

LÍQUIDOS IÔNICOS COM APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CARBONO: MODELAÇÃO E SIMULAÇÃO

IONIC LIQUIDS APPLIED TO CARBON CAPTURE: MODELING AND SIMULATION

Rafaela Nascimento Martins¹
Vanessa Claudia Gisela Mitchell Ferrari²
Luís Filipe Guerreiro Martins³

Resumo: Líquidos iônicos têm se destacado em diversas aplicações que contribuem para o conceito de química verde e sustentabilidade em processos que visam a captura de gases que estimulam o efeito estufa, principalmente de CO₂. Este trabalho pretende caracterizar líquidos iônicos de cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio, via simulação computacional. Os métodos de dinâmica molecular foram utilizados com o objetivo de obter propriedades termofísicas relevantes, numa faixa de temperatura de 298,15K a 363,15K, as quais foram comparadas com dados experimentais da literatura, como forma de validação dos modelos moleculares e campo de força escolhidos. Os cálculos de mecânica quântica, baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), forneceram informações relevantes sobre as geometrias moleculares mais estáveis destas substâncias isoladas e na forma de dímeros. Os resultados das diferentes metodologias computacionais permitiram elucidar o posicionamento preferencial dos íons cloreto próximo ao anel imidazólio, assim como a estabilização dos pares iônicos formando uma espécie de rede tridimensional. Este estudo servirá de base para trabalhos futuros nos quais pretende-se estudar a formação de geis a partir de misturas de líquidos iônicos com solventes, em particular água e álcoois de cadeia curta.

Palavras-chave: Líquidos iônicos; Dinâmica molecular; DFT; Cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio.

Abstract: Ionic liquids have been highlighted for several applications that contribute to promote green chemistry and sustainability concepts in processes of gas capture, especially greenhouse gases such as CO₂. This work aims to characterize ionic liquids, such as 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride, via computational simulation. Molecular dynamics methods were used to obtain relevant thermophysical properties in the temperature range from 298.15K to 363.15K, which was compared to experimental data obtained from the literature in order to validate the molecular models and the force field. The quantum-mechanical calculations based on density functional theory (DFT) provided relevant information about the most stable molecular geometries of these compounds in their isolated and dimer forms. The results obtained from different computational methodologies elucidated the preferred position of chloride ions surrounding the imidazolium ring, as well as the stabilization of ionic pairs that form a three-dimensional structure. This work will guide future works in which it is intended to study gel formation, such as of ionic liquids and solvent mixtures, particularly water and short alcohols.

Key words: Ionic Liquids; Molecular Dynamics; DFT; 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride.

¹Centro de Química de Évora, LAQV REQUIMTE, Universidade de Évora, E-mail: rafaelan@uevora.pt.

²Centro de Química de Évora, LAQV REQUIMTE, Universidade de Évora, E-mail: vferrari@uevora.pt.

³Centro de Química de Évora, LAQV REQUIMTE, Universidade de Évora, E-mail: lfgm@uevora.pt.

Data de submissão: 10.08.2021

Data de aprovação: 10.01.2022

Identificação e disponibilidade:

(<https://revista.univap.br/index.php/revistaunivap/article/view/2654>,

<http://dx.doi.org/10.18066/revistaunivap.v28i58.2654>).

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o crescimento econômico vêm acompanhados de um aumento de consumo de energia e produção, conseqüentemente de emissão dos Gases de Efeito Estufa, CH₄, N₂O e principalmente de CO₂. A redução de emissões de CO₂ é um desafio para tentar conter o aquecimento global, e um dos meios de implementar o Acordo de Paris 2030 e alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Dentre as possíveis abordagens para se atingir esta meta existem os processos de captura de CO₂ a partir de materiais absorvedores obtidos de líquidos iônicos.

Nos últimos anos, tem sido proposto o uso de géis envolvendo líquidos iônicos como materiais para a fabricação de membranas de permeação gasosa, quer na sua forma “*bulk*,” quer suportadas (SILM) (Kárászová et al., 2014; Sasikumar et al., 2018). Para além desta aplicação, o potencial dos géis de líquidos iônicos estende-se igualmente ao uso em baterias (Yin et al., 2015) e em dispositivos de liberação controlada de fármacos (Rodrigues et al., 2014). Os líquidos iônicos podem, nestes géis, atuar como solvente contínuo (necessitando para isso de ser misturados com moléculas orgânicas gelificantes) (Zhang & Shen, 2013), ou como gelificante de baixo peso molecular, num solvente apropriado, na maior parte dos casos, água (Firestone et al., 2002). Já foram reportados géis promissores, constituídos por misturas de dois líquidos iônicos diferentes, sem necessidade de solvente (no sentido clássico do termo) ou gelificante (Kagimoto et al., 2009).

O desenvolvimento de processos que visem a captura de dióxido de carbono e outros gases que estimulem o efeito estufa (como o metano), para além de um tema científico muito atual, constitui igualmente um propósito da sociedade da maior relevância, em função do caminho que o planeta tem de percorrer na direção da descarbonização da atmosfera, por forma a reduzir os impactos das alterações climáticas. Dentre o imenso trabalho de investigação e desenvolvimento que tem sido feito nas últimas décadas nesse âmbito, destaca-se o uso de materiais porosos (em particular, carvão ativado) (Mukherjee et al., 2019), extração líquido-líquido usando aminas (Mohsin et al., 2019) fixação de CO₂ por microalgas (Bhatia et al., 2019), sais fundidos (Mutch et al., 2019), adsorção em materiais compósitos envolvendo líquidos iônicos e MOF (Polata et al., 2019), sorção em líquidos iônicos suportados em sílica porosa ou líquidos iônicos em estado sólido (Wang et al., 2019), membranas de líquidos iônicos imobilizadas em mica (Ying et al., 2019), membranas compostas de polímeros de líquidos iônicos (Nabais et al., 2019), solventes eutéicos suportados (Murshid et al., 2019), etc.

Desde há várias décadas que a simulação molecular se assumiu como uma ferramenta imprescindível na investigação em Química e Engenharia Química, no que concerne, em particular, à previsão de propriedades de fluidos puros e suas misturas, bem como ao estudo dos detalhes moleculares de sistemas de complexidade variável. Numa perspectiva prática, duas características da simulação molecular emergem como vantagens significativas em trabalhos de investigação e desenvolvimento. Por

um lado, é possível estudar por simulação sistemas (partindo sempre de modelos moleculares que tentam descrever o melhor possível as substâncias reais) em condições extremas de pressão e/ou temperatura, dificilmente acessíveis à experiência prática. Por outro lado, a simulação pode constituir uma primeira abordagem ao comportamento dos sistemas, podendo ser utilizada para fazer um *screening* em relação às várias composições e naturezas químicas possíveis, identificando as potencialmente mais adequadas em função de um determinado objetivo.

O trabalho foi realizado por meio de simulação computacional, utilizando métodos de dinâmica molecular e cálculos de mecânica quântica, com o objetivo de estudar as propriedades termofísicas e estruturais dos líquidos iônicos. Este trabalho tem como característica ser a etapa inicial, para no futuro avaliar sistemas de maior complexidade, compostos por misturas destes líquidos iônicos para a produção de géis com potencial para aplicação na captura de CO₂, reduzindo seus impactos no meio ambiente.

2 METODOLOGIA

2.1 DINÂMICA MOLECULAR

As simulações foram realizadas utilizando-se o pacote de dinâmica molecular GROMACS versão 2016.1 (Van Der Spoel et al., 2005; Pronk, et al. 2013). Em todas as simulações foram utilizados 500 pares iônicos, dispostos em caixa cúbica construída pela inserção aleatória das espécies dos líquidos iônicos, formados pela substância catiônica 1-alkil-3-metilimidazólio (C_nmimCl, onde n=6, 8 e 10) e pelo ânion cloreto. No âmbito do campo de forças CL&P original (Canongia Lopes & Pádua, 2012), todos os íons possuem cargas totais unitárias. Tem-se verificado, porém que para que este descreva de uma forma satisfatória sobretudo as propriedades dinâmicas dos líquidos iônicos, a aplicação de um fator de correção inferior a um (normalmente 0,8) às cargas é uma boa estratégia. Deste modo, foram avaliados os efeitos no sistema das cargas +1/-1 e +0,8/-0,8 para os pares iônicos estudados. O campo de força utilizado é do tipo *all-atom*, onde cada átomo é considerado como um centro de interação. As interações de Van der Waals cruzadas (entre centros de interação de tipos diferentes) foram obtidas através a regra geométrica aplicada quer ao mínimo de potencial, quer ao diâmetro molecular.

