possuem massa e podem possuir potenciais do tipo LJ e carga.

Para construir um modelo para a molécula de CO₂ consideramos que os átomos virtuais não possuam cargas, nem potenciais de LJ, os átomos virtuais foram inseridos em posições referentes aos átomos de C e O. A massa total da molécula e o momento de inércia para o centro de massa, devem ser os mesmos de um modelo sem átomos virtuais. Inicialmente foi feita a distribuição de massa da molécula, sendo usado dois centros de massa que resultaram na massa total. O momento de inércia deve ser preservado e para fez-se o seu cálculo através da seguinte equação para o CO₂:

$$I = 2m_o L^2 \quad (31)$$

Figura 9 - Representação esquemática da molécula de CO₂ para cálculo do momento de inércia.



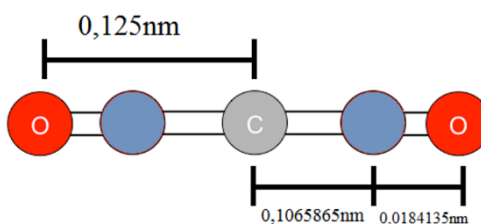
Fonte: Do autor

Usando como massa para o oxigênio 15,9994 ua e o comprimento da ligação C=O igual a 0,125 nm encontramos um momento de inércia de 0,49998125 u.a. nm² para uma molécula tri atômica linear. Como foram inseridos dois átomos virtuais, pode-se resolver a equação para o momento de inércia de uma molécula diatômica usando como massa para cada centro de massa 22,0049 ua, e o momento de inércia encontrado acima 0,49998125 u.a. nm², substituindo os valores na equação abaixo, encontramos um valor de 0,213713 nm para a distância dos centros de massa.

$$I = \left(\frac{m_M m_M}{m_{Total}} \right) L^2 \quad (32)$$

A equação acima nos dá o momento de inércia para uma molécula diatômica. No qual L^2 é a distância entre os centros de massa, m_M a massa do centro de massa e m_{total} a massa da molécula inteira. Este valor de L foi mantido constante através do uso de um algoritmo de *constraint*, para que não houvesse variação na posição do centro de massa devido a oscilação harmônica da ligação da molécula. Devemos agora definir a posição dos átomos, os centros de massa (átomos virtuais) estavam separados por 0,213713 nm, sendo assim teve-se o átomo de carbono exatamente na metade desta distância e os átomos de oxigênio a uma distância de 0,0184135 nm além de cada centro de massa. Cada oxigênio ficou a uma distância de 0,125 nm do carbono, que foi o valor de uma ligação dupla entre C e O. Observando a Figura 10 podemos ver a topologia de uma molécula de CO₂ com dois átomos virtuais nas posições dos centros de massa.

Figura 10 - Topologia construída para a molécula de CO₂.



Nota: Átomos virtuais para representar o momento de quadrupolo.
Fonte: Do autor

Seguindo a metodologia descrita acima foram construídos os modelos para N₂ e O₂, em ambas moléculas os átomos virtuais foram inseridos entre as ligações químicas. Foi utilizado o modelo desenvolvido por GUTIÉRREZ-SEVILLANO et al., 2013 baseado no campo de força OPLS. Foram realizadas simulações para validação dos modelos utilizando um tempo de integração de 1 fs, o algoritmo de integração *leap-frog* a temperatura e pressão foram controladas pelos métodos de *v-rescale* e *Berendsen* respectivamente usando tempos de

acoplamento de 0.05 e 5 ps. Para o Nitrogênio a temperatura utilizada foi de 77.3 K e para o oxigênio 90.2 K ambos sob uma pressão de 1 bar estes parâmetros foram de escolhidos para comparação dos resultados com os dados encontrados por YANG et al., 2000.

Tabela 1 - Densidades teóricas e experimentais para oxigênio e nitrogênio obtidas por (YANG et al., 2000) e densidades obtidas através do modelo utilizado^b.

Gás	Densidade teórica ^a g.cm ⁻³	Densidade Experimental ^a g.cm ⁻³	Densidade Calculada ^b g.cm ⁻³
O ₂ (90,2K)	1,122	1,136	1,110
N ₂ (77,3K)	0,804	0,807	0,802

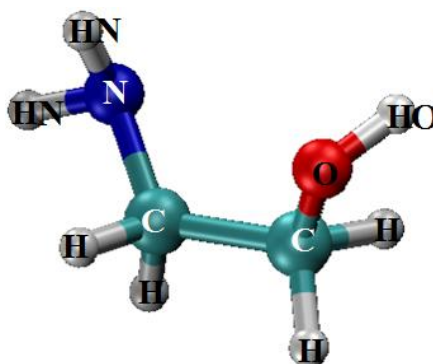
Fonte: Do autor

4.1.2 Monoetanolamina

Para a monoetanolamina (MEA) foi utilizado um potencial de interação baseado no campo de força OPLS (JORGENSEN; MADURA; SWENSON, 1984). O modelo utilizado possui hidrogênios explícitos, porém as ligações C-H foram mantidas fixas (*constrained*), este modelo foi utilizado por Coleman e colaboradores para comparação de diferentes campos de força de moléculas orgânicas (CALEMAN et al., 2012).

Para validar o modelo utilizado foi realizada uma simulação nas temperaturas de 298 e 333 K utilizando o algoritmo de integração *leap-frog*, um passo de integração de 1 fs e um raio de corte de 0,12 nm. Temperatura e pressão foram controlados com um tempo de acoplamento de 0,1 e 5,0 ps, respectivamente. Inicialmente foi feita uma simulação no ensemble NpT a fim de otimizar e validar a densidade do sistema, em comparação com outros dois campos de força: **modelo 1** (DA SILVA et al., 2007) e **modelo 2** (OROZCO et al., 2012), sendo o primeiro modelo baseado no campo de força *General Amber Force Field (GAFF)* (WANG et al., 2004) e o modelo 2 baseado em um campo de força do tipo *AUA4* para alcanolaminas. A Figura 11 mostra o modelo para a molécula de MEA.

Figura 11 - Modelo para a molécula de monoetanolamina (MEA) utilizada nas simulações.



Fonte: Do autor

Os resultados mostrados na Tabela 2 revelam que o modelo utilizado nas simulações é capaz de reproduzir bem a densidade experimental em diferentes temperaturas, pois o erro relativo é menor que 4%. Quando comparado com os outros modelos usados na literatura pode-se observar que o modelo utilizado possui um erro relativo ao experimental menor que o modelo 1, porém quando comparado ao modelo 2 possui um erro maior. No entanto esta diferença não implica em um pior resultado das simulações pois como dito anteriormente o erro relativo é aceitável. Com isto foram realizadas simulações no ensemble NVT para o cálculo e comparação das funções de distribuição radial para a monoetanolamina.

Após 4 ns de produção foram calculadas as funções de distribuição radial parcial para todas as possíveis ligações de hidrogênio, que serão usadas como parâmetro de comparação entre os 3 modelos, como pode ser visto na Figura 12.

Tabela 2 - Densidades calculadas para a MEA a partir de simulações DM usando os parâmetros do potencial OPLS (c)(CALEMAN et al., 2011), e dados teóricos (a e b) e experimentais (d,e).

T(K)	Densidade calculada (kg.m ⁻³)	Densidade calculada ^c (kg.m ⁻³)	Densidade experimental (kg.m ⁻³)
333,0	1076,0 ^a	1015,7	984, ^d
450,0	869,4 ^b	841,17	882, ^e

Nota: ^aDensidade calculada para o modelo 1 (DA SILVA et al., 2007). ^b Densidade calculada para o modelo 2 (OROZCO et al., 2012). ^cDensidade calculada a partir das simulações por DM usando o modelo OPLS. ^{d,e}Densidades experimentais obtidas na literatura (CHENG et al., 1996) e (OROZCO et al., 2012) respectivamente.

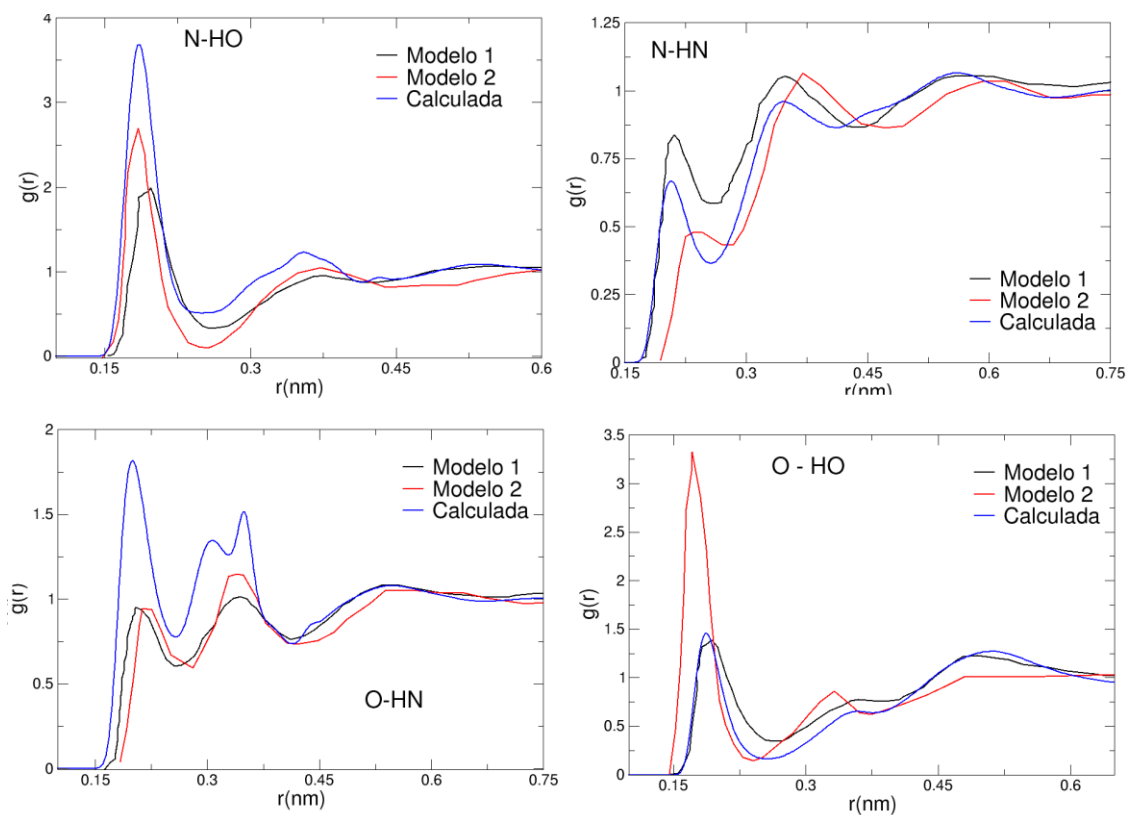
Fonte: Do autor

A escolha das distribuições radiais envolvendo as ligações de hidrogênio é devido a grande importância destas na estrutura da monoetanolamina, Da Silva e colaboradores ressaltam que seu modelo foi desenvolvido para ter uma maior representação do potencial intramolecular, pois existe uma grande flexibilidade na molécula e essa flexibilidade implica uma grande influência do potencial intramolecular (DA SILVA et al., 2007). Estas ligações são

as responsáveis não apenas por manter a geometria da molécula, mas também por definir como esta irá interagir com as demais moléculas.

Pode-se observar na Figura 12 uma comparação das funções de distribuição radial $g(r)$ para diferentes campos de força. As $g(r)$ para o modelo 1 (DA SILVA et al., 2007) e para o modelo 2 (OROZCO et al., 2012) foram retiradas da literatura, enquanto que a $g(r)$ calculada foi obtida das simulações por DM utilizando o modelo de Coleman et al., 2012.(CALEMAN et al., 2012) Podemos notar que a configuração adotada pelas moléculas (organização e distribuição dos picos) é bem reproduzida quando comparamos os 3 modelos, porém apresentam diferenças quanto a intensidade dos picos e a distância ($g(r)$ N-HN, 0,2 nm para o modelo 2 e 0,16 para outros modelos). As principais diferenças encontradas referente ao modelo 2 é devido ao tipo de $g(r)$, os cálculos que realizamos são $g(r)$ s envolvendo a somatória das interações intra e intermoleculares enquanto que as $g(r)$ s para o modelo 2 são feitas apenas para interações intermoleculares. Os desvios referentes ao modelo 1 são resultados das diferenças entre as cargas utilizadas neste modelo (átomos H ligados aos carbonos, não possuem carga).

Figura 12 - $G(r)$ para as ligações de hidrogênio da molécula de monoetanolamina.



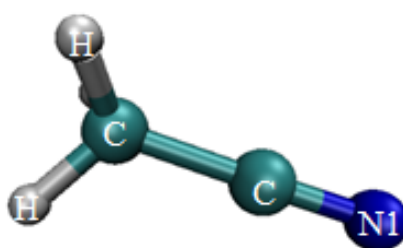
Nota: Comparação entre as funções de distribuição radial parcial para as ligações de hidrogênio da molécula de monoetanolamina para o modelo utilizado nas simulações por DM e modelos encontrados na literatura. Modelo 1 (DA SILVA et al., 2007) e modelos encontrados na literatura, modelo 1 (DA SILVA et al., 2007) e modelo 2 (OROZCO et al., 2012).

Fonte: Do autor

4.1.3 Acetonitrila

O modelo utilizado para a acetonitrila foi baseado no campo de força *GAFF* (CALEMAN et al., 2012). Este potencial de interação foi desenvolvido inicialmente para simulação de biomoléculas e pequenas moléculas orgânicas a fim de se simular ligantes em proteínas. O campo de força *GAFF* têm ganhado grande visibilidade devido a seus bons resultados envolvendo simulações de ácidos nucleicos e desenvolvimento de novas drogas. Na Figura 13 podemos ver o modelo usado para a acetonitrila.

Figura 13 - Modelo para a molécula de Acetonitrila (ACN).



Fonte: Do autor

É mostrado na Tabela 3 os valores de densidades obtidas para a acetonitrila em nossas simulações, e dados obtidos na literatura para medidas experimentais e cálculos teóricos usando um modelo baseado no campo de força OPLS. Podemos ver um erro relativo de menos de 5% em relação ao valor experimental, que está em boa concordância.

Tabela 3 - Resultados de densidades calculadas para a acetonitrila a partir de simulações DM, comparados com dados da literatura obtidos por simulação e por medidas experimentais.

T(K)	Densidade Calculada ^a OPLS	Densidade Experimental ^b	Densidade Calculada DM
298,15	754,9	777,0	735,16

^a(CALEMAN et al., 2012). ^b(FRENKEL et al., 2000).

Fonte: Do autor

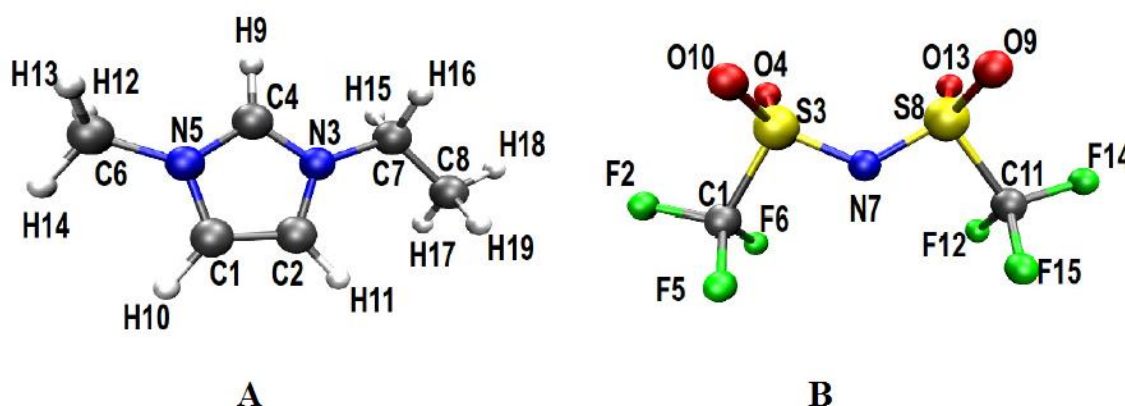
4.1.4 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida [C₂mim][Tf₂N]

O potencial para o modelo utilizado nas simulações para o 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida foi o mesmo utilizado em nossa primeira publicação. (LOURENÇO et al., 2013) Este potencial é do tipo clássico, com átomos explícitos, desenvolvido por Maginn (KELKAR; MAGINN, 2007), capaz de reproduzir resultados experimentais em boa concordância (densidade, viscosidade e coeficiente de difusão), sendo assim mostra-se como

uma ótima escolha para o estudo das propriedades de transporte do LI.(NGUYEN; HOURIEZ; ROUSSEAU, 2010)

A Figura 14 mostra os modelos com os átomos numerados para $[C_2mim][Tf_2N]$, a validação deste modelo e das simulações pode ser vista em Lourenço et al., 2013.

Figura 14 - Modelos com átomos numerados.



Nota: (A) 1-Etil-3-Metil-Imidazólio (B) bis(trifluorsulfonil)imida.
Fonte: Do autor

O potencial para o modelo do CO_2 é o mesmo utilizado nesta publicação, foi desenvolvido por Joche e colaboradores. Este modelo possui átomos virtuais para representar o momento de quadrupolo descrito em tópicos anteriores.(HUB et al., 2010)

4.1.5 Metodologia Simulação Monoetanolamina/Acetonitrila

As caixas de simulação foram construídas utilizando o programa PACKMOL (L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, 2009). Inicialmente foram realizadas simulações no ensemble NpT para o equilíbrio do sistema com uma duração de 12 ns utilizando um passo de integração de 1 fs, com um raio de corte de 1,2 nm. Temperatura e pressão foram controladas através dos métodos *v-rescale* (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007) e *Berendsen* (BERENDSEN et al., 1984) com tempos de acoplamento 1 e 5 ps, respectivamente. Após a etapa de equilíbrio foram iniciadas simulações para o cálculo de propriedades no ensemble NVT com 8 ns de produção. Todos os sistemas foram simulados à temperatura de 298,15 K e pressão de 1 atm. A composição das caixas de simulação pode ser vista na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição dos sistemas simulados para o estudo da diluição da monoetanolamina.

Fração	0,0	0,2	0,4	0,5	0,8	1,0
ACN	1400	280	560	700	1120	0
MEA	0	1120	840	700	280	1400

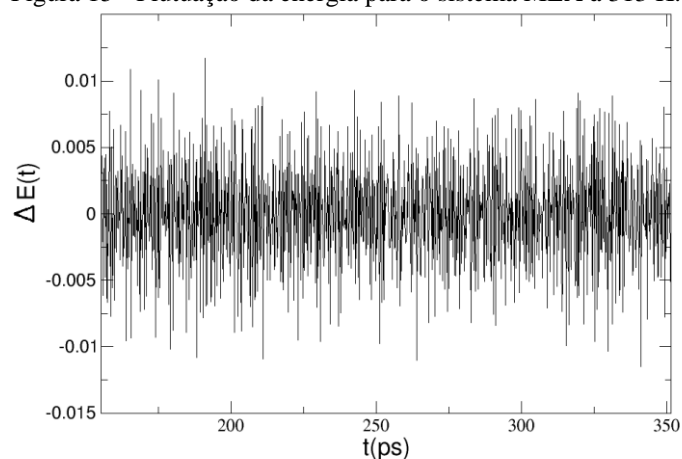
Fonte: Do autor

Para avaliar a confiabilidade das simulações realizadas, foi feita uma análise na energia média do sistema na fase de equilíbrio, o sistema escolhido para esta análise foi a mistura ACN/MEA na fração de 0,5. Este método para avaliação do erro é mostrado por Figueiredo e Levy (FIGUEIRIDO; LEVY, 1997) e consiste em uma análise da flutuação da energia potencial média da trajetória seguindo a equação mostrada abaixo:

$$\Delta E_{(t)} = \frac{[\Delta E_{(0)} - \Delta E_{(t)}]}{\Delta E_{(0)}} \quad (33)$$

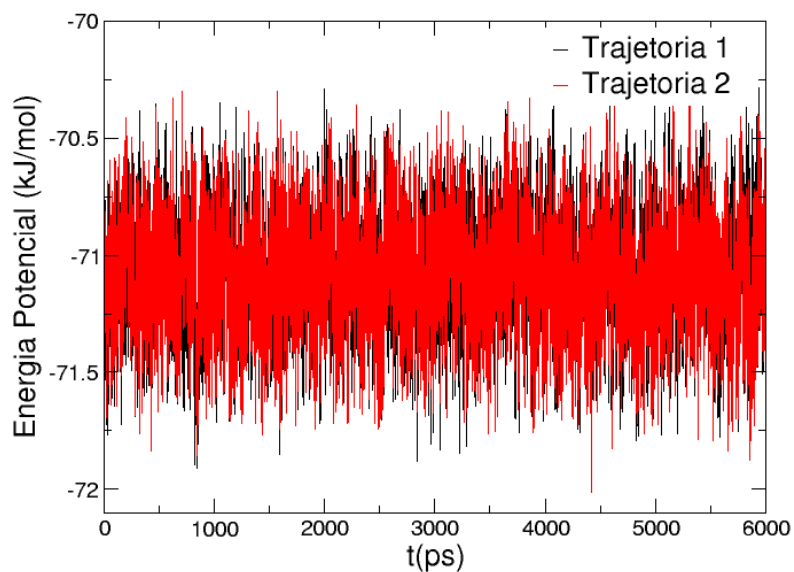
No qual ΔE_t é o valor da energia no tempo t e E_0 a energia inicial. A flutuação média da energia para o sistema ACN/MEA pode ser visto na Figura 15, a média está em torno de 0,0025 o que está de acordo com o valor de $\langle |\Delta E_{(t)}| \rangle \leq 0,003$ o que é um erro considerado aceitável. A Figura 16 mostra a energia potencial para duas trajetórias da fração molar 1,0, podemos ver que as duas trajetórias possuem comportamentos energéticos parecidos, isto nos dá uma maior confiabilidade em nossas simulações.

