

# **Parâmetros de Solubilidade de Hansen de Líquidos Iônicos a partir de Dados de Cromatografia Gasosa Inversa**

**Gracielly Yukari Taniguchi Watanabe**

Relatório final da tese apresentado à  
Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de Bragança  
para obter o grau de mestre em  
**Engenharia Química**  
no âmbito do duplo diploma com  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana**

Orientadores:

**Simão Pedro de Almeida Pinho**  
**Mónia Andreia Rodrigues Martins**  
**Maria Olga de Amorim e Sá Ferreira**  
**Rafael Oliveira Defendi**

**Bragança, Portugal**

**2025**

“Mergulhei fundo. Na superfície, achava que sabia. Mas, ao afundar, o mundo se abriu: infinito, vivo e ondulante. Estudar não me preencheu. Me desfez. Como quem olha com uma lupa e percebe que o ponto é um universo em expansão. Quanto mais sei, menos sei. E nisso há beleza, não o fim, mas um convite. Um convite a habitar o desconhecido, a caminhar sem mapa e a se encantar com as perguntas que nunca se encerram. A cada resposta, outra fresta se abre. E eu, longe de me perder, me encontro no imenso. Porque saber, agora entendo, não é fechar um ciclo é abrir o olhar: com humildade, com leveza e com admiração. Sigo, não para dominar, mas para dançar com o mistério. Como quem navega por dentro, sabendo que o mar não acaba e ainda assim, vale cada onda”.

## AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado a expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste relatório e para o percurso que o acompanhou.

Agradeço aos professores orientadores: professor Simão, professora Olga e professor Defendi pelas orientações, incentivos, reuniões realizadas e direcionamentos ao longo deste processo. Em especial, à professora Mônia, pela orientação, preocupação, disponibilidade e paciência, por respeitar meu tempo e explicar com dedicação sempre que me senti perdida.

Sinto que tive o privilégio de estar na melhor equipe que poderia ter encontrado.

Estendo meus agradecimentos à equipe do *HSPiP*, em particular ao professor Steven Abbott, pelo fornecimento do software *HSPiP*, essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná de Apucarana, sou grata a todos que colaboram para o funcionamento da instituição, da limpeza à direção. Em especial, aos professores, por todo o conhecimento compartilhado que pude aprender e aplicar nesta pesquisa.

Ao Instituto Politécnico de Bragança, agradeço pelo suporte, acolhimento e oportunidade de vivenciar esta experiência tão única. Em especial, sou grata às pessoas da enfermaria do IPB pelo cuidado e atenção que me proporcionaram.

À minha família, agradeço profundamente: à minha mãe, no Brasil, pelo encorajamento constante e pela sabedoria com que me guia; ao meu irmão, por ser a pessoa que mais acredita em mim; aos meus cachorros, Teddy e Coca, cuja presença me faz falta todos os dias; ao meu pai, no Japão, por apoiar meus sonhos; e à minha madrasta, pelo carinho que sempre me transmitiu, mesmo à distância.

Ao meu namorado, Carlos, agradeço por estar ao meu lado em todos os momentos, nos bons e nos difíceis, oferecendo apoio, presença e amor ao longo desta caminhada.

À minha psicóloga, sou grata pelo espaço de escuta e pelas reflexões que me ajudaram a olhar para dentro com mais clareza e gentileza. Seu trabalho foi parte fundamental deste percurso.

Aos meus amigos que fiz em Bragança e aos amigos do Brasil, deixo meu agradecimento pela amizade e apoio, estejam perto ou longe.

Por fim, agradeço a Deus por guiar meus passos, fortalecer minha fé e iluminar meu caminho. Esta jornada contribuiu profundamente para o meu crescimento, tanto profissional quanto pessoal.

## AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

Este trabalho foi suportado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): UIDB/00690/2020 (DOI: 10.54499/UIDB/00690/2020) e UIDP/00690/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/00690/2020); e SusTEC, LA/P/0007/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0007/2020).