As simulações foram realizadas em *ensembles* NpT, precedidas de uma etapa de minimização de energia empregando o algoritmo *steepest descent*, para relaxação do sistema de, com 1x10⁶ passos. Devido à complexidade do sistema, foi necessário realizar etapas de *Simulated Annealing* em todas as caixas. Utilizou-se o protocolo para *Simulated Annealing* suportado pelo GROMACS, onde foram escolhidos 9 pontos de temperatura, até uma temperatura de simulação máxima de 800,15K, sendo o tempo total da etapa de 4 ns. A sequência de simulações prosseguiu com uma simulação NpT de equilíbrio de 8 ns. O equilíbrio foi confirmado pela constância das principais propriedades do sistema, como energia total e densidade em função do tempo. Os sistemas foram finalmente submetidos a uma simulação de produção NpT de 10 ns, a partir da qual foram obtidas a densidade e as funções de distribuição radial. Todas as simulações foram efetuadas com um passo de 1 fs e utilizando um *cut-off* de 1,6 nm para as interações de Van der Waals e 1,6 nm para as interações eletrostáticas. Para distâncias superiores ao *cut-off*, foram aplicadas correções analíticas à energia e à pressão para as interações de Van der Waals, ao

passo que as interações eletrostáticas de longas distâncias foram calculadas recorrendo ao método *Particle Mesh Ewald* (PME). Em todas as sequências de simulações, usou-se o termostato Berendsen na minimização de energia, seguido do termostato Nosé-Hoover (equilíbrio e produção) com a constante de acoplamento 0,5 ps para controle de temperatura. Para o controle da pressão, foram utilizados os barostatos de Berendsen na minimização de energia e nas demais etapas Parrinello Rahman com constantes de acoplamento de 5,0 ps. As ligações químicas que envolvem átomos de hidrogênio foram forçadas a manter o seu comprimento de ligação fixo através da aplicação do algoritmo LINCS.

As simulações para o cálculo das densidades foram realizadas em sete diferentes temperaturas (298,15K, 313K, 323,15K, 333,15K, 343,15K, 353,15K e 363,15K) e a pressão constante de 1 bar.

2.2 CÁLCULOS MECÂNICO QUÂNTICOS - DFT

Os cálculos de mecânica quântica empregando o método DFT com funcional M06-2X e conjunto de funções de base 6-31G(d) foi executado com o *software* de química computacional GAMESS-US/20200930-R2 (Barca et al., 2020). As estruturas moleculares dos líquidos iônicos da família cloreto de 1-alkil-3metil-imidazólio foram otimizadas na sua forma catiônica, seguida de nova otimização posicionando o íon cloreto próximo ao anel imidazólio e na cadeia alquílica. Foram confirmados os valores mínimos de energia para as estruturas otimizadas empregando-se cálculos de frequências onde nenhuma frequência imaginária foi identificada. As estruturas de menor energia de cada líquido iônico foram então pareadas nas geometrias paralela e antiparalela formando dímeros com cloretos dentro e fora do plano dos anéis imidazólicos. As energias total e de interação de cada dímero foram obtidas, de acordo com a equação 1.

$$\Delta E_{ij} = E_{ij} - (E_i + E_j) \quad (1)$$

Onde, E_i e E_j correspondem a energia de cada par iônico isolado, e E_{ij} a energia total do dímero.

As geometrias e orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) foram visualizados com o *software* MacMolPlt v7.7 (Bode & Gordon, 1998).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

As densidades dos líquidos iônicos em função da temperatura foram calculadas para dois tipos diferentes de cargas (+1/-1 e +0,8/-0,8) a partir das simulações NpT. Os resultados foram comparados com os respectivos dados experimentais citados na literatura (Gómez et al., 2006; Hazrati et al., 2017).

Na tabela 1 são exibidos os resultados para o C₆mimCl e na tabela 2 para o C₈mimCl, onde é possível verificar que os dados obtidos para as densidades de carga +1/-1 estão mais próximos dos valores experimentais do que os obtidos com cargas +0,8/-0,8. Para o C₆mimCl, os resultados da simulação utilizando as cargas +1/-1 apresentam um desvio em relação aos experimentais de aproximadamente 3% e

utilizando as cargas +0,8/-0,8 o desvio é de aproximadamente 6%. Conclui-se o modelo CL&P com as cargas originais prevê melhor as densidades (propriedades de equilíbrio e não dinâmicas) dos líquidos iônicos estudados do que o modelo com as cargas corrigidas.

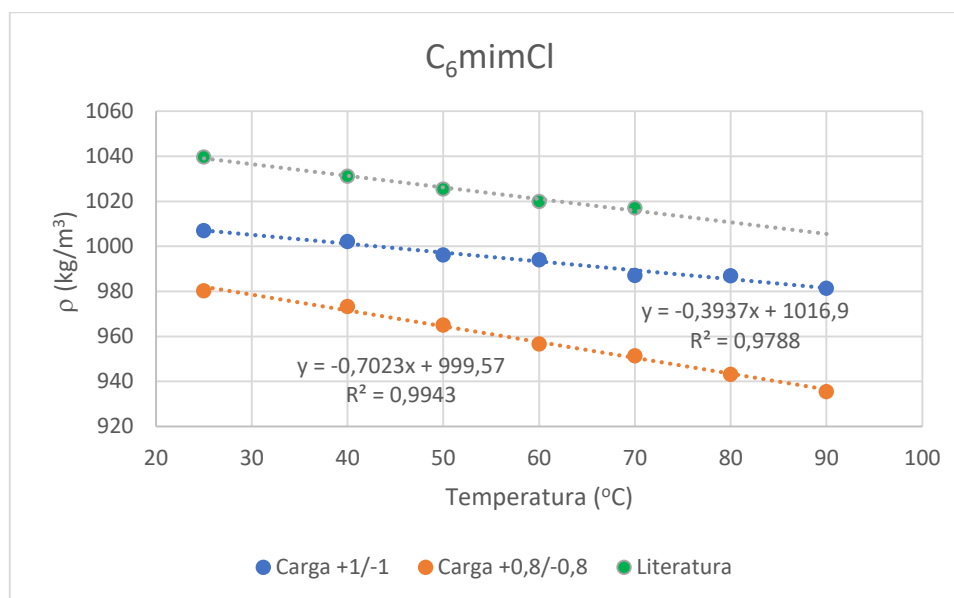
Tabela 1 – Densidades do C_6mimCl com diferentes cargas e desvio (%).

Temperatura (K)	Literatura (kg/m^3)	ρ (kg/m^3) Carga +1/-1	Desvio (%)	ρ (kg/m^3) Carga +0,8/-0,8	Desvio (%)
298,15	1039,67	1006,97	3,14	980,29	5,71
313,15	1031,13	1002,13	2,81	973,31	5,61
323,15	1025,49	996,17	2,86	965,03	5,90
333,15	1019,89	994,03	2,54	956,75	6,19
343,15	1017,11	987,06	2,95	951,39	6,46
353,15	-	987,03	-	943,21	-
363,15	-	981,35	-	935,56	-

Fonte: Os autores.

Nas figuras 1 e 2, é possível visualizar o comportamento linear das densidades obtidas a partir das simulações, similar aos dados experimentais obtidos na literatura (Gómez et al., 2006). É de notar que, usando o modelo com as cargas originais, as densidades obtidas parecem aproximar-se mais dos valores experimentais à medida que a temperatura aumenta, ocorrendo o inverso para o modelo com cargas sujeitas a *scaling*.