Figura 15 - Flutuação da energia para o sistema MEA à 313 K.



Fonte: Do autor

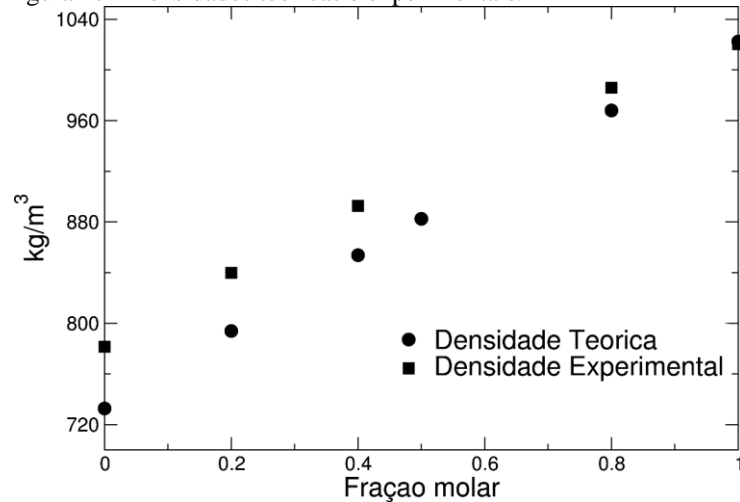
Figura 16 - Energia potencial para duas simulações da fração 1,0 à 298,15 K.



Fonte: Do autor

A Figura 17 mostra as densidades teóricas obtidas através das simulações por dinâmica molecular, e experimentais obtidas através de colaboração com o laboratório de espectroscopia molecular da USP, vemos uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Figura 17 - Densidades teóricas e experimentais.



Fonte: Do autor

4.1.6 Metodologia Simulação [C₂mim][Tf₂N]/CO₂.

Foram construídas caixas cúbicas de simulação com 70 nm³, temperatura e pressão foram controlados com um tempo de acoplamento de 5 e 1 ps, usando os métodos *velocity-rescaling* (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007) e Parrinello-Rahman (PARRINELLO;

RAHMAN, 1981) respectivamente. Equações de movimento foram integradas através do algoritmo *leapfrog* com um passo de integração de 2 fs. Interações de longo alcance como as de Coulomb foram controladas pelo método de Ewald (ESSMANN et al., 1995), e as ligações C-H foram mantidas fixas através do algoritmo de LINCS (HESS et al., 1997). Inicialmente foi realizada uma simulação no ensemble NpT com uma pressão elevada a fim de acelerar o processo de equilibração da caixa de simulação, após esta etapa foram realizadas simulações com 20 ns de duração para garantir que o sistema atingisse o equilíbrio, para produção foram realizadas simulações de 100 ns. As simulações foram realizadas na temperatura de 313 K e pressão de 1 atm, a composição de cada caixa de simulação pode ser vista na Tabela 5.

Tabela 5 - Constituição das caixas simuladas para o estudo da solubilidade de CO₂ em 1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida.

Fração	nCO ₂	[C ₂ mim] ⁺	[Tf ₂ N] ⁻
0	0	160	160
0,058	20	160	160
0,135	50	160	160
0,205	83	160	160
0,350	173	160	160
0,428	204	160	160

Fonte: Do autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão mostrados e discutidos os resultados referentes ao estudo da diluição da monoetanolamina em acetonitrila e a influência do CO₂ juntamente com o seu ambiente local de interação no líquido iônico [C₂mim][Tf₂N].

5.1 MONOETANOLAMINA E ACETONITRILA

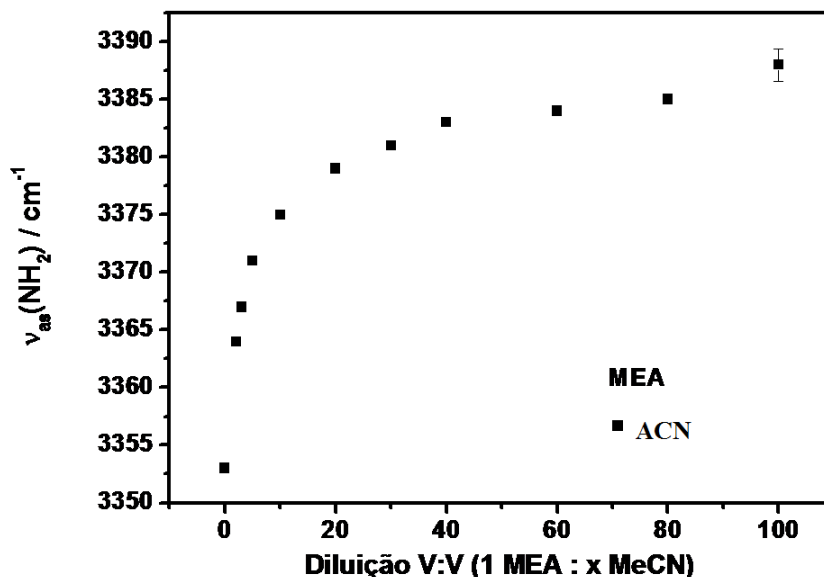
A Em recente período de estágio realizado no laboratório de espectroscopia molecular (LEM) da USP, foram realizados estudos envolvendo soluções de monoetanolamina (MEA) com diluições em acetonitrila (ACN). O objetivo deste estudo foi diminuir as ligações de hidrogênio através da diluição em acetonitrila, deixando o grupamento amina mais exposto, tornando assim este sistema mais susceptível à reação com o dióxido de carbono. A escolha da acetonitrila como solvente é devido a sua grande polaridade, muitos estudos têm mostrado o uso de CO₂-acetonitrila expandido, estes solventes têm sido utilizados em diferentes tipos de aplicações; catálises, extrações líquido-líquido e reações. O uso de CO₂-acetonitrila expandido torna-se vantajoso devido a seu menor custo relativo ao uso de CO₂ supercrítico e a menor toxicidade quando comparado aos solventes orgânicos tradicionais.

Devido a sua alta polaridade a acetonitrila possui a capacidade em pré ativar o CO₂ para reações. A interação entre as espécies resulta em uma deformação angular do dióxido de carbono, esta deformação possibilita reações entre o dióxido de carbono e outras espécies com um custo energético menor. Sendo assim a presença da acetonitrila em combinação com a monoetanolamina pode diminuir os custos energéticos da reação entre MEA e CO₂, favorecendo a captura do gás.

Desta maneira, foram realizadas medidas de infravermelho para a mistura MEA/ACN em diferentes frações molares, e foi encontrada um desvio na frequência do modo assimétrico $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, proporcional a diluição do sistema. Na Figura 18 tem-se a curva de variação da frequência do modo assimétrico $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ com a diluição (V/V) em acetonitrila (ACN). Esta variação na frequência do modo de estiramento pode ser um indicativo da diminuição das ligações de hidrogênio entre HO – N. Sendo assim foram realizadas simulações por dinâmica

molecular para investigar as modificações na estrutura da MEA causadas pela diluição em ACN.

Figura 18 - Curva de variação da frequência do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ com a diluição (V/V) em acetonitrila (ACN) obtida através de medidas de infravermelho.



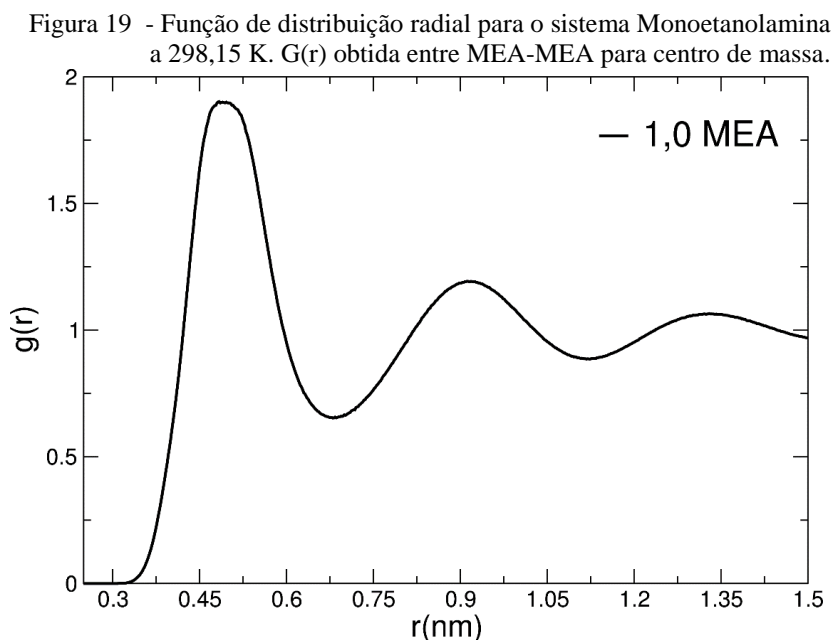
Fonte: Do autor

5.1.1 Estrutura

Após validação dos modelos, foram calculadas as propriedades de interesse. Na Figura 19 podemos ver a função de distribuição radial ($g(r)$) de centro de massa da interação MEA-MEA para o líquido puro. O primeiro pico possui um máximo em 0,5 nm e mínimo em 0,68 nm, sendo esta a primeira camada de coordenação do líquido puro, seguida por mais 2 camadas nas distâncias de 0,9 e 1,33 nm. Após 1,54 nm os picos existentes não possuem uma amplitude significativa devido a falta de ordenação do sistema a longas distâncias, resultado da fraca interação molecular de longo alcance, típica de líquidos, a função tende a 1 devido a normalização da mesma para a densidade do gás ideal.

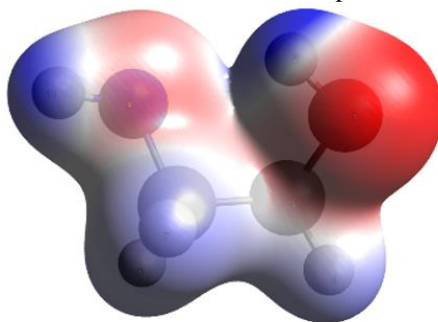
A MEA possui fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Orozco e colaboradores relatam que estas ligações são responsáveis pela geometria e propriedades termodinâmicas da molécula (OROZCO et al., 2013). Astad et al., 2007 mostram que as

ligações de hidrogênio entre MEA e água favorecem a reação com o CO_2 pois a água atua como base na formação do carbamato, já as ligações de hidrogênio entre o grupo álcool e os oxigênios do gás são responsáveis por estabilizar a estrutura e favorecer a cinética da reação.



Sendo assim, para uma maior compreensão da interação MEA-MEA devemos observar estas ligações de hidrogênio. De acordo com o livro do Atkins, uma ligação de hidrogênio pode ser definida como “Uma ligação formada por um átomo de hidrogênio que se posiciona entre dois átomos fortemente eletronegativos (O, N ou F). Os átomos eletronegativos podem estar em moléculas diferentes ou em posições diferentes da mesma molécula”. É mostrado na Figura 20 o mapa de potencial eletrostático calculado para MEA, obtido utilizando-se o programa *Gaussian09* (FRISCH, 1998) com método MP2 (DENG; GILBERT; GILL, 2015) e função base 6-311+G(dp) (ANDERSSON; UVDAL, 2005). Pode-se ver que o átomo de oxigênio possui uma maior concentração de carga negativa, mostrada pela coloração vermelha, sendo assim seu hidrogênio (HO) possuirá uma maior densidade de carga positiva quando comparado aos demais hidrogênios da molécula. Desta maneira pode-se observar que O será o átomo aceptor de hidrogênio de maior contribuição nas ligações de hidrogênios existentes.

Figura 20 - Potencial eletrostático calculado para a monoetanolamina.

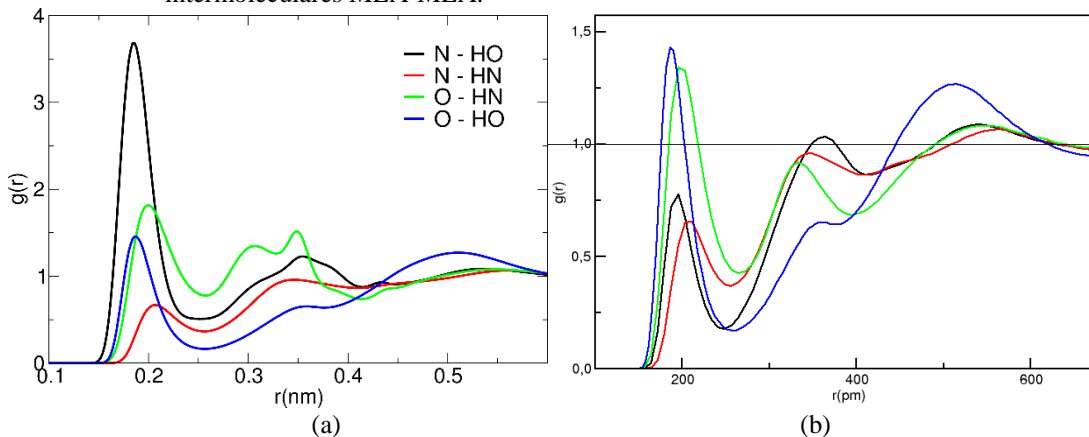


Nota: Obtido no programa Gaussian09 (Frisch, et al. 1998) utilizando o método MP2 e a função base 6-311+G(dp).

Fonte: Do autor

Porém o átomo de nitrogênio possui uma certa concentração de carga negativa devido sua eletronegatividade. Desta maneira, podemos esperar uma forte interação $N \cdots HO$ intramolecular, devido a proximidade destes átomos, esta interação estabiliza a molécula na conformação *gauche*. Segundo Simond e colaboradores existe uma competição entre as interações $N \cdots HO$ e $O \cdots HN$, o que resulta em duas estruturas *gauche*, uma com os átomos HN voltadas em direção ao átomo de oxigênio, e outra com os átomos voltados para fora da molécula, estas duas estruturas foram reproduzidas pelo campo de força desenvolvido por Da Silva et al., que utilizamos como comparação, mostrada em tópicos anteriores. (SIMOND et al., 2012)(DA SILVA et al., 2007) As duas conformações influenciam diretamente a absorção do dióxido de carbono, pois a reação é dependente da aproximação do CO_2 ao grupamento amina, sendo assim a conformação com os átomos HN voltados para o oxigênio é mais favorável à aproximação do gás.

Figura 21 - G(r) para as ligações de hidrogênio MEA-MEA, (b) g(r) para as ligações de hidrogênio intermoleculares MEA-MEA.



Nota: (a) Funções de distribuição radial parciais para as ligações de hidrogênio referentes a molécula de MEA, para o sistema Monoetanolamina à 298,15 K. (b) Funções de distribuição radial parciais para as ligações de hidrogênio intramoleculares para a molécula de MEA.

Fonte: Do autor

Esta forte interação pode ser observada na Figura 21(a), onde temos as $g(r)$ s parciais para as possíveis ligações de hidrogênio da MEA no sistema monoetanolamina puro à 298,15 K. Se observarmos a interação N \cdots HO podemos ver que seu pico inicia a distância menor que os demais picos, tendo seu máximo por volta de 0,17 nm, que é exatamente a distância entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio (HO) na molécula de MEA. Desta maneira podemos ver que esta maior intensidade e menor distância são devidas a existência da ligação de hidrogênio intramolecular N \cdots HO responsável pelo diedro. Se observamos a Figura 21(b) onde temos apenas as ligações intermoleculares, notamos que o primeiro pico referente a N \cdots HO possui a menor intensidade, isso nos mostra que esta interação possui uma contribuição intramolecular maior. Já as interações O \cdots HO e O \cdots HN possuem um comportamento similar e se mostram como grandes responsáveis pela coordenação das moléculas, o que pode ser visto devido a grande intensidade de seus picos quando comparado com as outras interações.

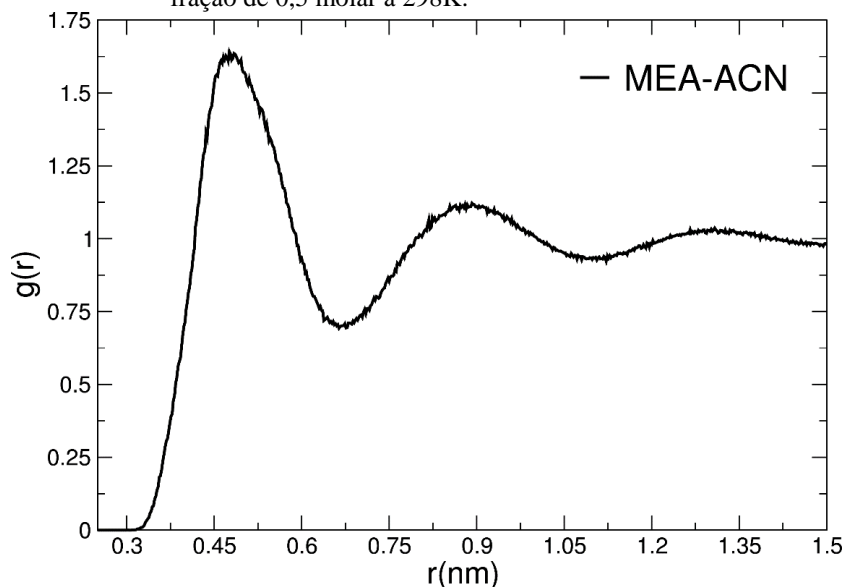
Observando a Figura 20 podemos ver que os átomos HN estão mais expostos do que HO, facilitando a interação com outras moléculas. Simond et al., contabiliza o número de ligações de hidrogênio intermoleculares para a MEA e encontra um valor de 2,0 para a interação O \cdots HN enquanto que para as outras interações este número não passa de 0,3. Se observarmos a Figura 21(b) veremos uma intensidade menor para o pico O \cdots HN quando comparado ao O \cdots HO, esta menor intensidade é devido ao tipo de cálculo realizado. Nesta $g(r)$ contabilizamos apenas um dos átomos HN, sendo assim é esperado uma intensidade maior neste pico se calcularmos para os dois átomos HN da molécula, o que corroboraria com o resultado encontrado por Simond. (SIMOND et al., 2012)

Field e colaboradores comparam as funções de distribuição radial O \cdots HO para água e MEA, encontrando uma amplitude maior na molécula de MEA evidenciando uma ligação de hidrogênio mais forte que a da água, este resultado explica a grande viscosidade e o alto ponto de fusão da monoetanolamina quando comparada com a água. (FIELD; RIVERA; MORA, 2000) Ainda observando a Figura 21 (b), podemos ver que em distâncias maiores do que 0,4 nm a interação O \cdots HO possui uma maior contribuição, devido às maiores concentrações de carga negativa e positiva nos átomos de O e HO, sendo esta interação a responsável principal da coordenação entre as moléculas em maiores distâncias.

Após as análises da monoetanolamina pura foram feitos cálculos a fim de se caracterizar a estrutura da mistura MEA/ACN, para isso foi calculado uma função de distribuição radial de centro de massa para MEA e ACN. Podemos ver na Figura 22 a $g(r)$ de centro de massa para ACN e MEA calculada para a fração de 0,5, a $g(r)$ tem seu primeiro pico máximo em 0,47 nm

e seu mínimo em 0,67 nm, estas distâncias são muito parecidas com as encontradas para a interação MEA-MEA, mostrada na Figura 19, nota-se a presença de duas camadas de coordenação uma em 0,47 nm e outra em 0,9 nm, estas similaridades na organização das estruturas mostram que há uma interação favorável entre as espécies.