Figura 1 - Densidades do C_6mimCl para diferentes cargas.

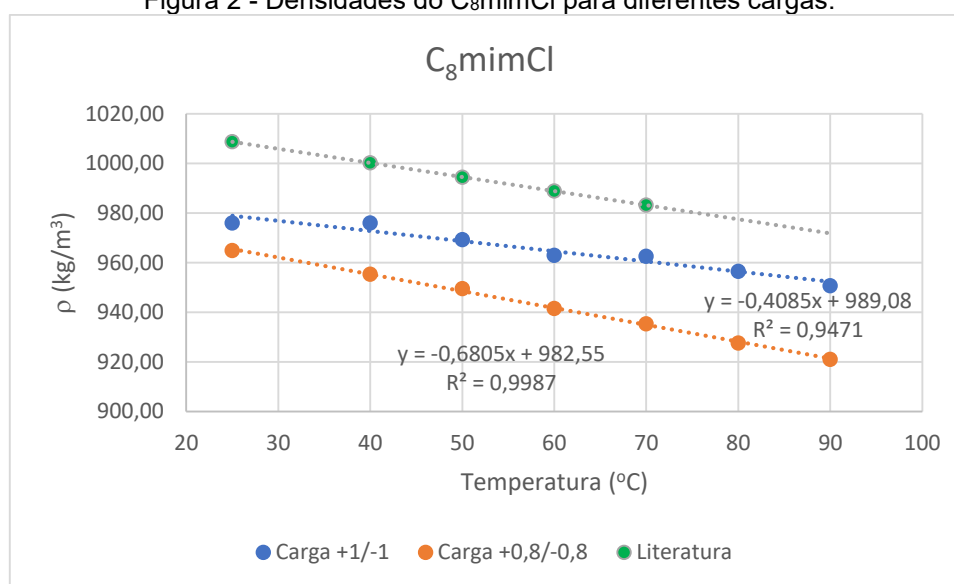


Fonte: Os autores.

Tabela 2 – Densidades do C₈mimCl com diferentes cargas e desvio (%).

Temperatura (K)	Literatura (kg/m ³)	ρ (kg/m ³) Carga +1/-1	Desvio (%)	ρ (kg/m ³) Carga +0,8/-0,8	Desvio (%)
298,15	1008,82	976,03	3,25	964,90	4,35
313,15	1000,20	976,05	2,41	955,38	4,48
323,15	994,50	969,29	2,54	949,51	4,52
333,15	988,85	962,93	2,62	941,54	4,78
343,15	983,24	962,57	2,10	935,39	4,87
353,15	-	956,45	-	927,63	-
363,15	-	950,69	-	921,07	-

Fonte: Os autores.

Figura 2 - Densidades do C₈mimCl para diferentes cargas.

Fonte: Os autores.

Na tabela 3, são exibidos os resultados para de densidades para o C₁₀mimCl, onde é possível verificar que o comportamento é semelhante ao observado para os compostos C₆mimCl e C₈mimCl, embora com desvios em relação aos resultados experimentais inferiores. Para o C₁₀mimCl, os resultados da simulação utilizando as cargas +1/-1 apresentam um desvio em relação aos experimentais de aproximadamente 2%, ao passo que, utilizando as cargas +0,8/-0,8, o desvio é de aproximadamente 4%. Os desvios obtidos neste trabalho estão de acordo aos relatados por Canongia Lopes e Padua (2004) para as cargas originais. Estes desvios são pequenos (1-5%) e comparáveis com resultados anteriores da literatura, embora para as cargas corrigidas (+0,8/-0,8) sejam em alguns casos maiores que 5%. O escalonamento de cargas é importante para simulações onde se deseja obter propriedades dinâmicas, conforme relatado por Hollóczy et al. (2014), a transferência de carga tem um efeito dramático no comportamento dos líquidos iônicos, onde os autores concluíram, após comparar diferentes valores para o fator de correção, que o valor de 0,8 permite prever melhor as propriedades dinâmicas. As correções para valores menores que 1, permite que os pares iônicos passem a se comportar estruturalmente como líquidos moleculares, enquanto que com cargas maiores que 1 apresentam a tendência oposta. As distâncias entre pares iônicos são menores e mais rígidas, logo se comportam estruturalmente como sólidos iônicos. Essas constatações levaram em consideração as medidas experimentais confrontadas com resultados de

dinâmica molecular e cálculos quânticos *ab initio*.

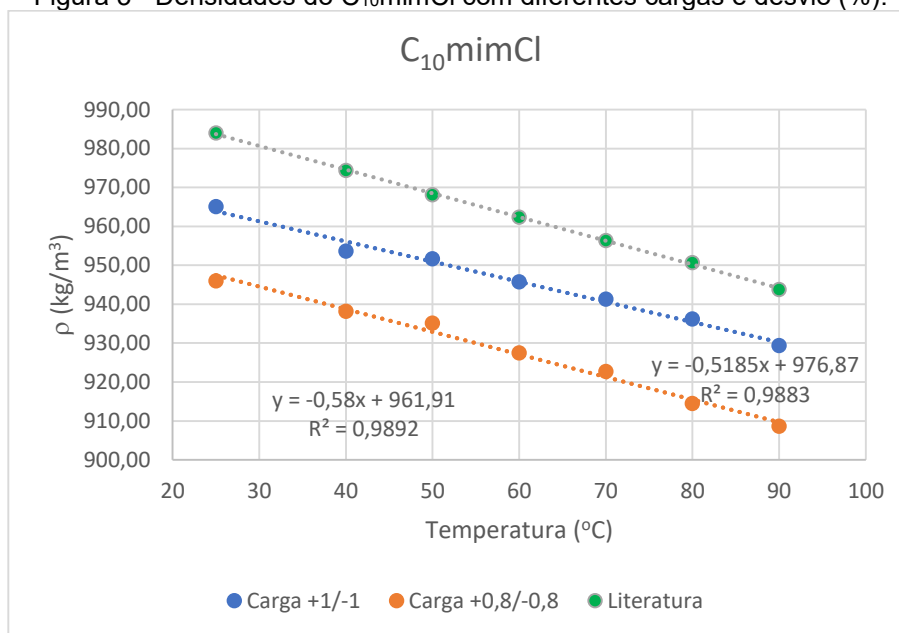
Tabela 3 – Densidades do C₁₀mimCl com diferentes cargas e desvio (%).

Temperatura (K)	Literatura (kg/m ³)	ρ (kg/m ³) Carga +1/-1	Desvio (%)	ρ (kg/m ³) Carga +0,8/-0,8	Desvio (%)
298,15	984,0	965,07	1,92	945,99	3,86
313,15	974,4	953,63	2,13	938,20	3,72
323,15	968,1	951,64	1,70	935,13	3,41
333,15	962,4	945,78	1,73	927,51	3,63
343,15	956,4	941,29	1,58	922,70	3,52
353,15	950,7	936,20	1,53	914,46	3,81
363,15	943,8	929,35	1,53	908,69	3,72

Fonte: Os autores.

Na figura 3, é possível visualizar o comportamento linear das densidades do C₁₀mimCl obtidas a partir da simulação, comportamento similar apresentado pelo anteriormente pelo C₆mimCl e C₈mimCl (figura 1 e 2) e aos dados experimentais obtidos na literatura (Hazrati et al., 2017).

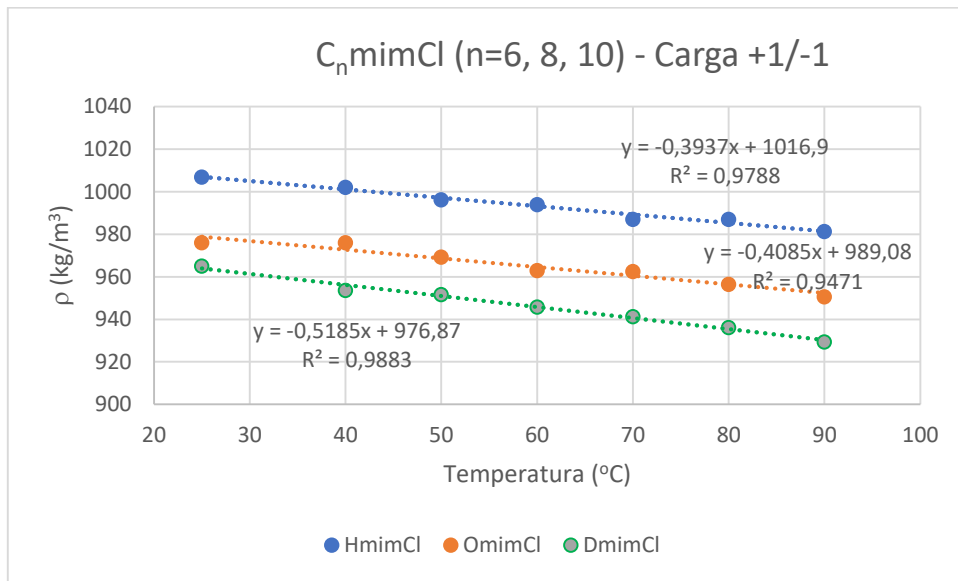
Figura 3 - Densidades do C₁₀mimCl com diferentes cargas e desvio (%).



Fonte: Os autores.

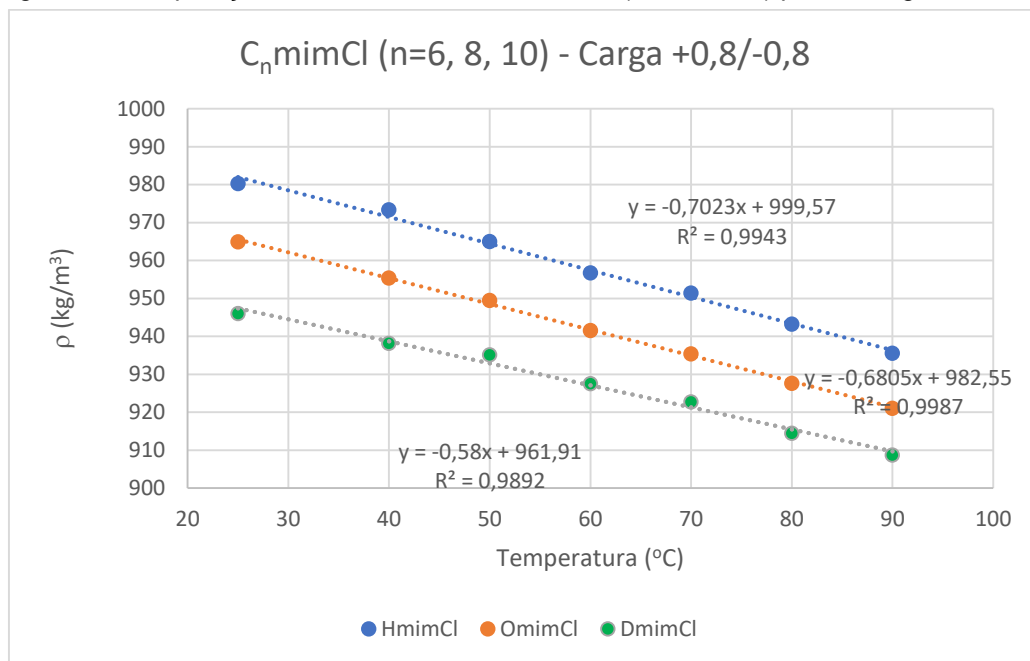
Nas figuras 4 e 5, é possível observar e comparar os resultados de densidade em função da temperatura dos cloretos de alquilimidazólio (C_nmimCl, n=6, 8 e 10), utilizando as cargas +1/-1 e +0,8/-0,8, obtidas a partir das simulações moleculares. Em ambos os casos pode-se verificar a densidade dos compostos é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia alquílica lateral do íon imidazólio, tal como se verifica experimentalmente.

Figura 4 - Comparação das densidades de $C_n\text{mimCl}$ ($n=6, 8$ e 10) para a carga $+1/-1$.



Fonte: Os autores.

Figura 5 - Comparação das densidades de $C_n\text{mimCl}$ ($n=6, 8$ e 10) para a carga $+0,8/-0,8$.



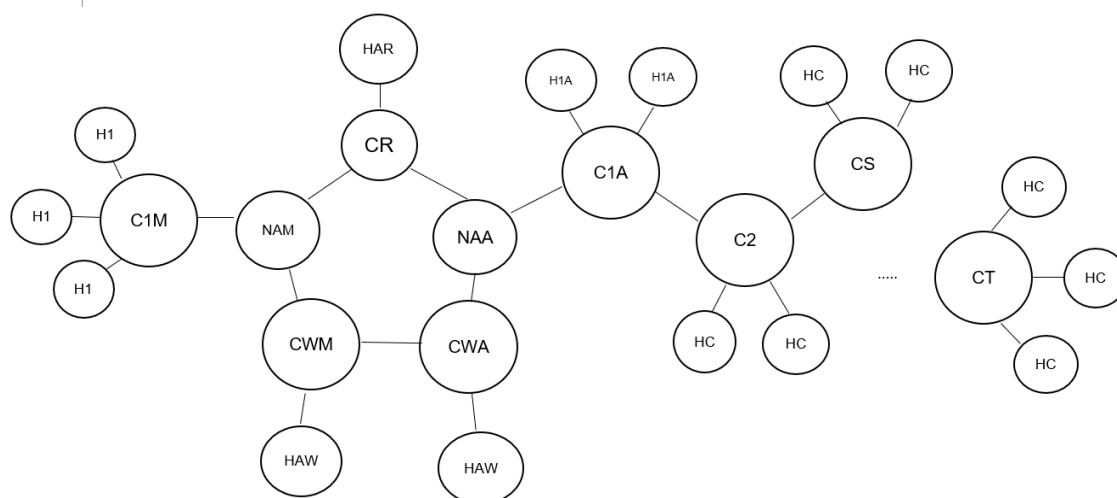
Fonte: Os autores.

3.2 ESTUDO DA ESTRUTURA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS - FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL (RDF).

O estudo da estrutura dos líquidos iônicos, que foram objeto deste trabalho, foi efetuado através do cálculo das funções de distribuição radial entre centros de interação moleculares a partir das trajetórias de produção obtidas nas simulações.

Na figura 6, é exibida uma representação da nomenclatura usada para cada um dos átomos do cátion genérico 1-alkil-3-metilimidazólio [$C_n\text{mim}$]⁺ (Sanchora et al., 2020).

Figura 6 - Nomeclatura do 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_n\text{mim}]^+$.

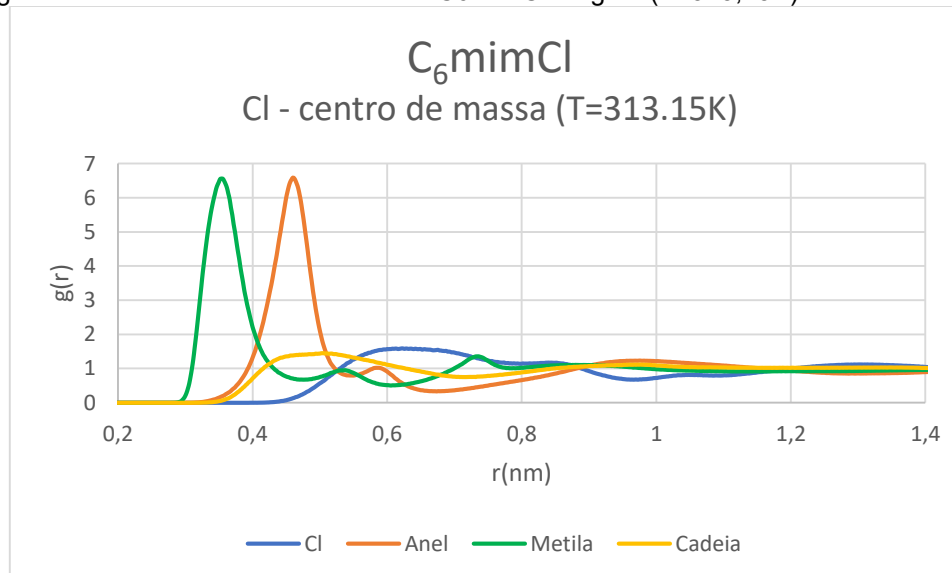


Fonte: Adaptado de Canongia Lopes et al. (2004) e Canongia LOPES et al. (2008).