Figura 22 - Função de distribuição radial de centro de massa para MEA-ACN na fração de 0,5 molar à 298K.



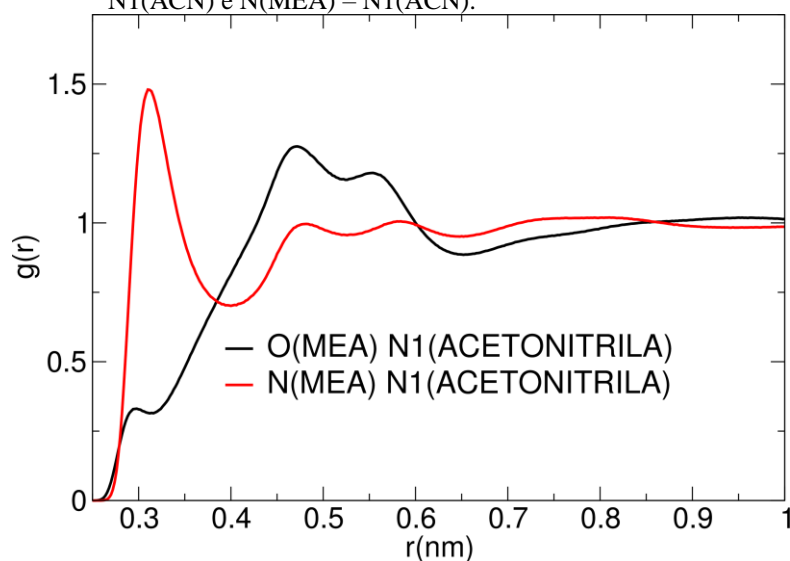
Fonte: Do autor

Para uma maior informação sobre a interação MEA-ACN foram computadas as $g(r)$ s parciais para os átomos N1 da ACN em relação ao oxigênio e nitrogênio da MEA. Através da Figura 23 podemos ver as $g(r)$ s parciais entre MEA e ACN, o primeiro máximo encontrado é para N(MEA)-N1(ACN) em 0,33 nm enquanto que O(MEA)-N1(ACN) tem seu máximo em aproximadamente 0,45 nm, o que nos mostra uma primeira interação entre os átomos de nitrogênio, o que já era esperado devido a diferença de concentração de cargas entre N e N1. A presença do máximo para O(MEA)-N1(ACN) é resultado da interação entre o oxigênio da monoetanolamina com o nitrogênio da acetonitrila que está se coordenando com o grupamento amina da MEA, por isso uma maior distância em relação ao N(MEA)-N1(ACN). Para uma maior informação de como se dá esta coordenação entre MEA e ACN foi calculada a função de distribuição combinada (*CDF*) na qual temos a função de distribuição radial juntamente com a função de distribuição angular.

A *CDF* foi calculada em relação aos átomos N(MEA) e N1(ACN) e o ângulo formado entre eles, podemos ver na Figura 24 o gráfico para esta função juntamente com o vetor utilizado no cálculo da *ADF*. Se observarmos o primeiro pico veremos uma grande concentração da população em ângulos acima de 90° graus, mostrando que esta coordenação é feita pela parte

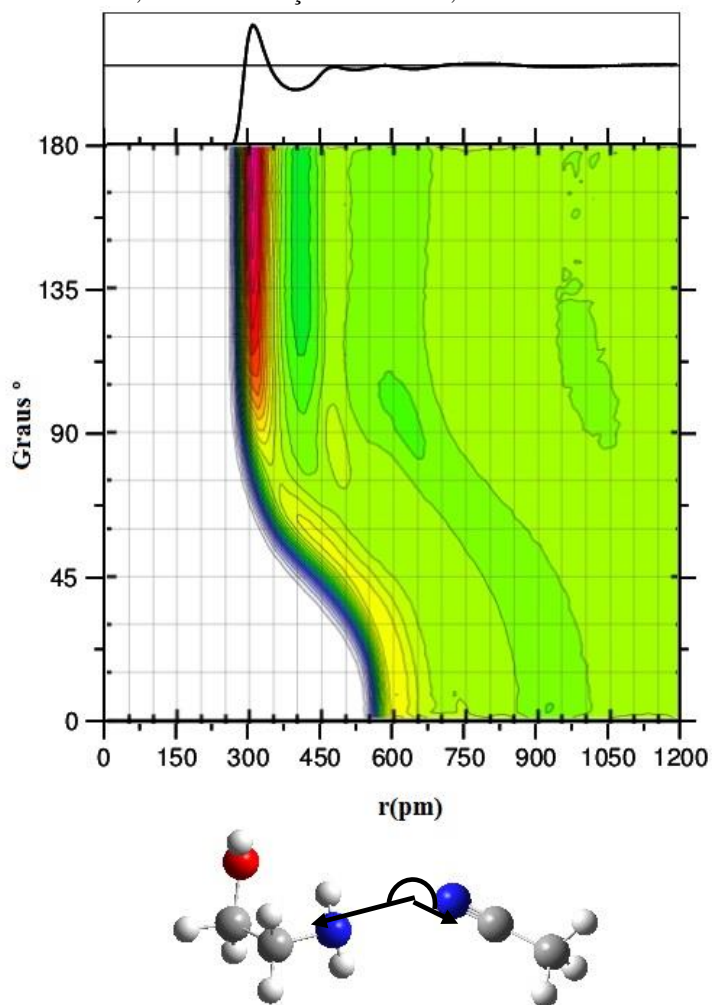
superior da MEA, se observamos a $g(r)$ veremos que ela praticamente tende a 1 após este primeiro pico, isto mostra que esta interação é uma coordenação fraca sendo quase inexistente a distâncias maiores. Isto pode ser visto também se olharmos a ADF , pois não há grandes diferenças nas orientações das moléculas nestas distâncias, o que corrobora com o resultado encontrado na Figura 23 no qual vemos que para regiões acima de 400 pm a interação preferencial é feita através do oxigênio da MEA.

Figura 23 – Função de distribuição radial parcial para os átomos O(MEA) – N1(ACN) e N(MEA) – N1(ACN).



Fonte: Do autor

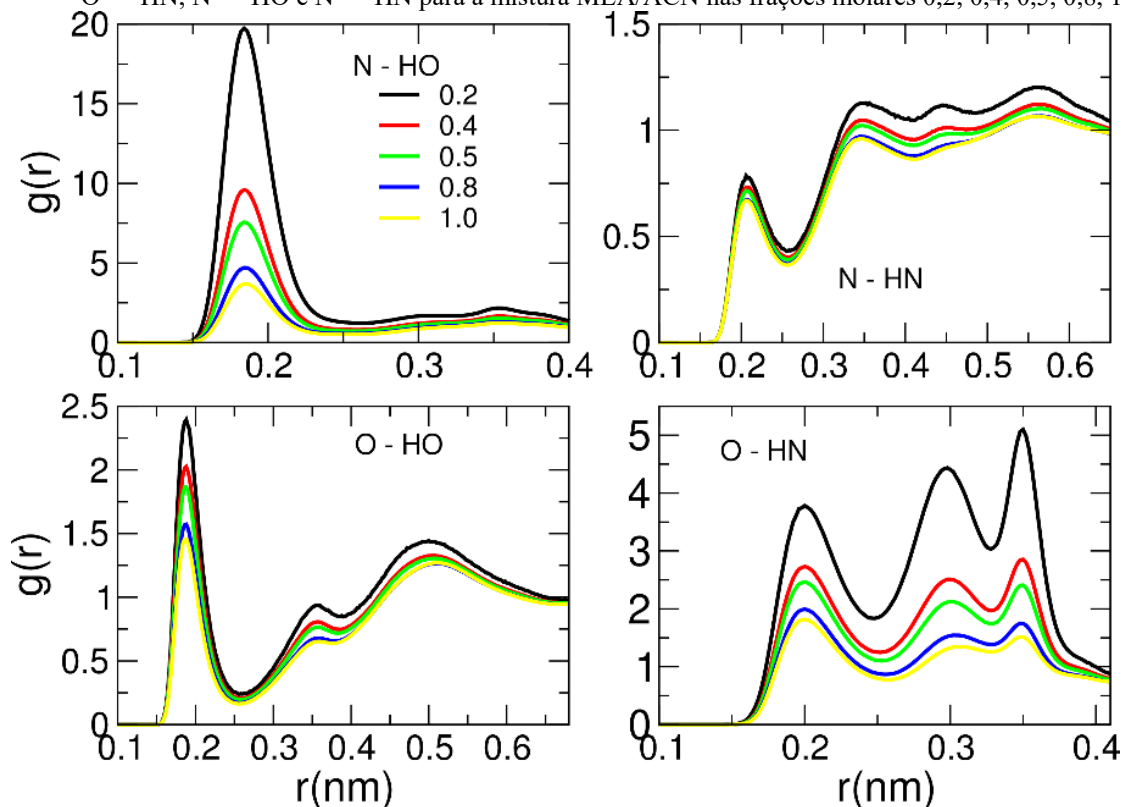
Figura 24 - Função de distribuição combinada $g(r)$ X ADF para N(ACN)-N(MEA) com o vetor C—N – N na fração de 0,5 molar na fração molar de 0,5.



Fonte: Do autor

Como a interação entre MEA e ACN se dá pelo nitrogênio de ambas as espécies, é esperado que esta interação cause alguma perturbação nas ligações de hidrogênio envolvendo o grupamento amina, o que é o objetivo desta diluição. Para avaliar estas perturbações foram calculadas as $g(r)$ s parciais para as possíveis ligações de hidrogênio inter e intramolecular da MEA em todas as frações.

Figura 25 - Funções de distribuição radial parcial para as ligações de hidrogênio da molécula de MEA, O ... HO, O ... HN, N ... HO e N ... HN para a mistura MEA/ACN nas frações molares 0,2, 0,4, 0,5, 0,8, 1,0.



Fonte: Do autor

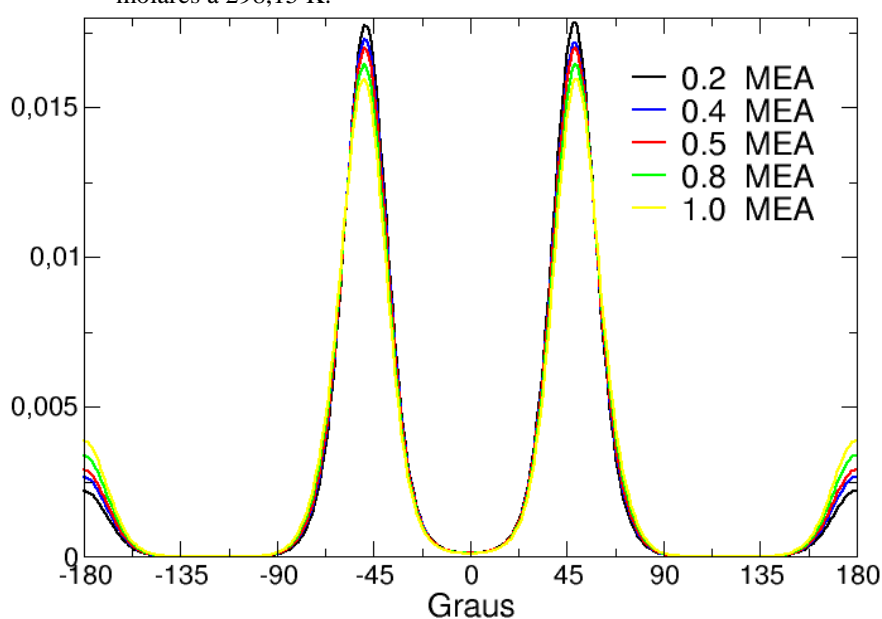
Como podemos ver na Figura 25 onde temos estas funções de distribuição radial, quanto maior for a concentração de ACN na mistura maior é a intensidade das interações, observando a $g(r)$ para N ... HO vemos que a intensidade do pico passa de 3 na fração de 1,0 (MEA pura) para 20 na fração de 0,2 (maior concentração de ACN). Este aumento no pico mostra que estas interações estão se tornando mais intensas, há um aumento na população destas interações sem modificar a organização do sistema pois as distâncias em r são mantidas. Este comportamento pode ser visto em todas as $g(r)$ s calculadas na Figura 25

Estas intensificações das ligações de hidrogênio da MEA são resultadas das mudanças na geometria preferencial da molécula, a monoetanolamina possui basicamente duas geometrias; *gauche* e *trans*, sendo que dentro da geometria *gauche* há outras duas geometrias dependentes das orientações dos hidrogênios HO e HN. A Fonte: Do autor

mostra a distribuição angular do diedro N C C O para a molécula de MEA em todas as frações molares, observando a figura vemos que para todas as frações a geometria preferencial é a *gauche* (maior população em ângulos de 50°), este resultado corrobora com os resultados encontrados no cálculo em fase gasosa utilizando o método de Hartree-Fock e a base 6-311G(d,p) visto na Figura 27 Se observarmos a distribuição do diedro em todas as frações

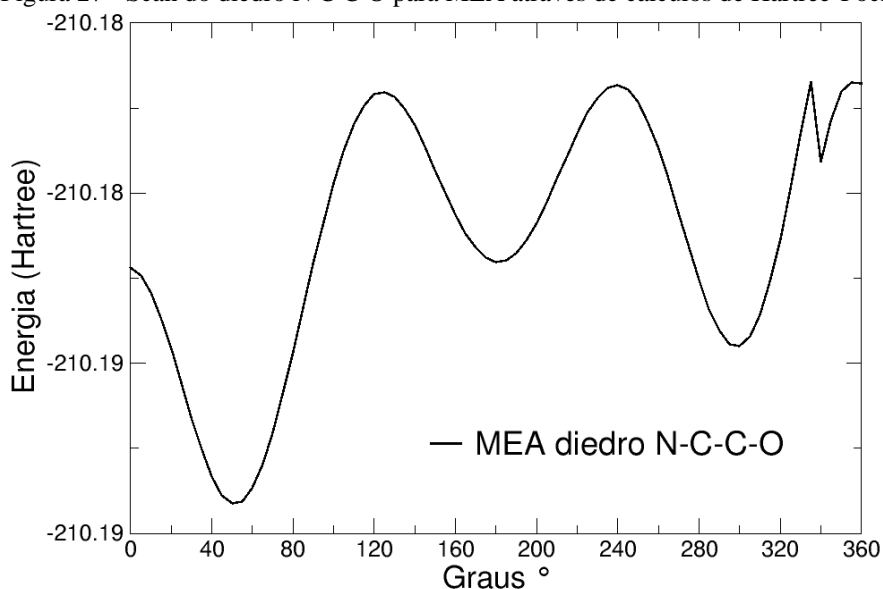
molares veremos um aumento na população da geometria gauche proporcional a diminuição de moléculas de monoetanolamina na solução, esta maior preferência pela geometria gauche é a causa da intensificação das ligações de hidrogênio na MEA.

Figura 26 - Distribuição angular do diedro N C C O para MEA em todas as frações molares à 298,15 K.



Fonte: Do autor

Figura 27 - Scan do diedro N C C O para MEA através de cálculos de Hartree-Fock.

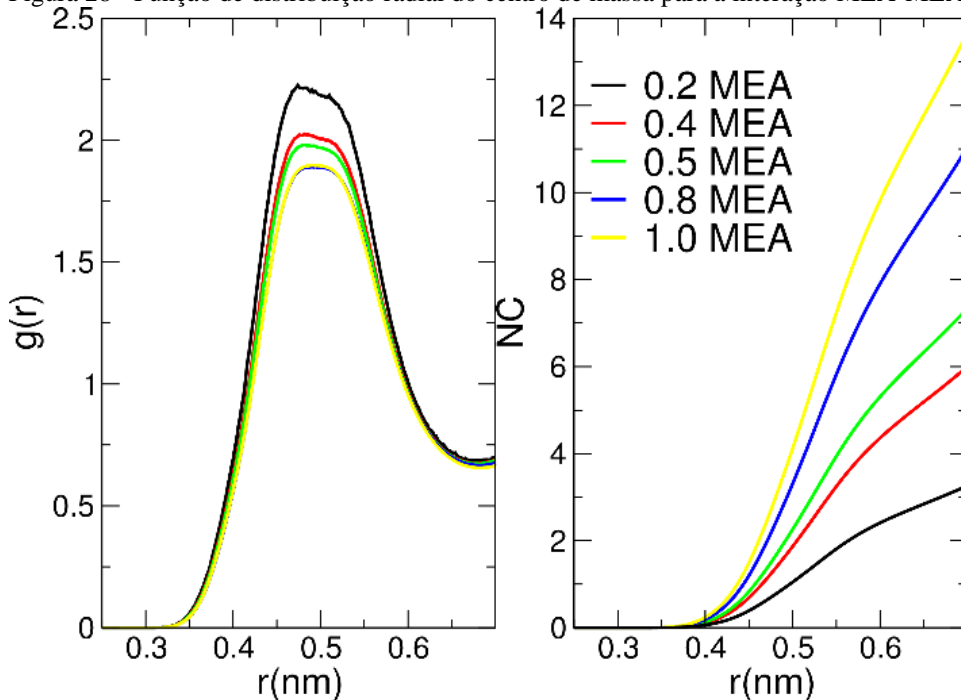


Fonte: Do autor

Para avaliar o comportamento das moléculas de MEA e ACN no sistema, foram calculadas funções de distribuição radial intermoleculares para centro de massa entre monoetanolamina e acetonitrila. A função de distribuição radial para centro de massa entre as

espécies MEA-MEA pode ser vista na Figura 28(a) e (b) onde temos o número de coordenação entre as espécies. Observando a Figura 28 (a) podemos ver o pico referente à primeira camada de coordenação entre MEA-MEA, é encontrado o mesmo comportamento demonstrado para as $g(r)$ s parciais das ligações de hidrogênio na mistura, quanto maior for a diluição do sistema maior será a intensidade do pico, isso nos mostra que quanto menos monoetanolamina o sistema possui, maior será a interação entre eles na primeira camada de coordenação. Ao observar o número de coordenação para esta camada na Figura 28 (b) observamos o comportamento contrário, quanto menor é a fração molar de MEA na mistura, menor será o número de coordenação, isto já é esperado devido ao menor número de moléculas de MEA existentes na solução.

Figura 28 - Função de distribuição radial do centro de massa para a interação MEA-MEA.

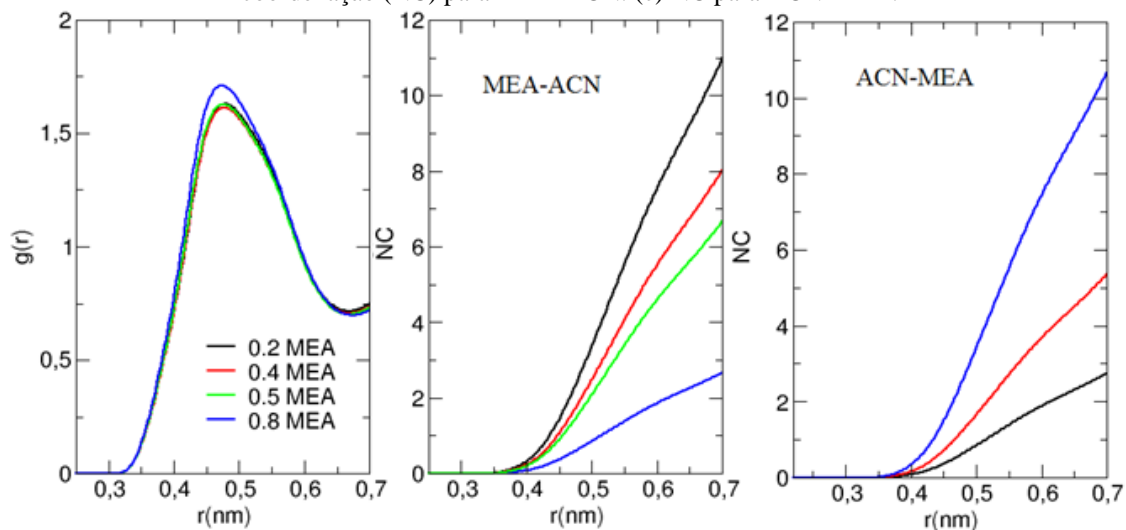


Nota: Misturas MEA/ACN na temperatura de 298 K.
Fonte: Do autor

Podemos ver o mesmo tipo de $g(r)$ para MEA-ACN na Figura 29, em (a) temos o primeiro pico da $g(r)$ de centro de massa para MEA-ACN em (b) o número de coordenação relativo ao número de acetonitrila ao redor de monoetanolamina e em (c) o número de coordenação de MEA ao redor de ACN também neste primeiro pico. Nota-se que só há uma modificação na intensidade do pico na fração com menor concentração de ACN, isto indica que esta interação é pouco alterada pela concentração das espécies na mistura. Observando os

números de coordenação em (b) e (c) veremos um comportamento similar, em (b) onde é contabilizado o número de ACN ao redor de MEA veremos que quanto maior a concentração de ACN no meio maior será o número de coordenação, já em (c) no qual é mostrado o número de MEA ao redor de ACN vemos que quanto maior a concentração de MEA maior é o número de coordenação. Observando estes resultados podemos concluir que ocorre uma mistura entre as espécies, porém há uma maior preferência da monoetanolamina por moléculas de MEA, o que é mostrado pelo aumento do número de coordenação e da intensidade da interação MEA-MEA, esta maior preferência é devida as fortes ligações de hidrogênio.

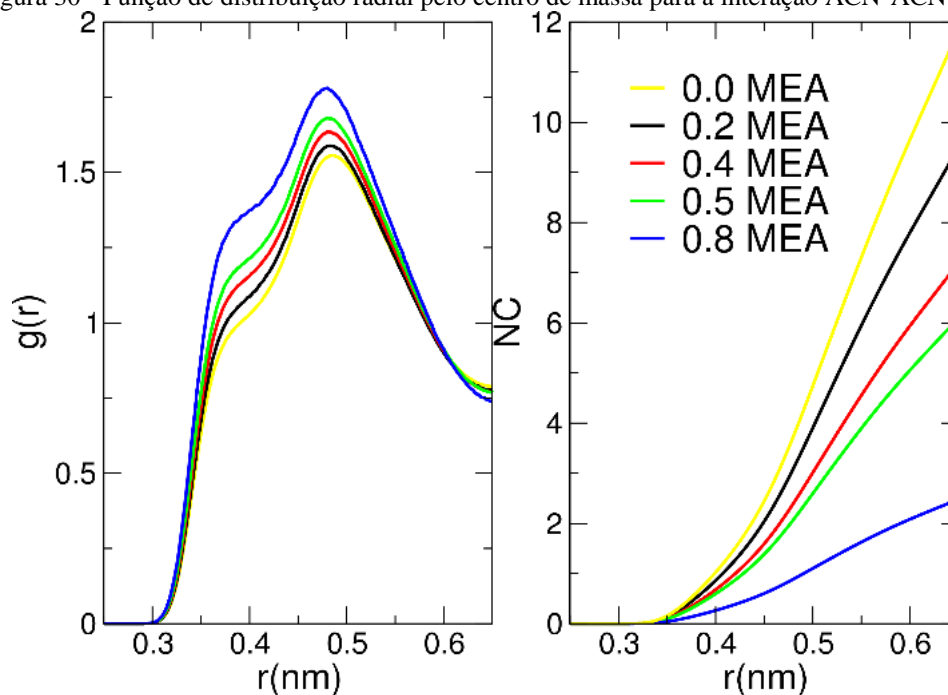
Figura 29 - (a) $G(r)$ pelo centro de massa para MEA-ACN em todas as frações à 298 K. (b) Número de coordenação (NC) para MEA-ACN. (c) NC para ACN-MEA.



Fonte: Do autor

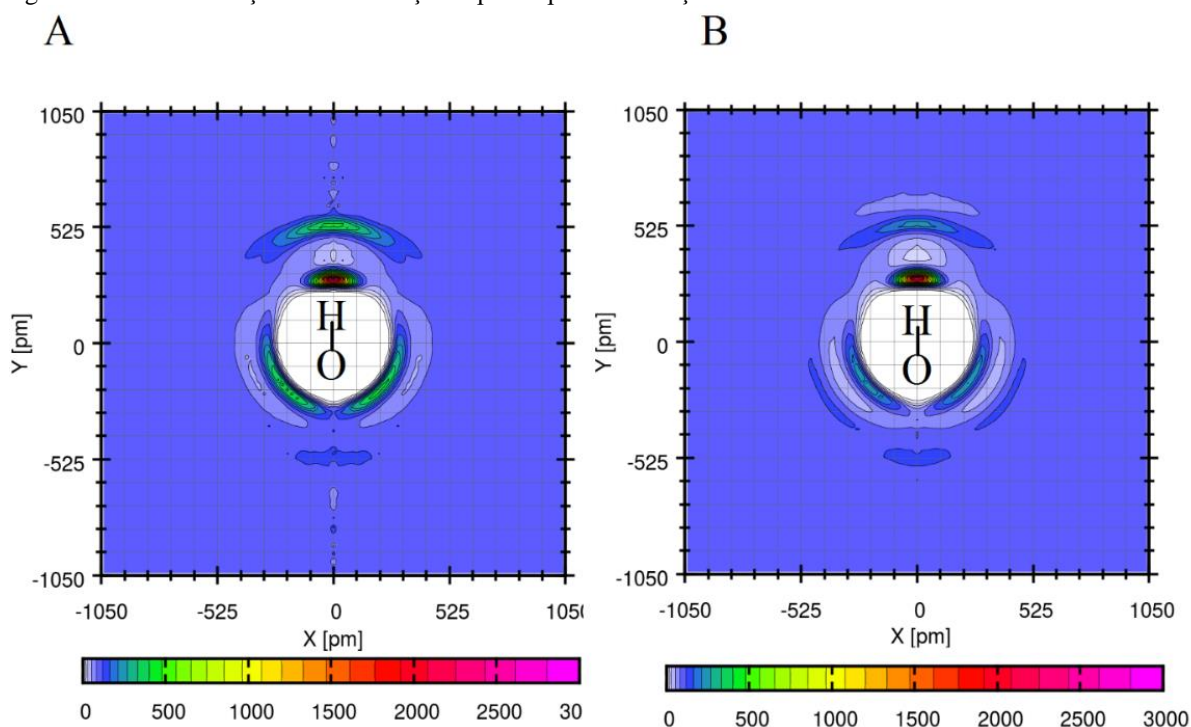
Para avaliar o efeito da solubilidade na organização das moléculas de ACN foi computada a função de distribuição radial para centro de massa de ACN em relação a ACN e o número de coordenação relativo ao primeiro pico, que podem ser vistos na Figura 29 (a) e (b) respectivamente. É visto um comportamento muito parecido com o encontrado para MEA-MEA, quanto menor a concentração de acetonitrila no meio maior será a intensidade do pico e menor será o número de coordenação entre as espécies. Comparando as três $g(r)$ s mostradas na Figura 28 (a), Figura 29 (a) e Figura 30 (a) podemos chegar à conclusão de que embora a coordenação entre MEA e ACN seja favorável (o que é mostrado pelos números de coordenação na Figura 29 (b) e (c)), há uma intensificação nas interações MEA-MEA e ACN-ACN quando estes estão em concentrações baixas, o que mostra uma preferência de coordenação entre moléculas iguais.

Figura 30 - Função de distribuição radial pelo centro de massa para a interação ACN-ACN.



Nota: Misturas MEA/ACN na temperatura de 298 K.
Fonte: Do autor

Figura 31 - Pseudo função de distribuição espacial para a interação O \cdots HO.



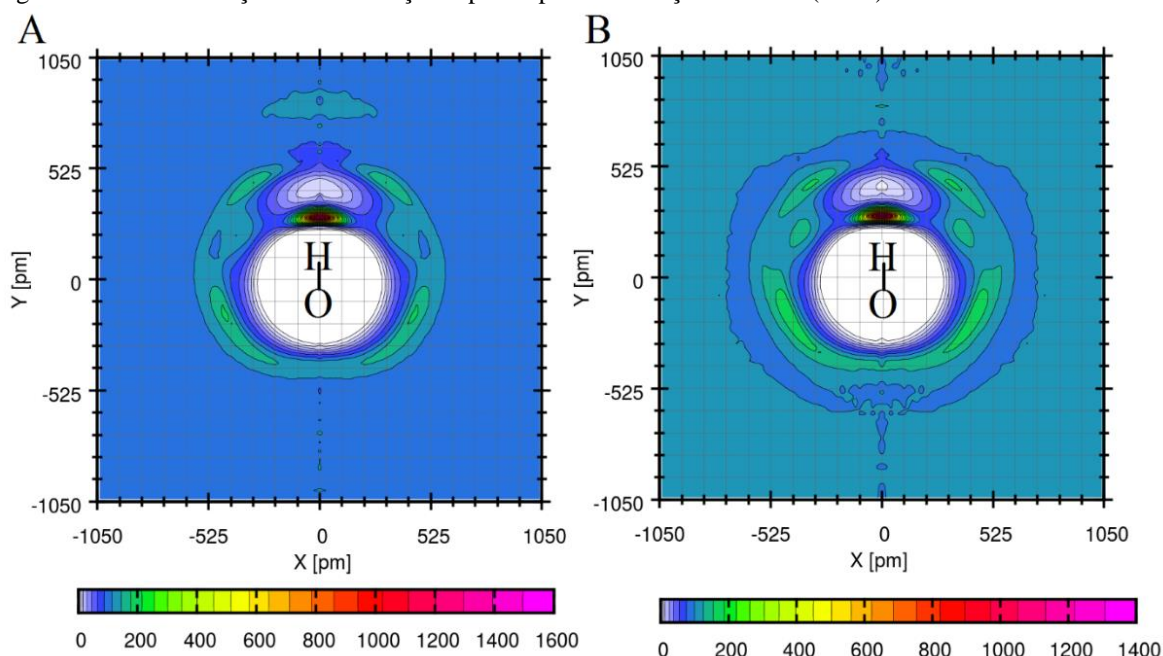
Nota: Frações molares 0,2 (A) e 1,0 (B), à temperatura de 298,15 K.
Fonte: Do autor

A Figura 31 mostra a pseudo função de distribuição espacial para a interação O \cdots HO. Podemos ver em (a) a menor fração molar de MEA e em (b) monoetanolamina pura. Não há

mudanças no ambiente local da interação, apenas uma maior população de moléculas de MEA em uma segunda camada de coordenação (região de 525 nm em Y) devido a presença da acetonitrila. Este mesmo comportamento é visto na Figura 25 para a interação $O \cdots HO$.

A Figura 26 mostra a pseudo função de distribuição espacial ($pSDF$) para a interação entre o hidrogênio ligado ao oxigênio da molécula de MEA e o nitrogênio da acetonitrila nas frações molares 0,2 (a) e 0,5 (b). Podemos ver que a acetonitrila ocupa regiões próximas a moléculas de monoetanolamina, isso faz com que ocorra uma competição entre as moléculas. Porém, a preferência da monoetanolamina pelas ligações de hidrogênio entre MEA-MEA, fazem com que a acetonitrila ocupe as regiões restantes ao redor da MEA.

Figura 32 - Pseudo função de distribuição espacial para a interação $HO \cdots N(ACN)$.



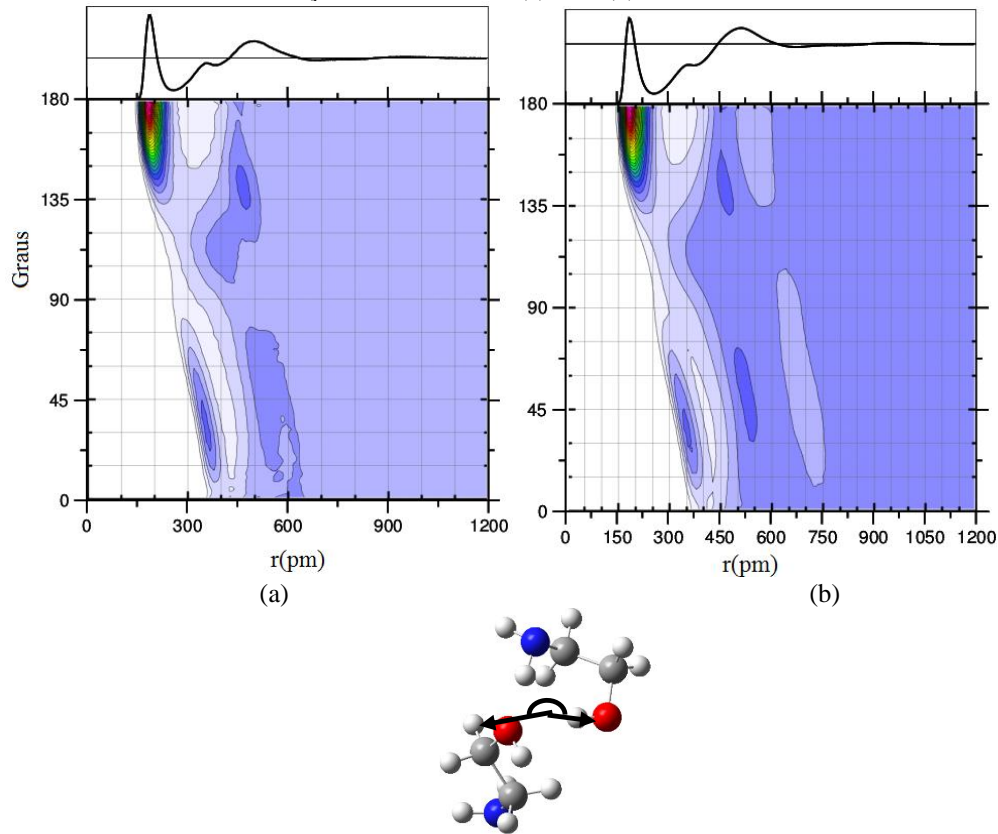
Nota: Frações molares 0,2 (A) e 0,5 (B), à temperatura de 298,15 K.

Fonte: Do autor

Foram calculadas funções de distribuição combinadas para verificar modificações na geometria espacial das moléculas de MEA. Temos na Figura 33 a CDF para a interação intermolecular $O \cdots HO$ que, como foi dito anteriormente é a interação de maior importância a longas distâncias. Pode-se ver em (a) a fração molar com menor concentração de MEA (0,2) e em (b) o sistema contendo apenas monoetanolamina, se observarmos a $g(r)$ veremos que há uma diminuição do pico próximo a 600 pm e um aumento do primeiro pico. Se analisarmos as $CDFs$ veremos que a única alteração no sistema é aproximadamente acima de 600 pm onde vemos uma diminuição da população mostrado pela diminuição da intensidade da cor azul,

porém há duas regiões com maiores concentrações vistas entre 500 e 600 pm este é mais um indício de que a diluição do sistema diminui as interações a longas distâncias mas cria um aumento em regiões curtas, devido a preferência pela interação MEA-MEA.

Figura 33 - (CDF) para as misturas MEA/ACN para a $g(r)$ da interação intermolecular O \cdots HO e a ADF para O \cdots HO—O nas frações molares de 0,2(a) e 1,0(b).



Fonte: Do autor

A entalpia de vaporização ΔH_{vap} para líquidos pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\Delta H_{vap} = [E_{intra}(g) + k_B T] - [E_{intra}(l) + E_{inter}(l)] \quad (34)$$

Na qual E_{intra} é computado através de simulações de DM para apenas uma molécula nas mesmas condições que as simulações das frações molares. As energias intermoleculares para a mistura foram calculadas através da seguinte equação:

$$E_{inter} = \frac{E_{pot} - N_{ACN} E_{intra,ACN}(g) - N_{MEA} E_{intra,MEA}(g)}{N_{ACN} + N_{MEA}} \quad (35)$$

Onde N_{ACN} e N_{MEA} são os números de moléculas de acetonitrila e monoetanolamina respectivamente. O calor de excesso da mistura ΔH_{mis} pode ser obtido pela equação mostrada abaixo:

$$\Delta H_{mis} = \frac{E_{pot} - N_{ACN} E_{INTER,ACN} - N_{MEA} E_{INTER,MEA}}{N_{ACN} + N_{MEA}} \quad (36)$$

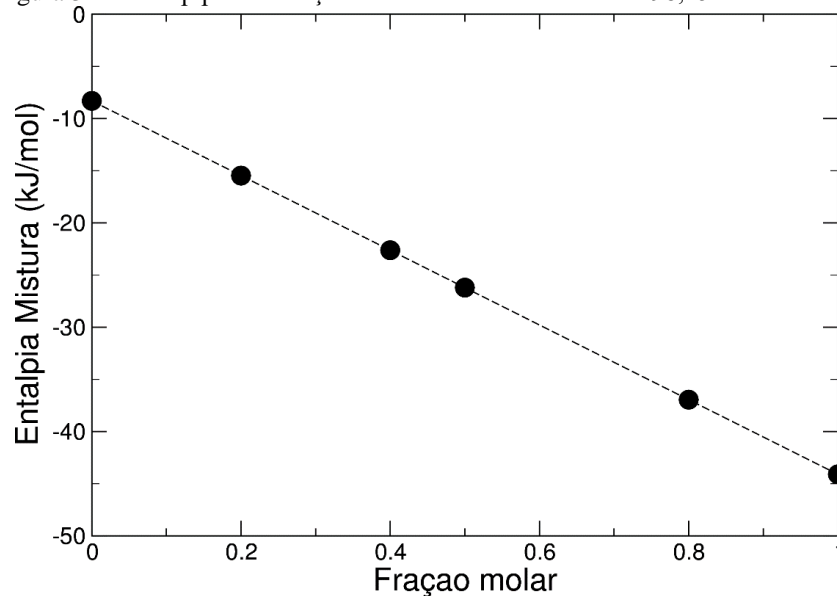
Onde $E_{INTER,ACN}$ e $E_{INTER,MEA}$ foram obtidos pela equação (36). Os valores para $E_{INTER,ACN}$, $E_{INTER,MEA}$, ΔH_{mis} e ΔH_{vap} são mostrados na Tabela 6:

Tabela 6 - Energia intermolecular e ΔH_{vap} para todas as frações molares.

Fração	N_{ACN}	N_{MEA}	E_{inter} (kJ/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
0,0	1400	0	-8,367	-8.301
0,2	1120	280	-15,519	-15.462
0,4	840	560	-22,671	-22.624
0,5	700	700	-26,247	-26.205
0,8	280	1120	-36,977	-36.947
1,0	0	1400	-44,131	-44.110

Fonte: Do autor

Figura 34 - ΔH_{vap} para as frações molares de MEA/ACN à 298,15 K.



Fonte: Do autor

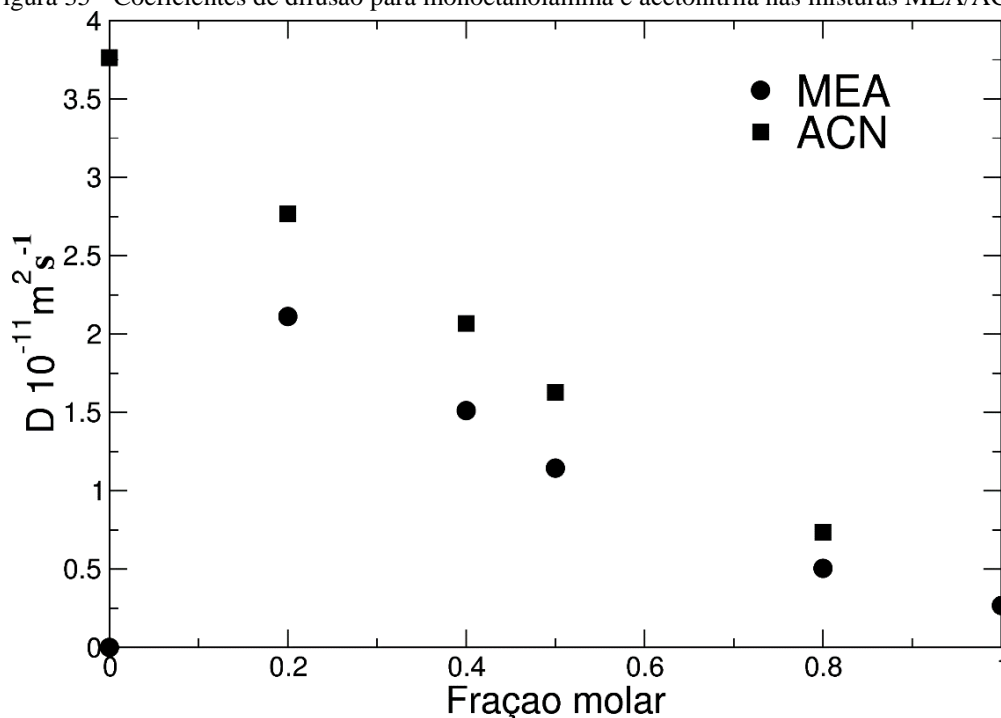
A Figura 34 mostra o ΔH_{vap} para a mistura MEA/ACN em todas as frações molares, podemos ver a diminuição da entalpia de vaporização da mistura em relação ao aumento da

fração molar de monoetanolamina. Esta diminuição mostra que a formação de mistura é favorável.