De acordo com a figura 6, considerou-se o anel constituído pelos átomos CR, HAR, NAM, NAA, CWM, CWA e HAW, a cadeia constituída pelos átomos C1A, C2, CS, CT, H1A e HC e o grupo metila constituído pelos átomos C1M e H1.

Na figura 7, apresenta-se a função de distribuição radial (rdf) do íon cloreto em relação ao centro de massa do anel, da cadeia e do grupo metila do $C_6\text{mimCl}$, a partir da qual verifica-se um posicionamento preferencial do íon cloreto próximo do anel imidazólio, com sinais de intercalamento íon positivo/íon negativo observado tipicamente nos líquidos iônicos, mas sobretudo próximo do grupo metila.

Figura 7 - RDF do centro de massa do $C_6\text{mimCl}$ carga 1 ($T=313,15\text{K}$) – Referência: Cl.

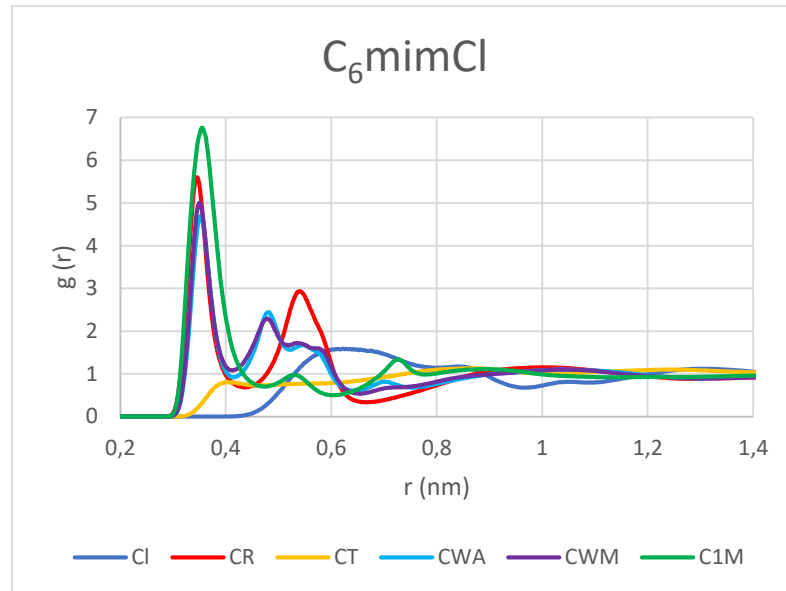


Fonte: Os autores.

Na figura 8, apresentam-se as funções de distribuição radial (rdf) átomo-átomo do $C_6\text{mimCl}$ dos diferentes átomos do anel em torno do íon cloreto. Nesta figura, é possível verificar o posicionamento preferencial do íon cloreto próximo ao átomo CR, ou seja a interação Cl-CR apresenta uma menor distância entre todos os átomos

analisados, justificada devido à forte atração do íon cloreto com o hidrogênio ligado ao átomo de carbono (HAR-CR), sendo este o átomo de hidrogênio com maior carga na molécula. Também é possível observar a aproximação preferencial do íon cloreto próximo aos átomos C1M, CWM e CWA.

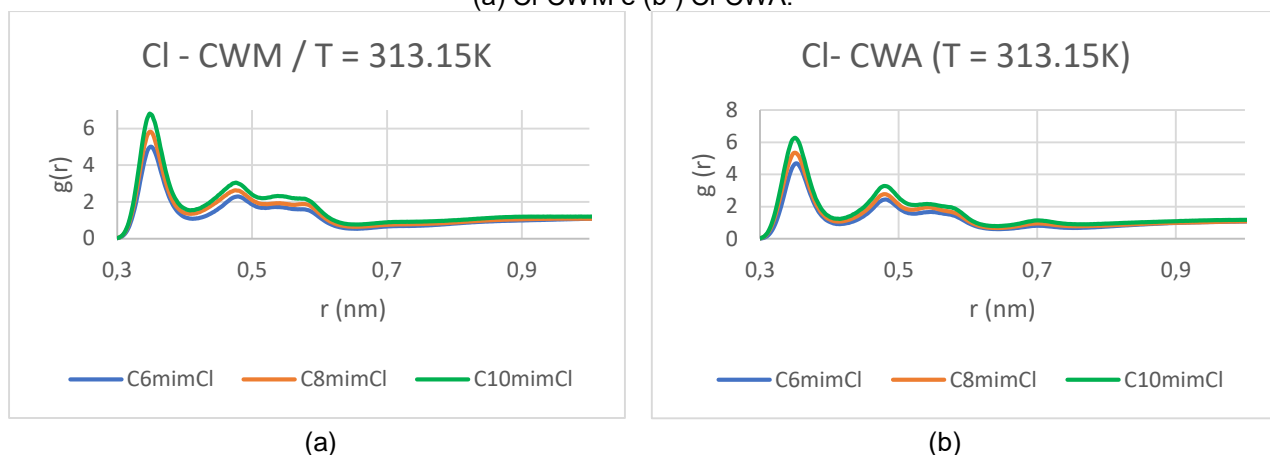
Figura 8 - RDF átomo-átomo do C₆mimCl carga 1 (T=313,15K) – Referência: Cl.



Fonte: Os autores.

Nas figuras 9a e 9b, independente do tipo de líquido iônico, é possível observar que as intensidades dos picos é maior na interação Cl-CWM do que a interação Cl-CWA, embora os átomos CWM e CWA possuam a mesma carga, isto se deve à sua localização na molécula, próximo do radical metila e mais distante da cadeia alquila. Esta maior intensidade dos picos indica uma maior probabilidade dos íons cloretos interagirem com átomo CWM do que o átomo CWA. Também é possível observar a influência do tamanho da cadeia alquila na intensidade dos picos, quanto maior a cadeia, maior a intensidade do pico, que esta interação é mais favorecida com maiores tamanhos de cadeia (C₁₀mimCl) e reduz-se gradualmente até C₆mimCl. Pode-se aferir que há uma correlação na estabilização de cargas no anel imidazólio quanto maior for a cadeia alquila substituinte.

Figura 9 - RDF centro de massa do $C_n\text{mimCl}$ carga 1 ($T=313,15\text{K}$) – Referência: Cl
(a) Cl-CWM e (b) Cl-CWA.

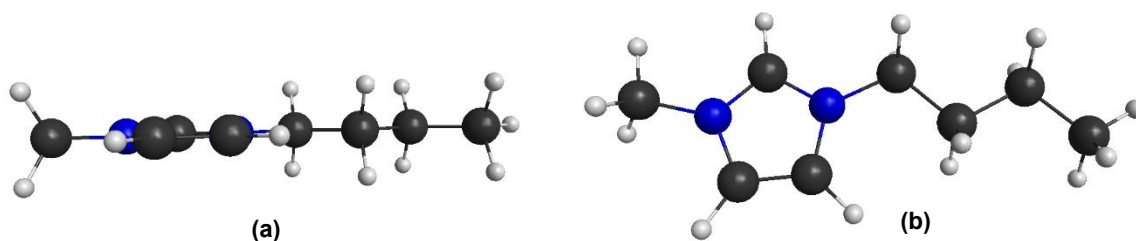


Fonte: Os autores.