5.1.2 Propriedades de Transporte

Para avaliar as propriedades de transporte e mobilidade das espécies em solução, foram calculados os coeficientes de difusão para monoetanolamina e acetonitrila utilizando a relação de Einstein descrita acima. Através da Figura 35 podemos ver os coeficientes de difusão calculados; monoetanolamina (quadrados) e acetonitrila (círculos), há uma diminuição na difusividade das partículas proporcional ao aumento da fração molar. A difusividade de uma espécie está correlacionada com seu tamanho e as interações entre as partículas, sendo assim, esta diminuição da mobilidade de MEA e ACN em relação ao aumento da fração molar é devido ao grande tamanho da MEA e a forte interação MEA-MEA. Podemos relacionar esta diminuição da difusividade devido a grande viscosidade da monoetanolamina.

Figura 35 - Coeficientes de difusão para monoetanolamina e acetonitrila nas misturas MEA/ACN.



Fonte: Do autor

A Tabela 7 resume as viscosidades experimentais obtidas por colaboração com o laboratório de espectroscopia molecular (LEM) da USP. O comportamento da viscosidade

corroborar com o observado pelo coeficiente de difusão, conforme há um aumento de monoetanolamina na fração molar, há um aumento das interações entre as moléculas.

Podemos correlacionar a viscosidade com o coeficiente de difusão através do raio hidrodinâmico. Para isso é necessário obter o coeficiente de difusão médio de cada fração molar.

$$D_m = (1-x)D_{ACN} + xD_{MEA} \quad (37)$$

No qual D_m , D_{ACN} e D_{MEA} são os coeficientes de difusão médio, para acetonitrila e monoetanolamina respectivamente, x é a fração molar de MEA. Os coeficientes de difusão médios estão listados na Tabela 7:

Tabela 7 - Viscosidades experimentais e coeficientes de difusão médios.

Fração molar	Viscosidade (mPa.s)	D_m ($10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	r (nm)
0	0,441	3,76	0,130
0,2	0,760	2,63	0,100
0,4	1,612	1,84	0,070
0,8	10,092	1,38	0,039
1,0	25,614	0,54	0,028

Fonte: Do autor

O raio hidrodinâmico pode ser obtido através da relação de Stokes-Einstein para a obter o coeficiente de difusão através da viscosidade de um sistema:

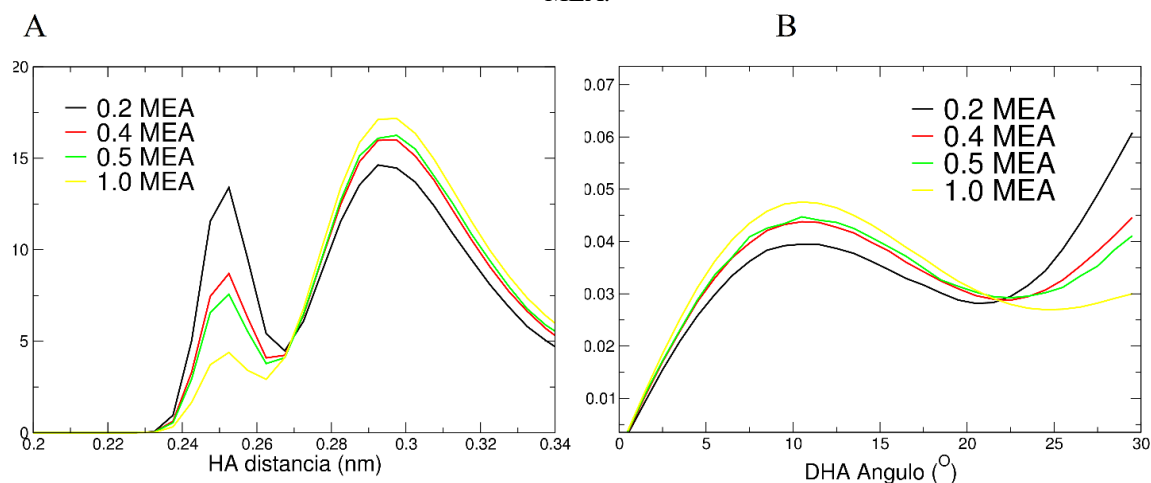
$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (38)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, D_m o coeficiente de difusão médio obtido pela equação (37), η a viscosidade e r o raio hidrodinâmico. Os valores para o raio hidrodinâmico estão resumidos na Tabela 8, há uma diminuição do raio hidrodinâmico em relação ao aumento da fração molar. Como mostrado nas pSDFs as moléculas de ACN tendem a ocupar a mesma região que as moléculas de MEA, e como mostrado nas $g(r)$ s há uma intensificação nas interações MEA-MEA da primeira camada, sendo assim há um aumento da população de moléculas, gerando o raio hidrodinâmico maior.

5.1.3 Análise das ligações de hidrogênio

Foram analisadas as distâncias das ligações de hidrogênio entre as moléculas de MEA. Observando a Figura 36 podemos ver em (a) um aumento da população das ligações de hidrogênio nas distâncias abaixo de 0,26 nm, e uma modificação nos ângulos (b) devido a presença da molécula de ACN entre as moléculas de MEA. Estas mudanças na geometria das ligações de hidrogênio estão correlacionadas com as mudanças na geometria *gauche* da molécula de MEA.

Figura 36 - Distribuição da distância (A) e ângulo (B) entre as ligações de hidrogênio entre as moléculas de MEA.



Fonte: Do autor

O número de ligações de hidrogênio em cada mistura pode ser visto na Tabela 8 há um aumento do número de ligações de hidrogênio entre as moléculas de monoetanolamina, resultado do maior número de moléculas presentes na fração molar.

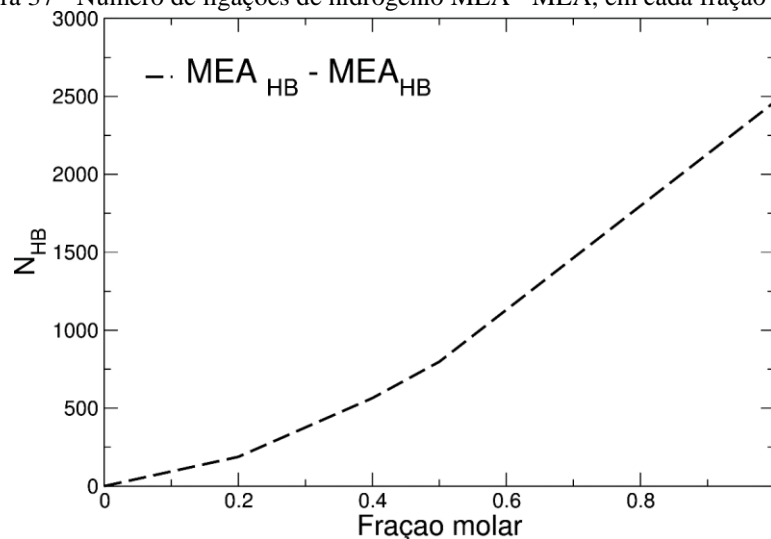
Na Tabela 8 estão listados os valores para o número de ligações de hidrogênio por molécula de MEA.

Tabela 8 - Constantes de formação, quebra, tempos de vida e número de ligações de hidrogênio por molécula.

Fração molar	K	k'	τ_{HB}	$N_{HB}/\text{molécula}$
0,2	0,2433	$7,41 \times 10^{-10}$	11,04	0,67
0,4	0,1926	$2,75 \times 10^{-7}$	4,36	1,00
0,5	0,2294	$1,08 \times 10^{-9}$	5,19	1,14
0,8	0,1227	$5,37 \times 10^{-10}$	8,15	1,52
1,0	0,09	$2,03 \times 10^{-9}$	4,10	1,76

Fonte: Do autor

Figura 37 - Número de ligações de hidrogênio MEA - MEA, em cada fração molar.



Fonte: Do autor

Observando os tempos de vida para as ligações de hidrogênio mostrados na Figura 37 podemos ver que não há uma correlação entre as mudanças nos tempos de vida. Sendo assim, podemos concluir que a diluição de monoetanolamina em acetonitrila apenas diminui o número de ocorrências de ligação de hidrogênio devido ao número de moléculas na mistura e modifica sua geometria e orientação.

A diluição da monoetanolamina em acetonitrila mostrou um resultado contrário do esperado, pois a diluição intensificou as interações da MEA, ao invés de criar uma diminuição destas ligações e uma maior exposição do grupamento amina. Porém esta maior interação pode ainda ser favorável à absorção de CO_2 , já que ela cria um aumento na população de moléculas na conformação *gauche*.

Conforme mostrado por Carneiro et al., esta conformação possui uma maior basicidade, o que favorece a reação com o gás, pois o CO_2 ataca a MEA como um ácido de Lewis. (ORESTES; MACHADO RONCONI; CARNEIRO, 2014)

5.2 ESTRUTURA DO AMBIENTE LOCAL DA MISTURA 1-ETIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO BIS(TRIFLUORSULFONIL)IMIDA/ CO_2

Em trabalho publicado recentemente, foi mostrado que a chave para a captura de CO_2 por líquido iônico está na termodinâmica do sistema, sendo assim algumas questões foram deixadas para trás. Quais os efeitos da solubilização do CO_2 nas propriedades de transporte do

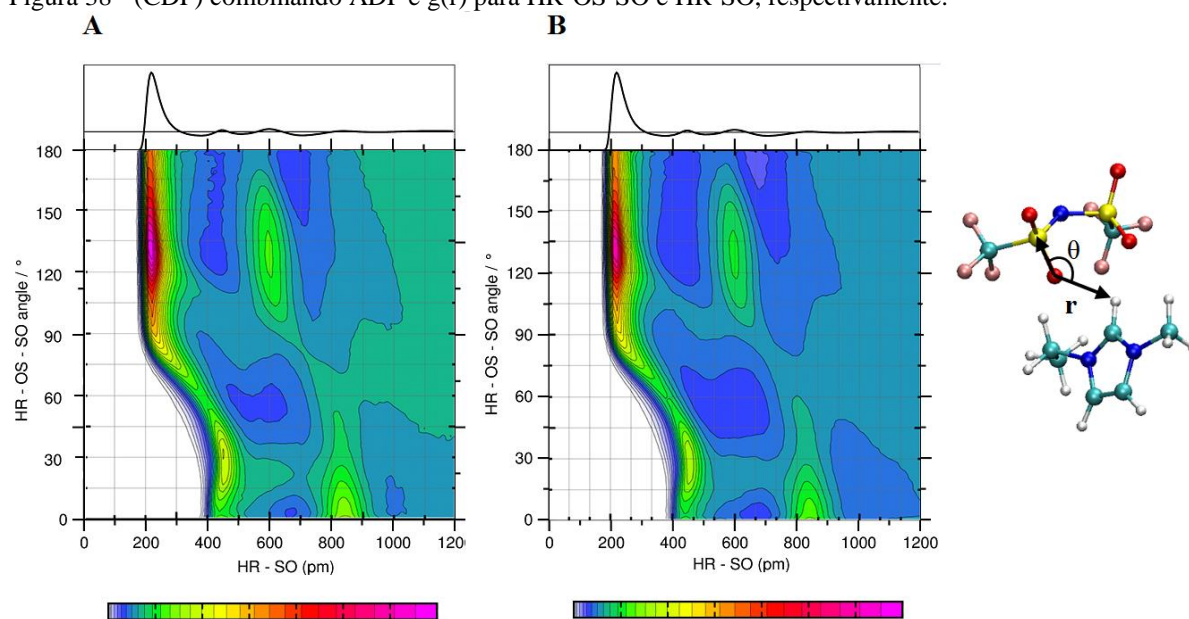
líquido iônico? Como se organiza a estrutura de ambiente local do gás? (LOURENÇO et al., 2013).

Para avaliar estes efeitos foram realizadas simulações por dinâmica molecular da mistura $[C_2mim][Tf_2N]/CO_2$ em diferentes frações molares a fim de verificar a orientação e a interação e a estrutura de ambiente local do gás, e os efeitos causados na estrutura e propriedades de transporte do líquido iônico devido a presença do CO_2 .

5.2.1 Ambiente Local das Interações CO_2 -Cátion, CO_2 -Ânion e Cátion-Ânion

Para avaliar a estrutura de ambiente local das interações CO_2 -cátion, CO_2 -ânion e cátion-ânion, foram calculadas funções de distribuição combinadas (*CDF*) utilizando o software *Travis* (BREHM; KIRCHNER, 2011), este tipo de função de distribuição têm ganhado cada vez mais adeptos. O uso destas distribuições combinadas nos permite avaliar diferentes propriedades, e correlaciona-las de maneiras mais simples e objetiva, o que nos dá a possibilidade de obter correlações entre diferentes funções de distribuição. (HOLLÓCZKI et al., 2013)(HOLLÓCZKI et al., 2013)(FIRAHA; KIRCHNER, 2014)(THOMAS et al., 2014)

Figura 38 - (CDF) combinando ADF e $g(r)$ para HR-OS-SO e HR-SO, respectivamente.



Nota: Interação cátion-ânion em $[C_2mim][Tf_2N]$ (a) e $[C_2mim][Tf_2N]/CO_2$ (b) em (c) um snapshot representando esta interação.

Fonte: Do autor

A Figura 38 (a) mostra a função de distribuição combinada (*CDF*) para a interação cátion-ânion no líquido iônico puro à 313 K, combinando as funções de distribuição angular e radial para HR-OS-SO e HR-SO respectivamente, (para a estrutura e vetores veja a Figura 38 (c)). Esta mesma interação é descrita pela função de distribuição espacial (*SDF*) calculada previamente (veja Fig 5 em (LOURENÇO et al., 2013)). É evidente que a maior distribuição para HR-OS-SO está nos ângulos 135° em 250 pm, ou seja, em cima do anel imidazólio. A orientação do ânion em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio ocorre em duas maneiras, em cima do plano do anel imidazólio ou no plano do anel.(WEBER et al., 2013) Ânions volumosos como o [Tf2N]⁻ tendem a se organizar ao redor do anel imidazólio, devido ao seu grande tamanho, já ânions menores como [Cl]⁻ tendem a se organizar no plano do anel devido à presença dos hidrogênios ácidos, formando assim fracas ligações de hidrogênio entre o cátion e ânion.(SKARMOUTSOS et al., 2012)

Fuji et al., realizou experimentos espectroscópicos (RMN e LAXS) juntamente com simulações por dinâmica molecular de [C₂mim][Tf2N], explorando diferentes conformações de cátion e ânion. Os resultados experimentais e teóricos mostraram a orientação do [Tf2N] ao redor do anel imidazólio, coordenando ao mesmo tempo com a parte superior e inferior do anel. As maiores populações abaixo de 90° sugerem uma preferência pelas interações do tipo carga-carga entre cátion e ânion, em vez das ligações de hidrogênio entre O-[Tf2N]⁻ and C-H[C₂mim]⁺ (FUJII et al., 2008).

A Figura 38 (b) mostra a mesma função de distribuição para a interação HR-OS-SO e HR-SO na mistura 0,135. Observando a *g(r)* fica evidente que a estrutura do LI não sofre alterações devido a presença do CO₂, isto é devido ao fato de que o CO₂ tende a ocupar espaços vazios na estrutura de cátion-ânion, sem perturbar a ordem do sistema (LOURENÇO et al., 2013). A função de distribuição angular sofre uma ligeira mudança na presença da molécula de gás, a maior população é encontrada agora em torno de 135° (enquanto que para o LI puro esta mesma população se encontra em 120°). Esta mudança é devido ao pequeno afastamento sofrido pelo cátion e ânion para alojar a molécula de dióxido de carbono. Este afastamento é a causa da expansão de volume encontrada em LIs ao solubilizar o CO₂ (BLANCHARD; HANCU, 1999), (BHARGAVA; BALASUBRAMANIAN, 2007b), (SHIFLETT; YOKOZEKI, 2005)(HUANG et al., 2005), (SHANNON et al., 2012).

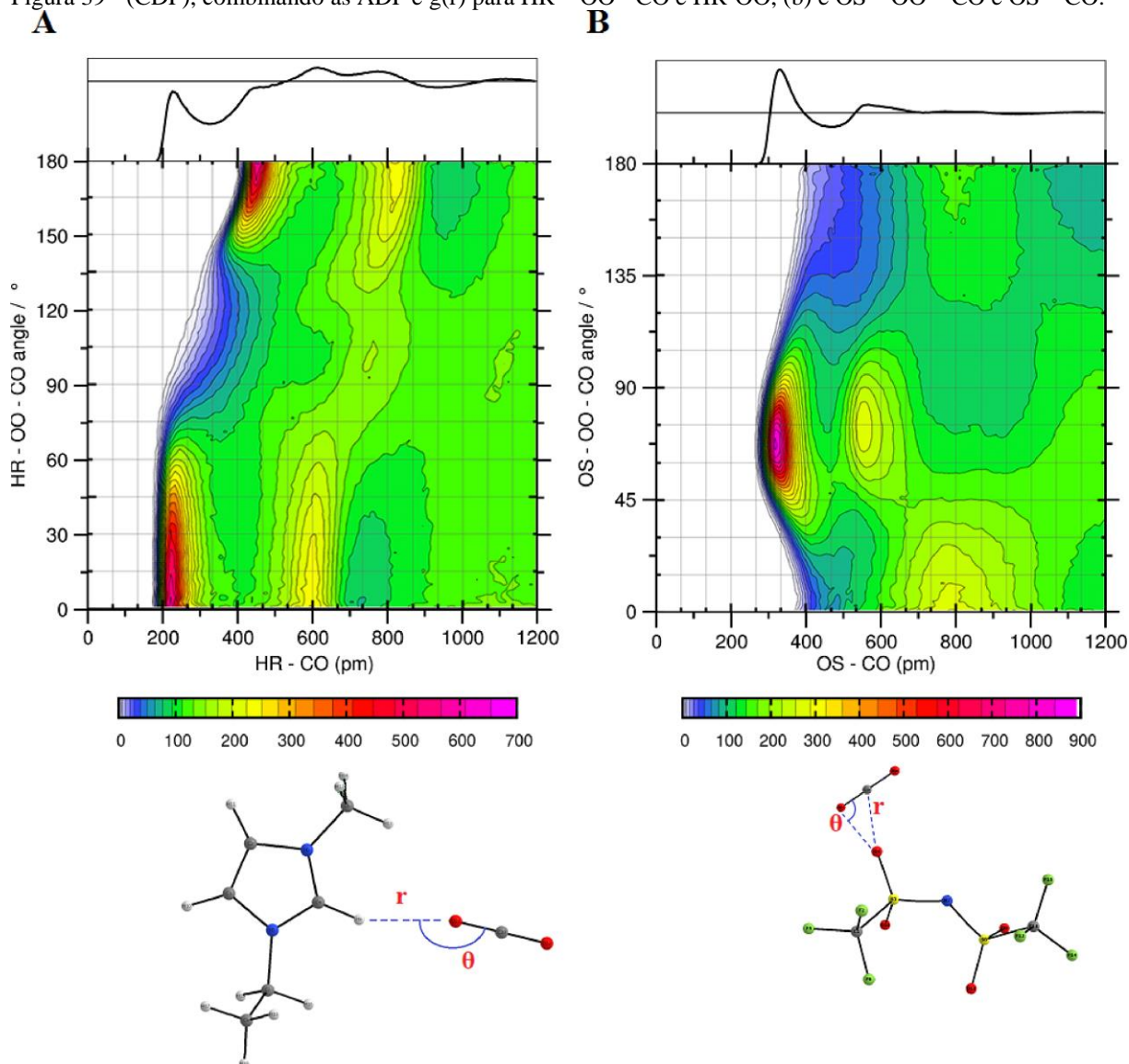
O mesmo comportamento foi observado para o líquido iônico [C₄mim][PF₆], no qual o ânion se move pelo eixo x, gerando um espaço vazio para acomodar a molécula de gás (veja a Figura 12 e 13 encontrada na literatura(HUANG et al., 2005)).

Como mostrada pela *CDF* para a interação cátion-ânion, ocorre um desvio do ângulo entre os íons, e conseqüentemente há a criação de um espaço vazio de tamanho suficiente para acomodar a molécula de CO₂. A Figura 39(a, b) mostra a estrutura de ambiente local para cátion-CO₂ e ânion-CO₂, respectivamente.

Através da Figura 39 (a) podemos ver a *CDF* para CO₂-[C₂mim] (*g(r)* para HR[C₂mim]-O(CO₂) e *adf* para o ângulo HR-O-C). A interação entre CO₂ e [C₂mim]⁺ é caracterizada por uma maior população próxima de 200 pm e ângulo de 30°, no qual é evidente a ocorrência de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do CO₂ e o hidrogênio ácido do anel imidazólio.(LOURENÇO et al., 2013),(WU; MAGINN, 2014),(BHARGAVA; BALASUBRAMANIAN, 2007a),(RAMDIN; DE LOOS; VLUGT, 2012)

Os valores de densidade eletrônica e o Laplaciano da densidade nos pontos críticos de ligação (BCPs) derivados das análises de Bader, mostram que esta interação entre H9-O (CO₂) é uma fraca ligação de hidrogênio, como descrita por Popelier (KOCH; POPELIER, 1995). Entretanto, como mostrado anteriormente a captura do CO₂ possui uma maior influência do ânion do que o cátion.

Figura 39 - (CDF), combinando as ADF e $g(r)$ para HR - OO - CO e HR-OO, (b) e OS - OO - CO e OS - CO.



Nota: Fração molar de 0,135.
Fonte: Do autor

Hollóczki et al., demonstrou através de simulações por DM e cálculos envolvendo a teoria de átomos e moléculas para $[C_2mim][acetato]$ a dominância da interação ânion- CO_2 sobre cation- CO_2 . (HOLLÓCZKI et al., 2013), (KOCH; POPELIER, 1995), (MEJÍA et al., 2011) Pela Figura 39 (b) pode se ver a *CDF* para a interação CO_2 -[Tf2N]. A função de distribuição combinada foi obtida para o ângulo entre os vetores O(ânion)-O(CO_2)-C(CO_2), enquanto que a $g(r)$ foi calculada para a interação O(anion)-C(CO_2). Balasubramanian et al., (BHARGAVA; BALASUBRAMANIAN, 2007a) realizaram simulações por dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP) para $[C_4mim][PF_6]$ e $[C_4mim][PF_6]-CO_2$, a fim de estudar a estrutura local e a dinâmica do sistema. Observando o ângulo formado entre o CO_2 e o átomo de fósforo do ânion, foi encontrado uma orientação do CO_2 em relação ao ânion $[PF_6]$ de 90° . Foi observado

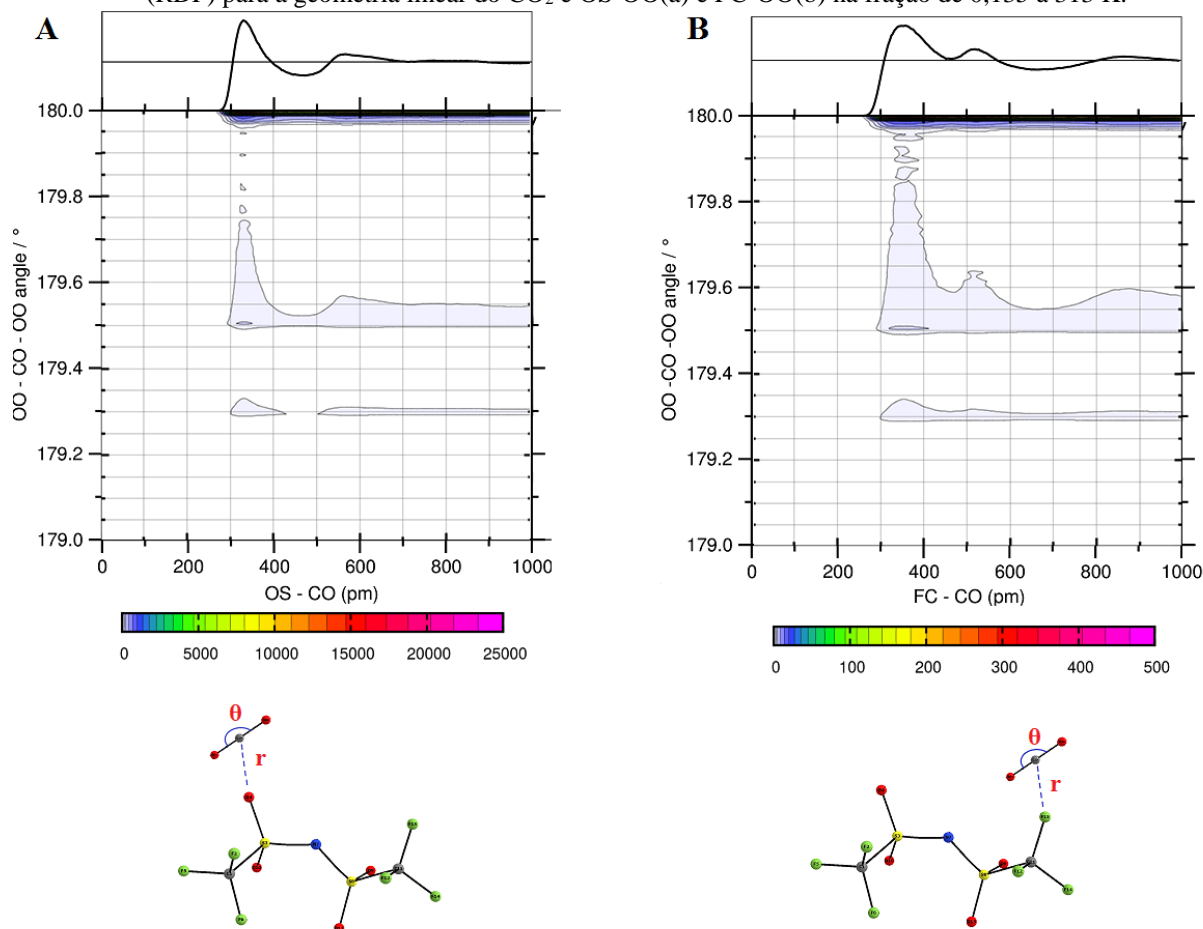
também que em distâncias superiores a 430 nm esta orientação é perdida. Para [C₂mim][Tf₂N] podemos ver uma orientação similar a encontrada para [C₄mim][PF₆], em distâncias acima de 400 nm a orientação do CO₂ em relação a [Tf₂N] também é perdida, isto evidencia a fraca interação entre ânion-CO₂.

Como mostrado anteriormente, a interação entre ânion e CO₂ é uma típica interação de ácido base de Lewis, sendo assim, podemos determinar a força desta interação pela deformação angular da molécula de dióxido de carbono.(KAZARIAN; BRISCOE; WELTON, 2000). Para avaliar a estrutura de ambiente local do CO₂ interagindo com o ânion, foram calculadas funções de distribuição combinadas para a geometria linear do gás juntamente com a função de distribuição radial entre C(CO₂)-F(ânion) e C(CO₂)-O(ânion), como mostrado na Figura 40.

De acordo com a *CDF* mostrada na Figura 40 (a) e (b) podemos ver a ocorrência de 3 diferentes distribuições para a geometria linear do CO₂, a maior população está próxima de 180°, seguida por outras duas populações nas faixas de 179,5° e 179,3°, o mesmo comportamento é observado para a interação entre cátion-CO₂ vista na Figura 40, onde temos a função de distribuição combinada para a geometria linear do CO₂ e a *g(r)* entre HR-CO. Este pequeno desvio da geometria linear é mais um indicativo da fraca interação entre o CO₂ e [C₂mim][Tf₂N]. Para líquidos iônicos derivados do ânion acetato encontra-se uma maior deformação do CO₂, esta maior deformação pode ser um indicativo de uma pré ativação do CO₂ para reações.(DAMAS; DIAS; COSTA, 2014):(HOLLŐCZKI et al., 2013)

Para o mesmo sistema estudado neste trabalho, Bhargava et al., obtiveram uma energia de ligação de -9,9 kJ/mol e um desvio da geometria linear de 2° em fase gasosa. Nossos resultados mostram uma deformação de 0,7°. Esta menor deformação é resultado dos efeitos em fase condensada observados por DM. Este mesmo comportamento foi observado por Balasubramanian and Bhargava (BHARGAVA; BALASUBRAMANIAN, 2007a), que investigaram a mistura [C₄mim][PF₆]/CO₂ por DM clássica e *ab initio*. Eles observaram que para a simulação de DM clássica a geometria linear do CO₂ é pouco perturbada enquanto que para as simulações de DM *ab initio* ocorre maior deformação, esta diferença é devida as diferenças nos métodos.

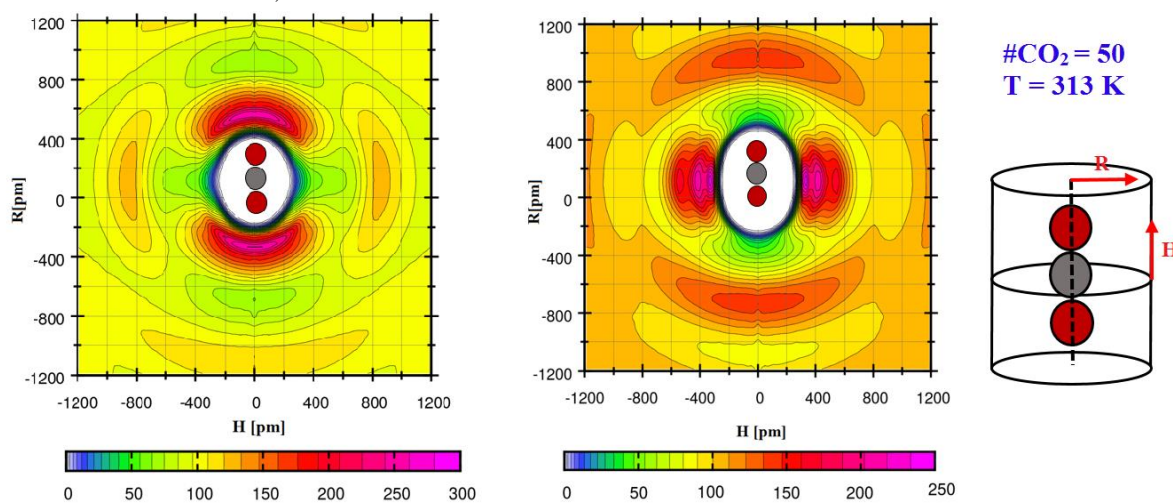
Figura 40 - Função de distribuição combinada (CDF), com as funções de distribuição angular (ADF) e radial (RDF) para a geometria linear do CO₂ e OS-OO(a) e FC-OO(b) na fração de 0,135 à 313 K.



Fonte: Do autor

Para melhorar a compreensão da estrutura de ambiente local para as interações cátion-CO₂ e ânion-CO₂, foram calculadas pseudo funções de distribuição espacial (*pSDF*) para a mistura contendo 50 moléculas de CO₂ na temperatura de 313 K. Para este sistema, a interação entre o cátion imidazólio e o CO₂ é direcionada aos átomos de oxigênio Figura 41 (a), enquanto que para a interação ânion-CO₂ a ocorrência do íon ao redor do CO₂ é realizada pelo átomo de carbono. Os mesmos resultados foram observados por Hollóczki et al., para [C₂mim][acetato]/CO₂. Por outro lado, um comportamento diferente é observado para a interação cátion-CO₂. A partir da *pSDF* calculada por Hollóczki et al., é observada uma organização diferente do cátion ao redor do CO₂, para [C₂mim][acetato] o cátion se distribui em toda a superfície e não em pequenas camadas concentradas ao redor dos átomos de oxigênio do gás, como ocorre para o [C₂mim][Tf₂N]. (HOLLÓCZKI et al., 2013)

Figura 41 - Pseudo função de distribuição espacial de [C₂mim] em torno de CO₂ pelo centro de massa (A) e [Tf₂N] em torno do CO₂.



Nota: Na fração de 0,135 [C₂mim] [Tf₂N]/CO₂ à 313 K.

Fonte: Do autor

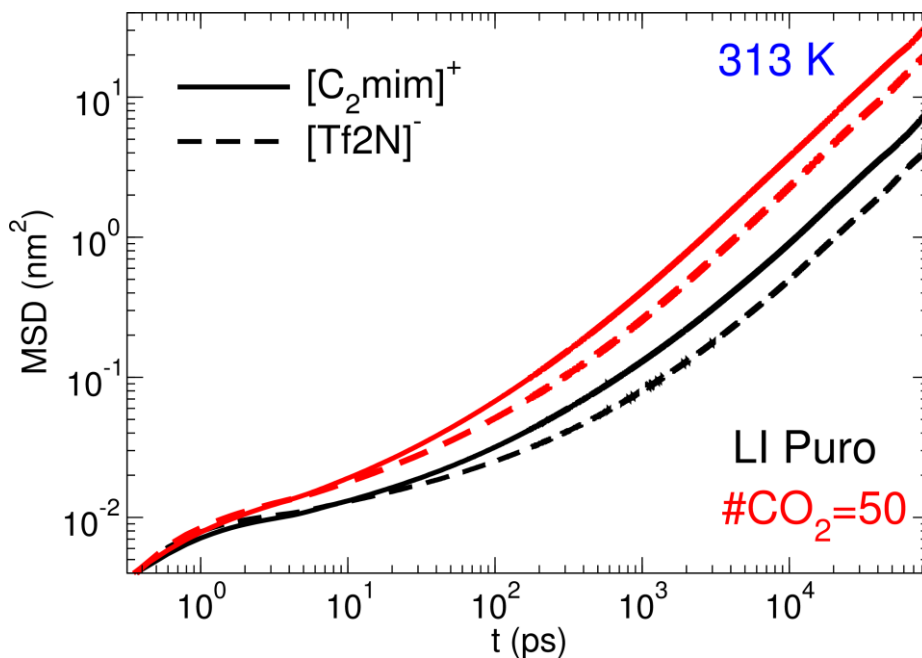
Desta maneira podemos concluir que o CO₂ não causa nenhuma mudança significativa no ambiente de estrutura local do [C₂mim][Tf₂N], havendo apenas uma mudança na orientação do cátion e do ânion decorrente do afastamento necessário para acomodar a molécula de CO₂ dentro da estrutura do líquido.

5.2.2 Efeito do CO₂ nas propriedades de transporte do Líquido Iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida

Para investigar o efeito deste afastamento nas propriedades de transporte do líquido iônico, foram calculados o deslocamento médio quadrático (MSD, do inglês *mean square displacement*) e dele obtido o coeficiente de difusão para cátion, ânion e CO₂ em todas as frações molares à temperatura de 313 K.

Para calcular o coeficiente de difusão é necessário que o sistema tenha atingido um regime difusivo. Líquidos iônicos possuem uma dinâmica lenta, devido às interações entre cátion e ânion e ao tamanho das estruturas. Para garantir que o sistema tenha atingido um regime difusivo é necessário uma simulação de no mínimo 20 ns, (CADENA et al., 2006)(HABASAKI; NGAI, 2008) ou simulações curtas em altas temperaturas. Para garantir o regime difusivo, foram realizadas simulações de 100 ns e o coeficiente de difusão obtido pelo ajuste linear na faixa de 20 – 80 ns.

Figura 42 - Deslocamento médio quadrático (MSD) para cátion e ânion no sistema $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e no sistema $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{CO}_2$ à temperatura de 313 K.



Fonte: Do autor

A Figura 42 mostra o MSD para os íons $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ para o líquido iônico puro e também para a mistura contendo 50 moléculas de CO_2 (fração molar de 0,135) em 313 K. É possível observar um forte acoplamento entre as espécies (resultado da forte interação entre cátion e ânion), e a presença de heterogeneidade dinâmica (ANDROULAKI; VERGADOU; ECONOMOU, 2014). No MSD tem-se em tempos curtos um comportamento balístico, seguido por um regime sub difusivo e finalmente um regime difusivo é atingido. Comportamento similar foi observado por Hibasaki e Ngai (HABASAKI; NGAI, 2008) para o líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NO}_3]$, no qual os autores afirmam que esta faixa de acoplamento é uma importante característica de LIs, e correlacionam esta característica com sistemas vítreos e líquidos super-resfriados.

Observa-se na Figura 42 o MSD para o LI puro (linhas pretas) e o sistema contendo 50 moléculas de CO_2 (linhas vermelhas), o MSD para o cátion é ligeiramente menor que o ânion em tempos curtos, porém logo após alguns picossegundos o $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ torna-se mais difusivo que o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Urahata e Ribeiro observaram que a geometria planar do anel imidazólio é responsável pela maior difusividade do cátion em relação ao ânion. (URAHATA; RIBEIRO, 2005) O resultado obtido para o LI puro está em boa concordância com estudos prévios na literatura. (TOKUDA et al., 2004)

Como pode ser observado na Figura 42, um aumento nos valores do MSD para cátion e ânion ocorre para o sistema com 50 moléculas de CO_2 se comparado ao sistema puro. Como

dito acima, a presença do CO₂ entre as moléculas de cátion e ânion gera um afastamento entre as espécies, causando uma pequena expansão de volume do LI. Siqueira et al., obteve através de simulações por DM o MSD para os sistemas [C₄mim][Br] e [C₄mim][Br]/SO₂, os autores observaram um aumento no deslocamento dos íons e uma diminuição da diferença entre D_{cation} e D_{anion} . Estas mudanças são atribuídas ao efeito de blindagem nas interações entre [C₄mim]⁺ e [Br]⁻ pela interação SO₂-[Br].(SIQUEIRA et al., 2008) Este mesmo comportamento pode ser visto no LI [C₂mim][Tf₂N], proporcional ao aumento da concentração de CO₂.

O coeficiente de difusão para [C₂mim]⁺, [Tf₂N]⁻ e CO₂ para cada sistema e para o líquido iônico puro podem ser vistos na Figura 44 A alta difusividade do CO₂ quando comparado aos íons [C₂mim]⁺ e [Tf₂N]⁻ é resultado do pequeno tamanho, e a carga neutra da molécula de CO₂, o que faz com que a molécula não seja afetada pelas interações iônicas.

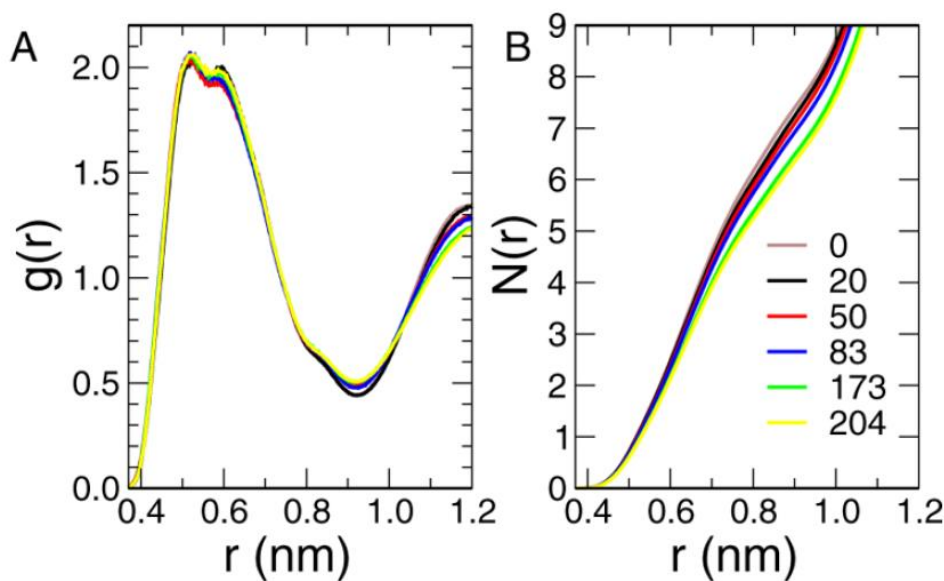
Baltus e colaboradores estimaram a energia de ativação para a difusividade e viscosidade em uma série de misturas envolvendo LI e CO₂. Eles afirmam que a energia de ativação da difusividade para cátion e ânion são similares, e estes valores são consideravelmente maiores que a energia de ativação para o coeficiente de difusão do CO₂ no LI. Estes resultados sugerem que a mobilidade de [C₂mim]⁺ e [Tf₂N]⁻ são similares, mas diferentes quando comparados com a mobilidade do CO₂.(MOGANTY; BALTUS, 2010)

Uma outra evidência do efeito do CO₂ no aumento da mobilidade dos íons é a diminuição do volume molar e densidade do LI. (LOURENÇO et al., 2013) Esta diminuição da densidade e volume molar são resultados da pequena expansão de volume do sistema. Conforme demonstrado por Butler et al., (2012), mudanças no volume de cátion e ânion provocam mudanças na dinâmica do sistema. Quando há um aumento do volume de cátion e ânion, conseqüentemente encontramos uma diminuição na viscosidade, e um aumento da difusividade das moléculas, pois o volume é resultado não apenas do tamanho das espécies, mas também de como se dá a interação entre elas.(BUTLER; MÜLLER-PLATHE, 2012) Sendo assim, um afastamento gera uma menor interação intermolecular, que por sua vez afeta diretamente as propriedades dinâmicas do sistema.