3.3 CÁLCULOS DFT DOS PARES IÔNICOS

Os cátions dos líquidos iônicos $C_n\text{mim}^+$ ($n = 4, 6, 8, 10$) foram elaborados com a cadeia alquila no mesmo plano do anel imidazólio conforme ilustrado na figura 10 (a), uma vez que se demonstrou ser esta a geometria de menor energia para o $C_4\text{mimCl}$, usado como teste.

Figura 10 - Estrutura do líquido iônico (LI) $C_4\text{mim}^+$ (1-butil-3-metil-imidazólio) otimizada pelo método M06-2X/6-31G(d): (a) vista lateral (b) vista frontal.

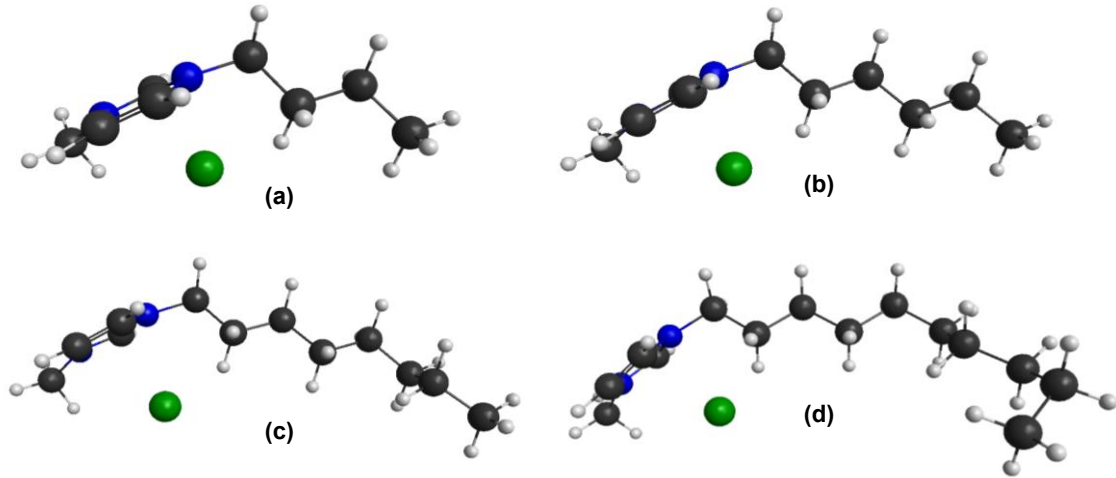


Legenda: as esferas negras representam o carbono; as brancas o hidrogênio e a azuis, o nitrogênio.

Fonte: Os autores.

Os íons cloreto foram adicionados aos cátions previamente otimizados no centro do anel imidazólio e próximo ao centro da cadeia alquila para todos os $C_n\text{mimCl}$. Independente do posicionamento inicial do ânion cloreto, foi observado que os pares iônicos otimizados apresentavam cloretos próximos ao anel imidazólio como a geometria mais estável. Na figura 11 são exibidas as geometrias após otimização dos pares iônicos com posição inicial do cloreto (estrutura de input) no centro da cadeia alquila.

Figura 11 - Geometrias otimizadas M06-2X/6-31G(d) dos líquidos iônicos $C_n\text{mimCl}$: (a) $C_4\text{mimCl}$, (b) $C_6\text{mimCl}$, (c) $C_8\text{mimCl}$, (d) $C_{10}\text{mimCl}$.



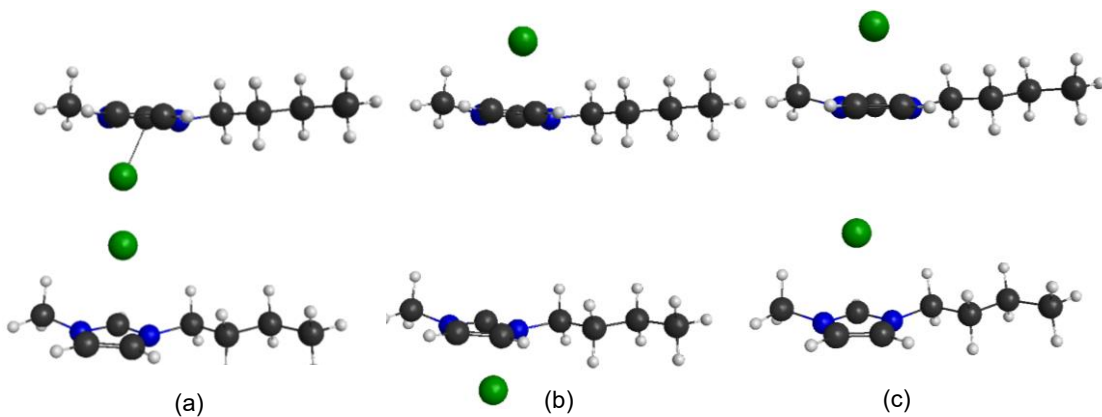
Legenda: as esferas negras representam o carbono; as brancas o hidrogênio e a azuis, o nitrogênio.

Fonte: Os autores.

3.4 CÁLCULOS DFT DOS DÍMEROS DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Os pares iônicos já otimizados foram utilizados na formação de dímeros com cloretos localizados entre as duas moléculas de líquido iônico, sempre posicionando o cloreto no centro de um dos anéis. O composto $C_4\text{mim}^+$ foi utilizado para obtenção das geometrias de dímeros mais estáveis, variando o posicionamento dos cloretos entre duas moléculas (in), externamente as duas moléculas (2out), e com um cloreto entre e o outro fora do plano do dímero (out), conforme a figura 12 (a), (b) e (c) respectivamente.

Figura 12 - Dímeros paralelos de líquido iônico (IL) $C_4\text{mimCl}$ com íons cloreto: (a) entre os cátions (in), (b) externos aos cátions (2out), e (c) um entre e outro externo aos cátions (out).

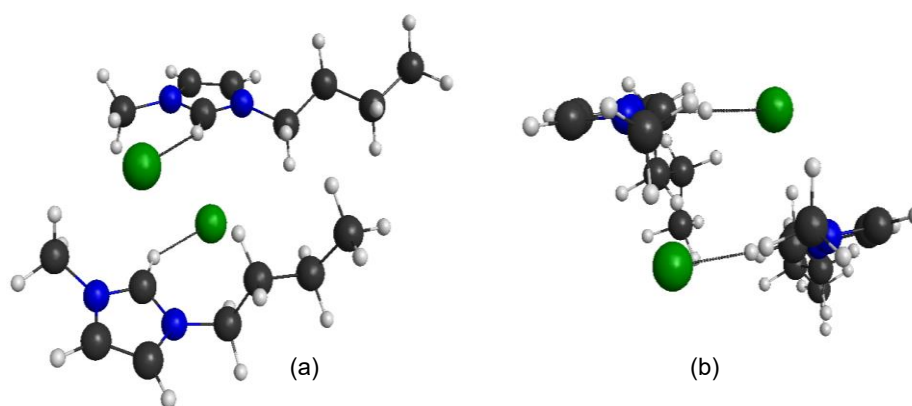


Legenda: as esferas negras representam o carbono; as brancas o hidrogênio e a azuis, o nitrogênio.

Fonte: Os autores.

Para avaliar os efeitos geométricos na interação entre os dímeros, a distância inicial e final dos anéis imidazólio foram medidas. A distância inicial para todos os dímeros foi estabelecida em cerca de 6 Å. Quando comparadas às estruturas após a otimização de geometria, aquelas onde os cloretos estavam posicionados entre (in, figura 12(a)), e um entre e outro externo (out, figura 12(c)) aos cátions foi observada uma mesma tendência de aproximação em cerca de 3 Å (figura 13). O posicionamento dos cloretos após a otimização foi similar em ambas as estruturas, mostrando que há uma aproximação destes com o carbono diretamente ligado aos nitrogênios (CR). Portanto a estabilização destas estruturas é favorecida pela presença de dois ânions que interagem simultaneamente com um anel imidazólio e com o carbono de outro anel. Esta estabilização é confirmada pela redução da energia total do sistema, assim como a energia de interação do dímero (tabela 4).