A dinâmica da mistura [C₄mim][Tf₂N]/CO₂ foi investigada por Maginn e colaboradores utilizando RMN e simulações por dinâmica molecular. Eles encontraram um comportamento similar com o mostrado acima e fizeram a seguinte afirmação “Assim como a fração molar de CO₂ aumenta, um número grande de moléculas de CO₂ formam um cluster ao redor do ânion, o que acaba por reduzir as interações eletrostáticas entre cátion e ânion.”(HAZELBAKER et al., 2012)

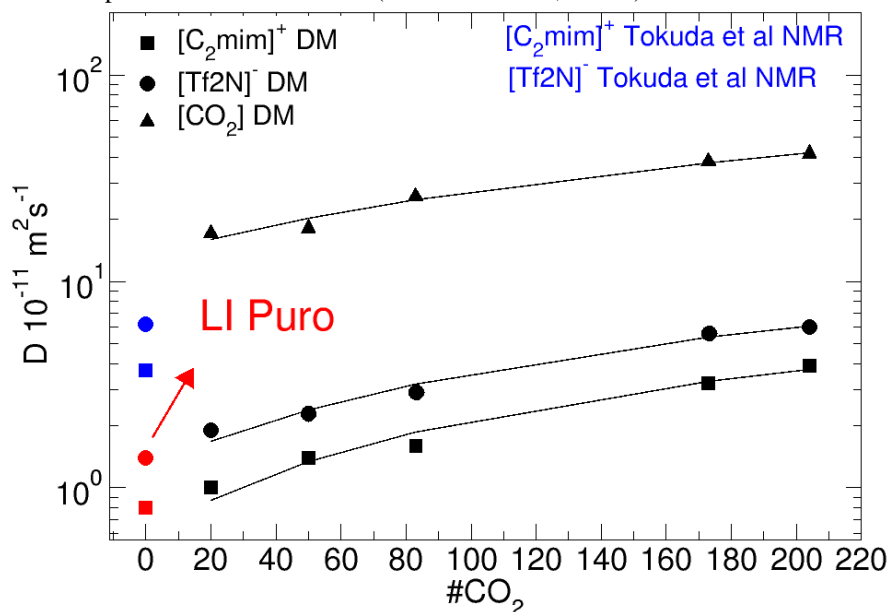
Desta maneira podemos correlacionar o fato observado por Maginn et al., com as alterações observadas nas $g(r)$ referentes à interação cátion-ânion em nosso primeiro trabalho (Figura 43), através destas $g(r)$ podemos ver que embora a estrutura permaneça a mesma, o número de coordenação entre cátion e ânion diminui, indicando a presença de CO_2 na primeira camada de solvatação entre cátion e ânion, criando assim um efeito de blindagem para a interação cátion-ânion. É esta blindagem a responsável pela maior mobilidade das partículas.

Figura 43 - Função de distribuição radial para cátion-ânion(a) e número de coordenação para cátion-ânion(b) em todas as frações à 313 K.



Fonte: Do autor

Figura 44 - Coeficiente de difusão calculados para cátion, ânion e CO_2 para temperatura de 313 K comparados com a literatura. (TOKUDA et al., 2006a)



Fonte: Do autor

Os valores para o coeficiente de difusão são mostrados na Tabela 9. Cadena et al., faz uma comparação para diferentes líquidos iônicos baseados no cátion piridínio contendo o ânion [Tf2N]⁻, e demonstra que embora cátion e ânion possuam diferenças significativas em seus coeficientes de difusão, eles não apresentam uma difusão livre e sim um movimento em pares, o que explicaria os acoplamentos ditos acima.(CADENA et al., 2006)

Os valores para os coeficientes de difusão encontrados para o LI estão na ordem de 10⁻¹¹m²/s, o que é duas vezes menor que os valores encontrados para a água, essa diferença é devido às diferenças no tipo de interação entre as moléculas dos líquidos.

É observado uma mudança nos coeficientes de difusão para os íons [C₂mim]⁺ e [Tf2N]⁻ quando o CO₂ é adicionado ao líquido iônico. É possível observar um aumento de 4-5 vezes maior no coeficiente de difusão de ambos os íons com o aumento da concentração de CO₂.

Tabela 9 - Coeficiente de difusão calculado pela relação de Einstein à 313 K.

nCO ₂	[C ₂ mim] ⁺	[Tf2N] ⁻	CO ₂
0	1,4 (0,2)	0,8 (0,1)	---
20	1,9 (0,2)	1,0 (0,1)	17,1 (6,0)
50	2,3 (0,1)	1,4 (0,1)	18,0 (0,3)
83	2,9 (0,1)	1,6 (0,2)	25,8 (6,0)
173	5,6 (0,8)	3,2 (0,2)	38,2 (6,0)
204	6,0 (0,4)	3,9 (0,3)	41,7 (1,1)

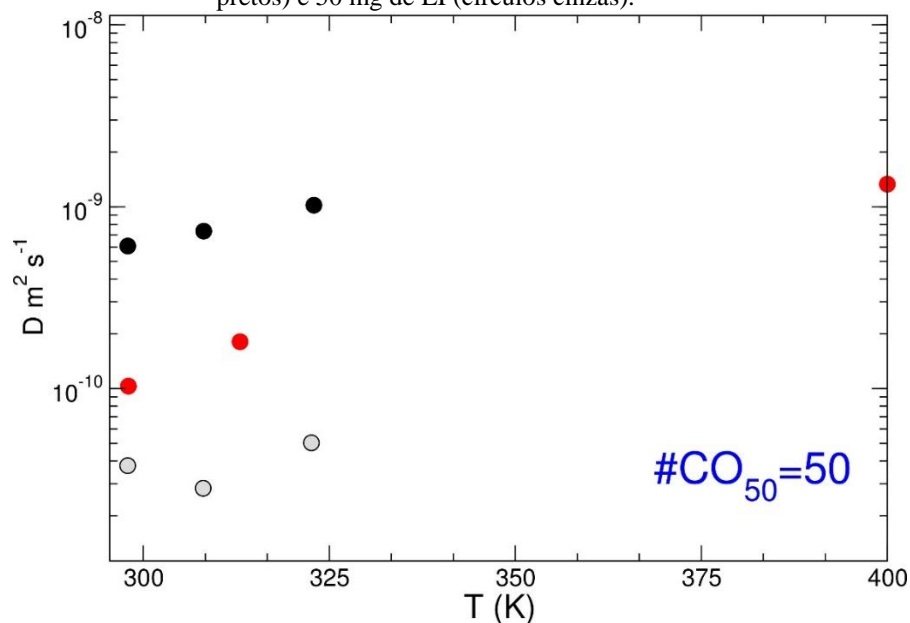
Fonte: Do autor

Baltus et al.,(MOGANTY; BALTUS, 2010) salientam que o conhecimento da solubilidade e difusividade de gases em LIs é um importante passo para o *design* e desenvolvimento de líquidos iônicos específicos para a captura e separação de gases. Eles observaram que o coeficiente de difusão do CO₂ é por volta de uma ordem de magnitude menor no líquido iônico do que nos solventes orgânicos tradicionais. Esta diferença é devido à alta viscosidade dos LIs.

Sendo assim pode-se observar na Figura 45 a dependência do D_{CO_2} com a temperatura. Em cinza e preto podemos ver os coeficientes de difusão experimentais obtidos para duas massas de LI, 50 e 500 mg respectivamente, obtidos por Palomar et al.,(MOYA et al., 2014), utilizando uma nova técnica gravimétrica para medida de coeficiente de difusão. Em vermelho podemos ver os coeficientes de difusão obtidos através das nossas simulações por DM. As diferenças entre os coeficientes de difusão de diferentes massas provem do fato de que, para uma massa maior de LI há uma maior área de contato, o que faz com que uma maior quantidade

de CO_2 seja absorvida uniformemente. E conforme mostrado na Figura 45, quanto maior a concentração de gás maior será o coeficiente de difusão do mesmo.

Figura 45 - Coeficientes de difusão para CO_2 em nossas simulações por DM (círculos vermelhos) e coeficientes obtidos pelo método de gravimetria com 500 mg de líquido iônico (círculos pretos) e 50 mg de LI (círculos cinzas).



Fonte: Do autor

Como esperado, os valores de D_{CO_2} aumentam com o aumento da temperatura. Isto é devido ao fato de que em altas temperaturas a energia de ativação é menor, assim como a viscosidade do líquido iônico, o que resulta em uma maior difusividade do CO_2 . É importante ressaltar que o modelo utilizado para o CO_2 foi capaz de reproduzir o comportamento observado nos experimentos.

Condutividade iônica pode ser definida como a habilidade de um sistema transportar cargas. Esta habilidade está correlacionada com o número de íons e a mobilidade das espécies no sistema. Líquidos iônicos geralmente possuem uma condutividade iônica menor em relação aos eletrólitos convencionais, esta menor condutividade é devido ao grande tamanho das espécies e alta viscosidade dos LIs.

Tabela 10 - Condutividade iônica obtida pelas relações de Einstein-Helfand (σ_{E-H}) para todas as misturas à 313 K.

nCO ₂	σ_{E-H}
0	2,69
20	3,14
50	4,45
83	5,87
173	7,13
204	10,3

Nota: σ_{E-H} e σ_{GK} estão em mScm⁻¹

Fonte: Do autor

A Tabela 10 mostra a condutividade iônica calculada através das relações de Einstein-Helfand.(SCHRÖDER; HABERLER; STEINHAUSER, 2008) Os valores obtidos para o líquido iônico puro através da relação de Einstein-Helfand estão em concordância com os valores experimentais que reportam condutividade para o sistema de 13,69 mScm⁻¹ à 313 K. (TOKUDA et al., 2006b) É evidente observar que a maior mobilidade dos íons, descrita previamente, resulta numa maior condutividade iônica como esperado.

A relação entre coeficiente de difusão e condutividade iônica ideal pode ser descrita pela equação de Nernst-Einstein:

$$\sigma_{NE} = \frac{N_{pair}}{Vk_B T} (q_+^2 D_{cation} + q_-^2 D_{anion}) \quad (39)$$

em que N_{pares} é o número de pares de líquido iônico, V é o volume, k_B a constante de *Boltzmann* e q_+ e q_- são as cargas totais do cátion e ânion, D_{cation} e D_{anion} são os coeficientes de difusão para [C₂mim]⁺ e [Tf₂N]⁻, respectivamente. Os valores para a condutividade de Nerst-Einstein estão resumidos na Tabela 11. Pode-se notar um maior valor para a condutividade do LI puro em relação às condutividades obtidas pelos métodos de GK e EH, isto é, devido ao fato de que a condutividade obtida por Nernst-Einstein não leva em consideração a existência de pares iônicos, considerado que todos os íons contribuem para o transporte de carga. A relação Nernst-Einstein superestima a condutividade iônica. O mesmo resultado pode ser visto também para eletrólitos poliméricos baseado em líquidos iônicos.(COSTA; RIBEIRO, 2007b)

Em recente trabalho, Maginn e Zhang correlacionam as propriedades de transporte em um líquido iônico com os valores dos tempos de vida dos pares iônicos (*ion pairs*, IP) e dos agregados iônicos (*ion cages*, IC). Eles estudaram 29 LIs, em sua maioria derivados do cátion imidazólio, e observaram uma relação linear entre a condutividade iônica ideal e o inverso dos

tempos de vida dos pares e dos agregados iônicos. Sendo assim, podemos resumir esta relação entre tempos de vida (IP) e (IC) com a condutividade obtida pela equação de Nernst-Einstein pela equação abaixo:(ZHANG; MAGINN, 2015)

$$\sigma_{NE} X \tau_{IP} = 0,428 \quad (40)$$

$$\sigma_{NE} X \tau_{IC} = 0,023 \quad (41)$$

Tabela 11 - Condutividades iônicas obtidas por Nernst-Einstein, tempos de vida IP e IC e números de transferência iônico para [C₂mim]⁺ e [Tf2N]⁻ à 313 K.

nCO ₂	σ_{NE} (S/cm)	t_+ (%)	t_- (%)	τ_{IP} (ps)	τ_{IC} (ps)
0	3.19	0.64	0.36	3141	72
20	4.13	0.66	0.34	1036	56
50	4.94	0.63	0.37	866	46
83	5.90	0.64	0.36	725	39
173	10.80	0.63	0.37	396	21
204	11.75	0.60	0.40	364	19

Fonte: Do autor

A Tabela 11 mostra os valores para os tempos de vida de IP e IC obtidos pelas equações (40) e (41), como descrito por Maginn e Zhang. Os resultados para IP e IC estão em boa concordância com a literatura.(ZHANG; MAGINN, 2015) Podemos ver que ao adicionar CO₂ no sistema temos uma diminuição dos tempos de vida, este é um indício de que o CO₂ não está apenas aumentando a mobilidade dos íons, mas também aumentando a frequência em que os pares são formados e desfeitos, ou seja, diminuindo a interação entre cátion e ânion. Através dos coeficientes de difusão podemos obter os números de transferência iônico para cátion e ânion.

$$\frac{D_+}{(D_+ + D_-)} = t_+, \frac{D_-}{(D_+ + D_-)} = t_- \quad (42)$$

A equação (42) resume os números de transferência iônico para cátion e ânion, no qual D_+ e D_- são os coeficientes de difusão para [C₂mim]⁺ e [Tf2N]⁻ respectivamente. O número de transferência mede a habilidade de um íon específico em carregar carga. É observado pela Tabela 11 que o [C₂mim]⁺ possui uma maior contribuição no transporte de carga que o [Tf2N]⁻.(MOGANTY et al., 2014) Esta grande diferença entre t_+ e t_- é devido ao grande tamanho do [Tf2N]⁻ e a presença do anel imidazólio no cátion. Qiao et al., afirmam que a menor habilidade do ânion em carregar carga é devido ao seu grande tamanho e flexibilidade. Os estudos de

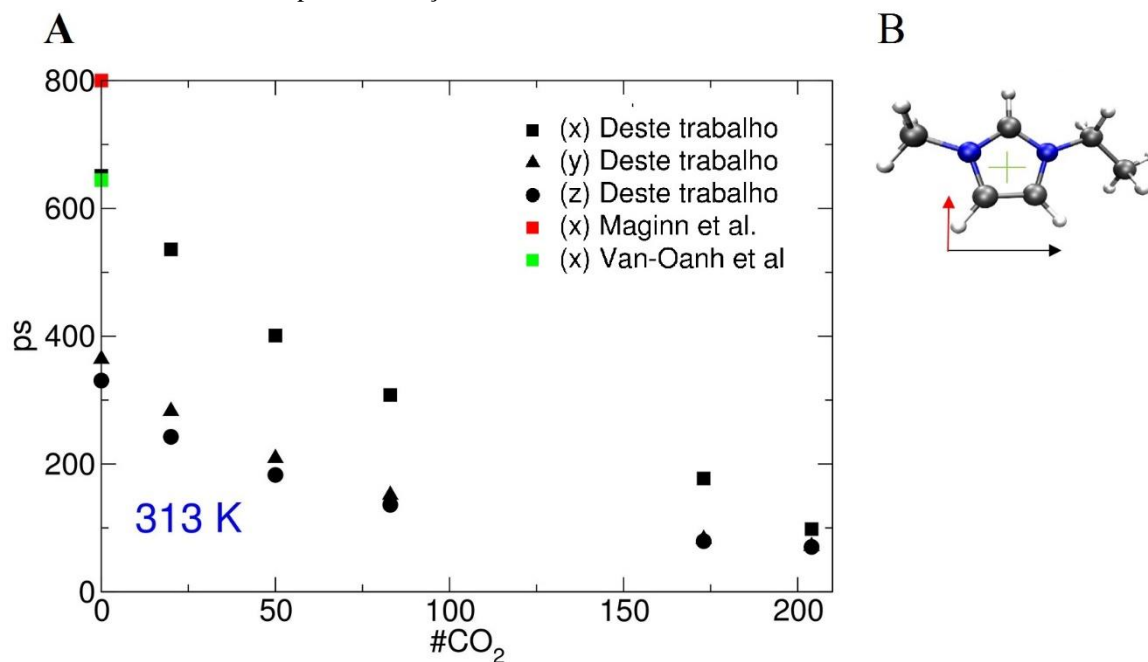
dinâmica rotacional e translacional de Qiao et al. (2008) sobre os líquidos iônicos baseados no cátion $[C_2mim]^+$, com os respectivos ânions $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$ e $[Tf_2N]^-$, mostraram existir uma dinâmica mais rápida do anel imidazólio no sistema com o ânion $[BF_4]^-$, comparado ao sistema com o ânion $[Tf_2N]^-$, em acordo com resultados prévios sobre a força das ligações de hidrogênio que ocorrem entre os ânions e o hidrogênio ácido do anel imidazólio. A justificativa dada pelos autores é devida existência maior impedimento estérico ao anel quando coordenado pelos ânions $[Tf_2N]^-$ do seio do líquido. Para avaliar as mudanças ocorridas na dinâmica rotacional do líquido iônico foram calculados os tempos de relaxação, obtidos através das correlações exibidas acima, para três vetores escolhidos na estrutura do cátion. Os vetores escolhidos podem ser vistos na Figura 46, o vetor x conectando os dois átomos de nitrogênio, o vetor y em direção ao átomo H9 ligado ao anel e por fim o vetor z em relação ao eixo normal do anel imidazólio.

A Tabela 12 mostra os valores obtidos para os tempos de relaxação dos três vetores em todas as frações molares à temperatura de 313 K. comparado com os valores do tempo de relaxação para o vetor x obtidos por Maginn e Kelkar (vermelho) e Van-Oanh et al. (verde), respectivamente.(KELKAR; MAGINN, 2007)(NGUYEN; HOURIEZ; ROUSSEAU, 2010)

Para o líquido iônico puro os tempos de relaxação em x , y e z são 660,0, 321,8 e 300,5 ps, respectivamente. Qiao et al., conclui que esta ordem nos tempos de relaxação para estes vetores é devido à facilidade que o cátion possui em rotacionar no eixo normal ao anel e, portanto, em torno do eixo x , devido ao menor tamanho dos hidrogênios do anel quando comparado aos grupos etil e metil laterais.

Maginn et al., estudou o efeito do CO_2 no líquido iônico $[C_4mim][Tf_2N]$ através de simulações por dinâmica molecular e experimentos espectroscópicos. Eles observaram que a adição do CO_2 no líquido enfraquece as forças eletrostáticas entre cátion e ânion, o que gera uma maior mobilidade das espécies.(HAZELBAKER et al., 2012) Eles correlacionaram esta diminuição dos tempos de relaxação com a diminuição da viscosidade observada experimentalmente por Laurency e Dyson(LAURENCZY; DYSON, 2008), e concluíram que a adição do CO_2 fluidiza o líquido iônico, diminuindo sua viscosidade. Observando a Figura 46 podemos ver o mesmo comportamento para $[C_2mim][Tf_2N]$, quanto maior o número de moléculas de CO_2 no LI menor o tempo de relaxação.

Figura 46 - (a) Tempos de relaxação para [C2mim]⁺ para as misturas e LI puro à 313 K. (b) Vetores usados para o cálculo do tempo de relaxação do cátion.



Fonte: Do autor

Tabela 12 - Tempo de relaxação para os vetores x, y e z no [C₂mim]⁺.

nCO ₂	X	Y	Z
0	660,12	321,80	300,47
20	535,87	282,85	242,49
50	400,89	209,03	182,87
83	307,84	151,46	136,06
173	177,20	82,63	79,16
204	98,40	71,46	70,21

Fonte: Do autor

6 CONCLUSÃO

A diluição da MEA em ACN causa uma intensificação nas ligações de hidrogênio da monoetanolamina. Tanto monoetanolamina quanto acetonitrila possuem interação preferencial pelas moléculas de MEA, desta maneira há uma competição pelas primeiras camadas ao redor da monoetanolamina. As pseudo funções de distribuição espacial e função de distribuição combinada mostram que em pequenas quantidades a MEA se mantém próxima as primeiras camadas de monoetanolamina, chegando a aumentar a população na segunda camada. Esta é uma evidência da coordenação preferencial da interação MEA-MEA. Observou-se um aumento da população em conformação gauche, esta modificação na geometria das moléculas é devido ao fato de que adotando a geometria gauche o volume da molécula é menor, o que torna possível uma maior concentração de moléculas em um menor espaço (o que pode ser visto no aumento do raio de hidratação). Desta maneira, estas mudanças na geometria da molécula fazem com que ocorra uma intensificação nas ligações de hidrogênio, gerando o deslocamento da banda de módulo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$.