Figura 13 - Dímeros paralelos de C₄mimCl com íons cloreto posicionados entre os cátions (C4_p_in). (a) vista lateral, (b) vista frontal.



Legenda: as esferas negras representam o carbono; as brancas o hidrogênio e a azuis, o nitrogênio.
Fonte: Os autores.

Conforme indicado na Tabela 4, foi observado que as geometrias antiparalelas, em geral, tem menor energia para o butil (C₄), com exceção da geometria com cloretos externos aos cátions. Neste caso em particular o ânion parece estabilizar um cátion enquanto os cátions repelem-se mutuamente.

Tabela 4 - Energias total, variação entre as geometrias e de interação dos dímeros de IL, paralelos (p) e antiparalelos (a) com cloretos entre (in), externo (out) e ambos externos (2out) aos cátions C₄mim⁺.

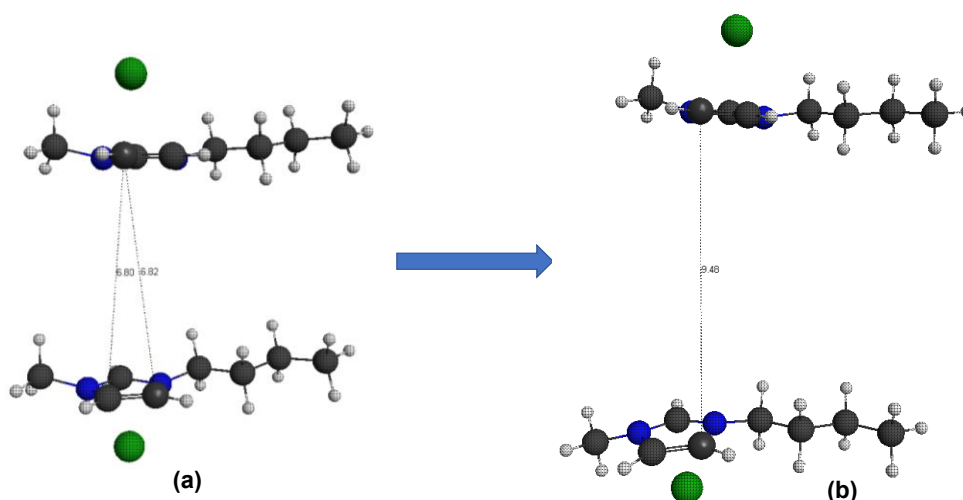
Dímeros	Energia total x 10 ⁶ (Kcal/mol)	ΔE geometria (Kcal/mol)	ΔE interação x10 (Kcal/mol)
C4_a_in	-1,10863688	0	-4,7941
C4_a_out	-1,10863355	3,3258	-4,3486
C4_p_in	-1,10863274	4,1415	-4,8004
C4_p_out	-1,10863268	4,2043	-4,0850
C4_a_2out	-1,10860638	30,4965	-0,9538
C4_p_2out	-1,10859697	39,9090	0,0502

Fonte: Os autores.

Quando posicionados externamente aos cátions, os íons cloreto exibiram tendência oposta as demais estruturas, aumentando a distância em 2,7 Å após

otimizada (figura 14) quando os cátions estão paralelos. Embora o dímero antiparalelo mostre uma aproximação entre os cátions após otimizado, a energia total do sistema é quase dez vezes maior em relação aos demais posicionamentos exibidos na tabela 5. Em relação a energia de interação dos dímeros o efeito da estabilização das estruturas pelos cloretos é melhor percebido quando ambos estão entre os anéis imidazólio, independente da geometria ser paralela ou antiparalela. O oposto também é perceptível pela variação da energia de interação positiva (C4_p_2out) indicando que há uma desestabilização do sistema quando os dímeros estão paralelos com os cloretos externos aos cátions. Portanto, nesta geometria fica claro que há um efeito geométrico (afastamento do dímero) e, energético, cuja energia total é quase 40 vezes maior em relação a geometria de menor energia.

Figura 14 - Dímeros paralelos de C₄mimCl com íons cloreto posicionados externamente aos cátions (C4_p_2out). (a) estrutura antes da otimização, (b) dímero otimizado M06-2X/6-31G(d).



Legenda: as esferas negras representam o carbono; as brancas o hidrogênio e a azuis, o nitrogênio.

Fonte: Os autores.

Variando o tamanho da cadeia alquila com 6, 8, e 10 átomos de carbono, conforme indicado na tabela 5, observou-se que as geometrias antiparalelas, em geral, tem maior energia. Há portanto uma inversão, em relação ao butil (C₄), na estabilização dos dímeros. A análise das geometrias otimizadas permite afirmar que a maior estabilidade é atingida quando os anéis imidazólio se aproximam nestas geometrias antiparalelas, e as cadeias alquila se afastam. O efeito do afastamento das cadeias alquilas em compostos com maior número de carbonos é mais pronunciado. Se compararmos as energias do dímero antiparalelo em relação ao paralelo do butil (C₄) e do decil (C₁₀), a energia total do sistema aumenta em 4,14 kcal/mol no C₄ e reduz em 8,09 kcal/mol no C₁₀. Em relação as energias de interação foi observada uma tendência de aumento da estabilidade das geometrias paralelas para as cadeias alquila com 8 e 10 átomos de carbono. No butil as energias de interação são praticamente iguais ($-4,79 \times 10^{-5}$ e $-4,80 \times 10^{-5}$ kcal/mol) para as geometrias paralela e antiparalela com cloretos posicionados entre os cátions, C4_p_in e C4_a_in, respectivamente. O hexil (C₆) exibe comportamento diferente dos demais compostos, tendo sua menor energia total para o dímero paralelo, e maior interação para o dímero antiparalelo.

Tabela 5 - Energias obtidas para os dímeros de $C_n\text{mimCl}$, paralelos (p) e antiparalelos (a) com cloretos entre (in) os cátions $C_n\text{mim}^+$.

Dímeros	Energia total x 10^6 (Kcal/mol)	ΔE geometria (Kcal/mol)	ΔE interação x10 (Kcal/mol)
C6_p_in	-1,20726313	0	-4,7000
C6_a_in	-1,20725898	4,1415	-5,2710
C8_p_in	-1,30588573	0	-5,0451
C8_a_in	-1,30588391	1,8198	-3,6583
C10_p_in	-1,40450539	0	-4,2544
C10_a_in	-1,40449729	8,0948	-3,0873

Fonte: Os autores.

Em relação aos efeitos geométricos para as cadeias alquila maiores, se mantém a tendência observada para o C_4 . Os íons cloreto estabilizam simultaneamente dois anéis imidazólio tanto nas estruturas paralelas, quanto nas estruturas antiparalelas. O efeito do tamanho da cadeia alquila foi relatado em outros trabalhos (Urahata & Ribeiro, 2004). As cargas de Mulliken calculadas para cátions desta mesma família de compostos mostram alterações muito pequenas no anel imidazólio com o aumento da cadeia alquila lateral. O que significa que as interações dependentes de carga são muito similares independente do tamanho da cadeia alquila substituinte. Entretanto, foi observado nas simulações de dinâmica molecular neste trabalho, que interações com os átomos CWM e CWA são influenciadas pelo tamanho da cadeia. Embora não haja uma alteração geométrica na distribuição de íons cloreto, há maior probabilidade na distribuição deles no entorno destes átomos com o aumento da cadeia alquila. Isto demonstra que a estabilização de cargas pode não ser o fenômeno predominante, sendo possível que mesmo alterações muito pequenas, como citado no trabalho de Urahata e Ribeiro (2004), podem afetar o comportamento destes sistemas. Há de se ressaltar que nos cálculos DFT as estruturas moleculares encontram-se isoladas, no estado fundamental e, portanto, o efeito em nível macroscópico não seria mensurável neste tipo de metodologia. Torna-se por isso extremamente útil agregar diferentes métodos computacionais de modo a permitir análises mais acuradas do ponto de vista global. Enquanto um método permite analisar profundamente a natureza das interações e distribuição eletrônicas em nível molecular (DFT), o outro (dinâmica molecular) permite avaliar mais realisticamente o impacto destas interações nas propriedades termodinâmicas dos sistemas.