Estudos recentes mostram que esta geometria possui maior basicidade (referente a cálculos em fase gasosa)(ORESTES; MACHADO RONCONI; CARNEIRO, 2014), sendo assim podemos esperar uma maior basicidade do sistema quando comparado a monoetanolamina pura, esta maior concentração de moléculas de MEA pode também ser um ponto positivo para a reação com o dióxido de carbono devido a cinética da reação, uma maior camada de solvatação pode estabilizar a molécula do gás.

Maiores estudos envolvendo a basicidade e a cinética da mistura MEA/ACN na presença do CO_2 devem ser realizados para a investigação da viabilidade deste sistema na captura de dióxido de carbono.

Em acordo com trabalho publicado previamente(LOURENÇO et al., 2013), a estrutura local do LI não é afetada pela presença do gás, é observada apenas uma ligeira mudança na orientação das moléculas de cátion e ânion causa pelo afastamento de cátion e ânion para receber a molécula de dióxido de carbono.

Como consequência da interação de ácido-base de Lewis, a geometria linear do CO_2 sofre uma leve deformação após a interação com o ânion, a *CDF* da geometria linear do dióxido de carbono mostra três diferentes distribuições para o ângulo, 180° , 179.5° e 179.3° . Esta pequena flexão é um indicativo da fraca interação CO_2 -LI.

Como conclusão de nosso trabalho anterior envolvendo a interação entre CO_2 e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, nós observamos que o volume fracional livre pode ser usado como um indicativo da solubilidade do gás no líquido iônico. Porém a discussão sobre o volume livre deve ser feita em relação a termodinâmica do LI. Sendo assim nós realizamos cálculos das propriedades de transporte para o LI puro e a mistura envolvendo LI/ CO_2 em 5 frações molares.

A adição do CO_2 no líquido iônico causa um aumento de 4-5 vezes na difusividade de cátion e ânion. Este aumento é devido a diminuição da interação cátion-ânion. A acomodação do CO_2 nos espaços vazios entre cátion e ânion resulta em uma fluidização do líquido iônico. Esta fluidização é observada pela diminuição do tempo de relaxação e pelo aumento da condutividade iônica.

Os resultados das propriedades de transporte mostram que a adição do CO_2 cria uma fluidização no líquido iônico, esta fluidização é resultado da diminuição da interação entre cátion e ânion, causada pelo afastamento das espécies ao receber o CO_2 . Esta diminuição aumenta a mobilidade das espécies e conseqüentemente um aumento da difusividade, condutividade, e uma diminuição nos tempos de vida dos pares e agregados iônicos. Há uma diminuição no tempo de relaxação para o cátion, esta diminuição pode ser relacionada à diminuição da viscosidade do LI, como há uma diminuição da interação entre as espécies é esperado uma diminuição também da viscosidade. Entretanto esta fluidização não afeta o comportamento do líquido, pois não é observado nenhuma modificação para o MSD e o número de transferência iônico de cátion e ânion.

7 PRÓXIMAS ETAPAS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

Como próximas etapas do estudo da mistura MEA/ACN, simulações por dinâmica molecular envolvendo a presença do dióxido de carbono nas misturas, para avaliar modificações na mistura e caracterizar a interação CO₂-MEA e CO₂-ACN, juntamente com cálculos quânticos para inferir sobre a basicidade do sistema visando a habilidade do mesmo em capturar CO₂.

Como dito anteriormente, a primeira parte do trabalho envolvendo o líquido iônico 1-Etil-3-Metil-Imidazólio bis(trifluorsulfonil)imida gerou um artigo publicado na *Environmental Science & Technology* da *American Chemical Society (ACS)*, onde foram abordados aspectos sobre a organização e estrutura do líquido iônico na presença do gás. Esta segunda parte do trabalho envolvendo a estrutura de ambiente local do CO₂ e o efeito da molécula de gás nas propriedades de transporte do líquido iônico foi submetido em forma de artigo na revista *Journal of Physical Chemistry B*, também da *ACS*. Os dois trabalhos juntos foram apresentados em mais de 13 congressos e eventos científicos na forma de painel e oral, dos quais podemos destacar:

Apresentações na forma oral

- (a) CECAM Workshop: Multiscale modelling of liquids: from quantum methods to coarse-grained models. Insights on the Solubility of CO₂ in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide from the Microscopic Point of View. 2014.
- (b) 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, gás e Biocombustíveis - Estudo da solubilidade de CO₂ no Líquido Iônico 1-Etil-3-Metilimidazólio Bis(trifluormetanosulfonil)imida por um ponto de vista microscópico. 2015
- (c) XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Simulação computacional de Líquidos Iônicos de interesse na captura de CO₂. 2012
- (d) XXVI Encontro regional da sociedade brasileira de química - Estudo das interações entre CO₂ e 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorsulfonil)imida emim[Tf2N]. 2011

Apresentações na forma de pôster:

- a) XXXVIII Congresso de químicos teóricos de expressão latina - Study of interactions between CO₂ and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluorosulfonil)imide (emim[Tf2N]) by molecular dynamics. 2012

- b) Simpósio Brasileiro de Química Teórica. INSIGHTS ON THE SOLUBILITY OF CO₂ IN 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE FROM THE MICROSCOPIC POINT OF VIEW. 2013

Sendo ainda selecionado para apresentações orais em mais dois outros eventos organizados pela *American Chemical Society* realizados em Denver e Boston, que será apresentado dia 16 de agosto de 2015.

REFERÊNCIAS

- ABU-ZAHRA, M. R. M. et al. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 37–46, 2007.
- ALLEN MP, T. D. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Oxford Press, 1991.
- ANDERSON, J. L.; DIXON, J. K.; BRENNECKE, J. F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 1208–1216, 2007.
- ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple-ú Basis Set 6-311+G(d,p). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 2937–2941, 2005.
- ANDROULAKI, E.; VERGADOU, N.; ECONOMOU, I. G. Analysis of the heterogeneous dynamics of imidazolium-based [Tf⁻ 2 N⁺] ionic liquids using molecular simulation. **Molecular Physics**, v. 112, n. October, p. 2694–2706, 2014.
- BAJ, S. et al. Monoethanolamine and ionic liquid aqueous solutions as effective systems for CO₂ capture. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1220–1227, 2013.
- BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **Journal of Chemical Physics**, v. 3684, 1984.
- BHARGAVA, B. L.; BALASUBRAMANIAN, S. Insights into the structure and dynamics of a room-temperature ionic liquid: ab initio molecular dynamics simulation studies of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) and the [bmim][PF₆]-CO₂ mixture. **The journal of physical chemistry. B**, v. 111, p. 4477–4487, 2007a.
- BHARGAVA, B. L.; BALASUBRAMANIAN, S. Probing anion–carbon dioxide interactions in room temperature ionic liquids: Gas phase cluster calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 4-6, p. 242–246, 2007b.
- BICA, K. et al. Pharmaceutically active ionic liquids with solids handling, enhanced thermal stability, and fast release. **Chemical Communications**, v. 48, p. 5422, 2012.
- BLANCHARD, L. A; HANCU, D. scientific correspondence A stimulatory phaloid organ in a weaver bird Green processing using ionic liquids and CO₂ Long-distance transport of pollen into the Arctic. **Nature**, v. 399, n. May, p. 28–29, 1999.
- BREHM, M.; KIRCHNER, B. TRAVIS - A free analyzer and visualizer for monte carlo and molecular dynamics trajectories. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 51, p. 2007–2023, 2011.

BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, 2007.

BUTLER, S. N.; MÜLLER-PLATHE, F. A molecular dynamics study of viscosity in ionic liquids directed by quantitative structure-property relationships. **ChemPhysChem**, v. 13, p. 1791–1801, 2012.

CADENA, C. et al. Why Is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 16, p. 5300–8, 2004.

CADENA, C. et al. Molecular modeling and experimental studies of the thermodynamic and transport properties of pyridinium-based ionic liquids. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, p. 2821–2832, 2006.

CALEMAN, C. et al. Force field benchmark of organic liquids: Density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, p. 61–74, 2012.

CAMPER, D. et al. Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 8496–8498, 2008.

COJOCARU, O. A. et al. Prodrug ionic liquids : functionalizing neutral active pharmaceutical ingredients to take advantage of the ionic liquid form †. **MedChemComm**, p. 1–4, 2013.

CORIANI, S. et al. On the molecular electric quadrupole moment and the electric-field-gradient-induced birefringence of CO₂ and CS₂. **Chemical Physics Letters**, v. 326, n. August, p. 269–276, 2000.

COSTA, L. T.; RIBEIRO, M. C. C. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 2007, p. 4–11, 2007a.

COSTA, L. T.; RIBEIRO, M. C. C. Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. II. Dynamical properties. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, p. 1–7, 2007b.

DA SILVA, E. F. et al. Molecular dynamics study of ethanolamine as a pure liquid and in aqueous solution. **The journal of physical chemistry. B**, v. 111, n. 14, p. 3695–703, 2007.

DAMAS, G. B.; DIAS, A. B. A; COSTA, L. T. A quantum chemistry study for ionic liquids applied to gas capture and separation. **The journal of physical chemistry. B**, v. 118, n. 30, p. 9046–64, 31 jul. 2014.

DASH, S. K. et al. Absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 3223–3233, 2011.

DENG, J.; GILBERT, A. T. B.; GILL, P. M. W. MP2[V]- A Simple Approximation to Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, p. 150318165402002, 2015.

EHERLICH, P. R.; EHERLICH, A. H. Can a collapse of global civilization be avoided? **Proc. R. Soc. B**, 280, 20122845, 2013.

ESSMANN, U. et al. A smooth particle mesh Ewald method. **J Chem Phys**, v. 103, p. 8577–8593, 1995.

FENG, Z. et al. Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 691–697, 2010.

FIELD, F.; RIVERA, L.; MORA, M. A. Force Field of Monoethanolamine. **Journal of Physical Chemistry B**, n. Cmc, p. 1332–1337, 2000.

FIGUEIRIDO, F.; LEVY, R. M. Large scale simulation of macromolecules in solution: Combining the periodic fast multipole method with multiple time step integrators. **Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 23, p. 9835–9849, 1997.

FIRAH, D. S.; KIRCHNER, B. CO₂ Absorption in the Protic Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate. **Journal of chemical engineering dat**, 2014.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**, FRISCH, M. J. ET AL. **Revision A.7**, 1998.

FUJII, K. et al. Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, p. 4329–4336, 2008.

GAUSSIAN 09, REVISION D.01, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHE, AND D. J. F. **Gaussian, Inc., Wallingford CT**, 2009.

GHOBADI, A. F.; TAGHIKHANI, V.; ELLIOTT, J. R. Investigation on the solubility of SO₂ and CO₂ in imidazolium-based ionic liquids using NPT Monte Carlo simulation. **The journal of physical chemistry. B**, v. 115, n. 46, p. 13599–607, 2011.

GONZALEZ-MIQUEL, M. et al. Solubility and Diffusivity of CO₂ in [hxmim][NTf₂], [omim][NTf₂], and [dcmim][NTf₂] at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2014.

GRAY, M. L. et al. Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1449–1455, 2005.

GURKAN, B. E. et al. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 7, p. 2116–7, 2010.

GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J. J. et al. On the Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework Electronic Supporting Information Table S1 . Lennard Jones parameters and point charges for the adsorbent , adsorbates and ionic liquids . p. 1–20, [s.d.].

HABASAKI, J.; NGAI, K. L. Heterogeneous dynamics of ionic liquids from molecular dynamics simulations. **The Journal of chemical physics**, v. 129, n. 19, p. 194501, 2008.

HAN, B. et al. On the CO₂ capture in water-free monoethanolamine solution: an ab initio molecular dynamics study. **The journal of physical chemistry. B**, v. 117, n. 19, p. 5971–7, 2013.

HAZELBAKER, E. D. et al. Combined application of high-field diffusion NMR and molecular dynamics simulations to study dynamics in a mixture of carbon dioxide and an imidazolium-based ionic liquid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 9141–9151, 2012.

HESS, B. et al. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, n. 12, p. 1463–1472, 1997.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Issues in Environmental Science and Technology: Carbon Capture and Storage; **The Royal Society of Chemistry**: London, UK, 2010

HOLLÓCZKI, O. et al. Carbene formation in ionic liquids: Spontaneous, induced, or prohibited? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 5898–5907, 2013.

HOLLÓCZKI, O. et al. Significant cation effects in carbon dioxide-ionic liquid systems. **ChemPhysChem**, v. 14, p. 315–320, 2013.

HONG, S. Y. et al. Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO₂ absorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 264, p. 136–43, 2014.

HUANG, X. et al. Why Is the Partial Molar Volume of CO₂ So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 17842–17851, 2005.

HUB, J. S. et al. Potentials of mean force and permeabilities for carbon dioxide, ammonia, and water flux across a Rhesus protein channel and lipid membranes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 10, p. 13251–13263, 2010.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 98, n. 5, p. 203, 1951.

IDEM, R. et al. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. x, p. 2414–2420, 2006.

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. **Journal of American Chemical Society**, v. 106, n. 20, p. 6638–6646, 1984.

KARADAS, F.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5817–5828, 18 nov. 2010.

KAZARIAN, S. G.; BRISCOE, B. J.; WELTON, T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures. **Chemical Communications**, p. 2047–2048, 2000.

KELKAR, M.; MAGINN, E. Effect of temperature and water content on the shear viscosity of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as studied by atomistic simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 4867–4876, 2007.

KIM, I.; SVENDSEN, H. F. Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO₂) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 17, p. 5803–5809, ago. 2007.

KOCH, U.; POPELIER, P. L. A. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 9747–9754, 1995.

L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, J. M. M. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. **Journal of computational chemistry**, v. 30, p. 2157–2164, 2009.

LAURENCZY, G.; DYSON, P. J. Determination of the viscosity of the ionic liquids bmim PF₆ and bmim TF₂N under high CO₂ gas pressure using sapphire NMR tubes. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v. 63, p. 681–684, 2008.

LEE, K. Y. et al. Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 7, p. 1937–1940, 2010.

LI, J.-R.; MA, Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; Yu, J.; JEONG, H.-K.; BALBUENA, P. B.; ZHOU, H.-C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coord. Chem. Rev.** 255, 1791–1823, 2011.

LOURENÇO, T. C. et al. Insights on the solubility of CO₂ in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide from the microscopic point of view. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 13, p. 7421–9, 2013.

MAAREN, P. J. VAN; SPOEL, D. VAN DER. Thermodynamics of hydrogen bonding in hydrophilic and hydrophobic media Nicus. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 9, p. 4393–8, 2006.

MEJÍA, S. M. et al. The dynamic behavior of a liquid ethanol-water mixture: a perspective from quantum chemical topology. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, p. 7821–7833, 2011.

MOGANTY, S. S. et al. Structure–property relationships in transport and thermodynamic properties of imidazolium bistriflamide ionic liquids for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 377–389, 2014.

MOGANTY, S. S.; BALTUS, R. E. Diffusivity of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 9370–9376, 2010.

MOHAMMADI, M.; FOROUTAN, M. Molecular investigation of SO₂ gas absorption by ionic liquids: Effects of anion type. **Journal of Molecular Liquids**, v. 193, p. 60–68, 2014.

MONTEIRO, M. J. et al. Effect of SO₂ on the transport properties of an imidazolium ionic liquid and its lithium solution. **The journal of physical chemistry. B**, v. 115, n. 31, p. 9662–70, 2011.

MOYA, C. et al. Diffusion Coefficients of CO₂ in Ionic Liquids Estimated by Gravimetry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 13782–13789, 2014.

NASROLLAH, M.; SARA, P.; AHMAD, H. **Static and Dynamic Simulation of Gas Sweetening in Tray Beds** 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. **Anais...** 2011.

NGUYEN, T. V.-O.; HOURIEZ, C.; ROUSSEAU, B. Viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 12, p. 930–936, 2010.

ORESTES, E.; MACHADO RONCONI, C.; CARNEIRO, J. W. D. M. Insights into the interactions of CO₂ with amines: a DFT benchmark study. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. d, p. 17213–17219, 2014.

OROZCO, G. A et al. Transferable force field for equilibrium and transport properties in linear and branched monofunctional and multifunctional amines. II. Secondary and tertiary amines. **The journal of physical chemistry. B**, v. 116, n. 21, p. 6193–202, 2012.

OROZCO, G. A. et al. A Transferable Force Field for Primary, Secondary, and Tertiary Alkanolamines. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 4, p. 2097–2103, 2013.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic Transitions in Single Crystals: a New Molecular Dynamics Method. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 1981, p. 7182–7190, 1981.

RAMDIN, M.; DE LOOS, T. W.; VLUGT, T. J. H. **State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids** **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2012.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids - Solvents of the Future? **Science**, v. 302, p. 792–793, 2003.

SCOTT, V.; GILFILLAN, S.; MARKUSSON, N.; CHALMERS, H.; HASDELINE, R. S. Last chance for carbon capture and storage. **Nat. Clim. Change**, 3, 105–111, 2012.

SCHRÖDER, C.; HABERLER, M.; STEINHAUSER, O. On the computation and contribution of conductivity in molecular ionic liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, 2011, p. 1–10, 2008.

SHAKUN, J. D. et al. Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. **Nature**, v. 484, n. 7392, p. 49–54, 2012.

SHANNON, M. S. et al. Free Volume as the Basis of Gas Solubility and Selectivity in Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 15, p. 5565–5576, 2012.

SHIFLETT, M. B.; YOKOZEKI, A. Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids : [bmim][PF 6] and [bmim][BF 4]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4453–4464, 2005.

SIMOND, M. R. et al. Molecular simulations of primary alkanolamines using an extendable force field. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 13, n. 17, p. 3866–74, 2012.

SIQUEIRA, L. J. A et al. Shielding of ionic interactions by sulfur dioxide in an ionic liquid. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 20, p. 6430–5, 2008.

SKARMOUTSOS, I. et al. Hydrogen bonding in 1-butyl- and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 4921–4933, 2012.

SPOEL, D. VAN DER; MAAREN, P. J. VAN; LARSSON, P. Thermodynamics of Hydrogen Bonding in Hydrophilic and Hydrophobic Media. p. 4393–4398, 2006.

SUN, Z.; FAN, M.; ARGYLE, M. Desorption Kinetics of the Monoethanolamine / Macroporous TiO₂ -Based CO₂ Separation Process. **Energy & Fuels**, p. 2988–2996, 2011.

TAN, J. et al. Mixture Absorption System of Monoethanolamine - Triethylene Glycol for CO₂ Capture. p. 3966–3976, 2011.

TAVARES, L.; COSTA, D. A. Universidade de são paulo instituto de química. 2007.

THOMAS, M. et al. How can a carbene be active in an ionic liquid? **Chemistry - A European Journal**, v. 20, p. 1622–1629, 2014.

TOKUDA, H. et al. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 42, p. 16593–16600, 2004.

TOKUDA, H. et al. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 6, p. 2833–9, 2006a.

TOKUDA, H. et al. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 39, p. 19593–600, 2006b.

URAHATA, S. M.; RIBEIRO, M. C. C. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 024511, 2005.

U.S. Energy Information Administration | International Energy Outlook 2014

WANG, C. et al. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 48, n. 52, p. 6526–8, 2012.

WANG, J. et al. Development and testing of a general amber force field. **Journal of computational chemistry**, v. 25, n. 9, p. 1157–74, 15 jul. 2004.

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

WEBER, H. et al. Side chain fluorination and anion effect on the structure of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 8, 2013.

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvent for synthesis and catalysis. **Chem.Rev.**, v. 99, n. 1, p. 2071–2083, 1999.

WU, H.; MAGINN, E. J. Water solubility and dynamics of CO₂ capture ionic liquids having aprotic heterocyclic anions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 368, p. 72–79, 2014.

YANG, J. et al. COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases. **The Journal of Physical Chemistry ...**, v. 104, n. 104, p. 4951–4957, 2000.

YANG, Z.-Z. et al. **CO₂ capture and activation by superbases/polyethylene glycol and its subsequent conversion** *Energy & Environmental Science*, 2011.

ZHANG, L.-L. et al. Absorption of Carbon Dioxide with Ionic Liquid in a Rotating Packed Bed Contactor: Mass Transfer Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 11, p. 6957–6964, 2011.

ZHANG, Y.; MAGINN, E. J. Direct Correlation between Ionic Liquid Transport Properties and Ion Pair Lifetimes: A Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 705, n. 3, p. 700–705, 2015.