4 CONCLUSÃO

Os líquidos iônicos de cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio com potencial aplicação em processos de captura de gases, como o CO_2 , foram caracterizados via simulação computacional. Os resultados das diferentes metodologias computacionais indicaram uma tendência dos íons cloreto se posicionarem mais próximos do átomo de carbono ligado aos nitrogênios do anel imidazólio, tanto nas estruturas de menor energia dos cálculos DFT, quanto na análise das funções de distribuição radial obtidas na dinâmica molecular. Em relação as geometrias mais estáveis obtidas por cálculos DFT, foi observado que os íons cloreto estabilizam simultaneamente dois anéis imidazólio tanto nas estruturas paralelas, quanto nas estruturas antiparalelas variando-se a cadeia lateral alquila de 4 a 10 átomos de carbono. A estabilização dos pares iônicos forma, portanto, uma espécie de rede tridimensional. A utilização de diferentes métodos computacionais permitiu um estudo estrutural mais detalhado

destes sistemas. Os cálculos mecânico-quânticos (DFT) forneceram a natureza das interações em nível molecular, e as simulações de dinâmica molecular mostraram o impacto destas interações nas propriedades dos sistemas.

REFERÊNCIAS

- Barca, G. M., Bertoni, C., Carrington, L., Datta, D., De Silva, N., Deustua, J. E., Fedorov, D.G., Gour, J.R., Gunina, A.O., Guidez, E., Harville, T., Irle, S., Ivanic, J., Kowalski, K., Leang, S.S., Li, H., Li, W., Lutz, J.J., Magoulas, I., ... & Gordon, M. S. (2020). Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of chemical physics*, 152(15), 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>
- Bhatia, S. K., Bhatia, R. K., Jeon, J. M., Kumar, G., & Yang, Y. H. (2019). Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system—A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 110, 143-158. DOI: 10.1016/j.rser.2019.04.070
- Bode, B. & Gordon, M. (1998). Macmolplt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 16(3), 133-138. DOI: 10.1016/s1093-3263(99)00002-9
- Canongia Lopes, J. N. & Pádua, A. H. (2012). CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131, 1129. <https://doi.org/10.1007/s00214-012-1129-7>
- Canongia Lopes, J. N., Deschamps, J., & Pádua, A. H. (2004). Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 108(6), 2038-2047. DOI: 10.1021/jp0362133
- Canongia Lopes, J. N., Pádua, A. H., & Shimizu, K. (2008). Molecular Force Field for Ionic Liquids IV: Trialkylimidazolium and Alkoxy carbonyl-Imidazolium Cations; Alkylsulfonate and Alkylsulfate Anions. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 112(16), 5039-5046. DOI: 10.1021/jp800281e
- Firestone, M., Dzielawa, J., Zapol, P., Curtiss, L., Seifert, S., & Dietz, M. (2002). Lyotropic Liquid-Crystalline Gel Formation in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Langmuir*, 18(20), 7258-7260. DOI: 10.1021/la0259499
- Gómez, E., González, B., Domínguez, &, Tojo, E., & Tojo, J. (2006). Dynamic Viscosities of a Series of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 696-701. <https://doi.org/10.1021/je050460d>
- Hollóczki, O., Malberg, F., Welton, T., & Kirchner, B. (2014). On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(32), 16880-16890. DOI: 10.1039/c4cp01177e

- Hazrati, N., Abdouss, M., Miran Beigi, A., Pasban, A., & Rezaei, M. (2017). Physicochemical Properties of Long Chain Alkylated Imidazolium Based Chloride and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(10), 3084-3094. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00242>
- Kagimoto, J., Nakamura, N., Kato, T., & Ohno, H. (2009). Novel thermotropic gels composed of only ions. *Chemical communications*, (17), 2405-2407. <https://doi.org/10.1039/B902310K>
- Kárászová, M., Kacirková, M., Friess, K. & Izák, P. (2014). Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review. *Separation and Purification Technology*, 132, 93-101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.008>
- Mohsin, M. H., Shariff, M. A., & Johari, K. (2019). 3-Dimethylaminopropylamine (DMAPA) mixed with glycine (GLY) as an absorbent for carbon dioxide capture and subsequent utilization. *Separation and Purification Technology*, 222, 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.029>
- Mukherjee, A., Okolie, J., Abdelrasoul, A., Niu, C., & Dalai, A. (2019). Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 83, 46-63. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.014>
- Murshid, G., Mjalli, F. S., Naser, J., Al-Zakwani, S., & Hayyan, A. (2019). Novel diethanolamine based deep eutectic mixtures for carbon dioxide (CO₂) capture: synthesis and characterisation. *Physics and Chemistry of Liquids*, 57(4), 473-490.
- Mutch, G. A., Qu, L., Triantafyllou, G., Xing, W., Fontaine, M. L., & Metcalfe, I. S. (2019). Supported molten-salt membranes for carbon dioxide permeation. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(21), 12951-12973.
- Nabais, A. R., Martins, A. P., Alves, V. D., Crespo, J. G., Marrucho, I. M., Tomé, L. C., & Neves, L. A. (2019). Poly (ionic liquid)-based engineered mixed matrix membranes for CO₂/H₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 222, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.018>
- Polat, H. M., Zeeshan, M., Uzun, A., & Keskin, S. (2019). Unlocking CO₂ separation performance of ionic liquid/CuBTC composites: Combining experiments with molecular simulations. *Chemical Engineering Journal*, 373, 1179-1189.
- Pronk, S., Páll, S., Schulz, R., Larsson, P., Bjelkmar, P., Apostolov, R., Shirts, M. R., Smith, J. C., Kasson, P. M., Van Der Spoel, D., Hess, B. & Lindahl, E. (2013). GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics*, 29(7), 845–854.
- Rodrigues, M., Calpena, A. C., Amabilino, D. B., Garduño-Ramírez, M. L., & Pérez-García, L. (2014). Supramolecular gels based on a gemini imidazolium

amphiphile as molecular material for drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(33), 5419-5429.

- Sanchora, P., Pandey, D. K., Kagdada, H. L., Materny, A., & Singh, D. K. (2020). Impact of alkyl chain length and water on the structure and properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(31), 17687-17704.
- Sasikumar, B., Arthanareeswaran, G., & Ismail, A. (2018). Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 330-341.
- Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A., & Berendsen, H. (2005). GROMACS: Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16), 1701-1718.
- Yin, K., Zhang, Z., Li, X., Yang, L., Tachibana, K., & Hirano, S. I. (2015). Polymer electrolytes based on dicationic polymeric ionic liquids: application in lithium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 170-178.
- Ying, W., Han, B., Lin, H., Chen, D., & Peng, X. (2019). Laminated mica nanosheets supported ionic liquid membrane for CO₂ separation. *Nanotechnology*, 30(38), 385705.
- Wang, L., Liu, Y., Xu, Y., & Wei, J. (2019). CO₂ and CH₄ sorption and selectivity by solid-state [P₂444][PF₆], [P₄444][PF₆] and [P₆444][PF₆] ionic liquids under different pressures. *Fuel*, 253, 139-145.
- Zhang, J., & Shen, X. (2013). Temperature-Induced Reversible Transition between Vesicle and Supramolecular Hydrogel in the Aqueous Ionic Liquid-β-Cyclodextrin System. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 117(5), 1451-1457.
- Urahata, S. M., & Ribeiro, M. C. (2004). Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *The Journal of chemical physics*, 120(4), 1855-1863.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do Departamento de Informática da Universidade de Évora e do Instituto de Ciências da Terra (pólo da Universidade de Évora) a disponibilização de meios computacionais, bem como o financiamento concedido pela Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do LAQV-REQUIMTE (pólo da Universidade de Évora) pelo projeto UIDB/50006/2020.