Centro de  
Investigação  
de Montanha



Associate  
Laboratory for  
Sustainability  
and Technology  
in Inland Regions

## RESUMO

O uso extensivo de solventes convencionais em diversas aplicações industriais e acadêmicas tem causado impactos ambientais significativos, principalmente devido à sua alta volatilidade e dificuldade de controlar a sua evaporação e liberação para o meio ambiente. Como alternativa, os líquidos iônicos (LIs) têm sido explorados por propriedades como baixa volatilidade. No entanto, a ampla variedade de combinações possíveis entre catiões e aniões resulta num elevado número de possibilidades, tornando a seleção de um LI adequado muito complexa e intensa a nível experimental. Uma forma de superar esse desafio é utilizar modelos teóricos de caracterização, como os bem conhecidos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) que fornecem uma abordagem quantitativa para prever a compatibilidade entre solventes e solutos. No entanto, a determinação dos PSH para LIs é ainda muito desafiadora devido ao limitado número de dados experimentais. Com base nisso, este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de estimar os PSH de quatro LIs à base de imidazólio e com o anião cloreto: [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl, usando 1.437 dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ), obtidos por cromatografia gasosa inversa (CGI). A estimativa combinou o programa *Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)* com o Microsoft Excel, classificando a solubilidade numa escala de afinidade de 0 a 5, adotando o método percentil, que é considerada mais eficiente do que a escala de afinidade binária. A metodologia aplicada revelou uma grande dependência dos valores dos PSH com o conjunto de solutos utilizados na sua estimativa, mostrando assim a necessidade de ter uma grande variedade de famílias químicas de solutos para obter resultados mais consistentes. Além disso, o procedimento não permitiu correlacionar os PSH com o tamanho da cadeia alquílica do catião. Os PSH estimados pelo algoritmo genético e clássico de Hansen, apresentaram boa concordância, confirmando a consistência dos parâmetros: [C<sub>4</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 4,4$ ;  $\delta_H = 9,6 \text{ MPa}^{0.5}$ ), [C<sub>6</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 14,8$ ;  $\delta_P = 6,0$ ;  $\delta_H = 10,6 \text{ MPa}^{0.5}$ ), [C<sub>8</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4 \text{ MPa}^{0.5}$ ) e [C<sub>12</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4 \text{ MPa}^{0.5}$ ). Este estudo comprova a aplicabilidade da metodologia para estimar os PSH de LIs, gerando um conjunto de valores que contribuem para sua caracterização. Esta abordagem pode ser aplicada a outros LIs, contribuindo para a seleção racional de solventes mais sustentáveis.

**Palavras-chave:** Coeficientes de atividade a diluição infinita; Cromatografia gasosa inversa; Líquidos iônicos; Parâmetros de solubilidade de Hansen; Química verde; Sustentabilidade.

## ABSTRACT

The extensive use of conventional solvents in various industrial and academic applications has led to significant environmental impacts, primarily due to their high volatility and difficulty in controlling their evaporation and release into the environment. As an alternative, ionic liquids (ILs) have been explored for properties such as low volatility. However, the vast range of possible cation–anion combinations results in an immense design space, making the selection of a suitable IL both complex and experimentally intensive. An effective way to address this challenge is to employ theoretical characterization models, such as the well-known Hansen solubility parameters (HSP), which provide a quantitative framework to predict solvent–solute compatibility. Nevertheless, determining HSP for ILs remains highly challenging due to the limited availability of experimental data. Based on this context, this report aims to evaluate the feasibility of estimating the HSP of four imidazolium-based ILs with chloride anion: [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl and [C<sub>12</sub>mim]Cl, using 1.437 experimental infinite dilution activity coefficient ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) data obtained via inverse gas chromatography (IGC). The estimation combined the *Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)* software with Microsoft Excel, classifying solubility on an affinity scale ranging from 0 to 5, adopting the percentile method, which is considered more effective than the binary affinity scale. The applied methodology revealed a strong dependence of the HSP values on the set of solutes used for the estimation, highlighting the need for a broad variety of chemical solute families to achieve consistent results. Furthermore, the procedure did not allow a clear correlation between the HSP and the cation alkyl chain length. The HSP estimated by both the genetic algorithm and the classical Hansen method showed good agreement, confirming the consistency of the parameters: [C<sub>4</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 4,4$ ;  $\delta_H = 9,6$  MPa<sup>0.5</sup>), [C<sub>6</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 14,8$ ;  $\delta_P = 6,0$ ;  $\delta_H = 10,6$  MPa<sup>0.5</sup>), [C<sub>8</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$  MPa<sup>0.5</sup>) and [C<sub>12</sub>mim]Cl ( $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$  MPa<sup>0.5</sup>). This study demonstrated the applicability of the proposed methodology for estimating the HSP of ILs, generating a set of values that contribute to their characterization. The approach may be extended to other ILs, providing a useful tool for the rational selection of more sustainable solvents.

**Keywords:** Green chemistry; Hansen solubility parameters; Infinite dilution activity coefficients; Inverse gas chromatography; Ionic liquids; Sustainability.

# Índice

|   |    |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS.....   | i  |
| LISTA DE TABELAS.....   | iv |
| NOMENCLATURA.....   | v  |
| 1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....   | 1  |
| 2. INTRODUÇÃO.....  | 3  |
| 2.1. Líquidos Iônicos (LIs).....  | 3  |
| 2.2. Líquidos iônicos na indústria e sua caracterização por PSH.....  | 9  |
| 3. METODOLOGIA.....   | 10 |
| 3.1. Enquadramento teórico.....   | 10 |
| 3.2. Determinação dos PSH.....  | 13 |
| 3.3. Escala de solubilidade de 0 a 5.....   | 15 |
| 3.4. Software <i>HSPiP</i> : aplicação na previsão de solubilidade e ajuste de PSH.....                             | 19 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....   | 27 |
| 4.1. Compilação e análise de coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ).....                 | 27 |
| 4.2. Estudo preliminar I.....   | 29 |
| 4.2.1. Estimativa dos PSH no <i>HSPiP</i> .....   | 29 |
| 4.2.2. PSH em função da temperatura.....  | 32 |
| 4.3. Estudo preliminar II.....  | 38 |
| 4.3.1. Tratamento de dados e padronização dos dados de $\gamma_{13}^\infty$ .....                                   | 38 |
| 4.3.2. Método de intervalo interquartil (IIQ) e o método de percentil.....  | 42 |
| 4.3.3. Estimativas dos PSH com nova classificação.....  | 46 |
| 4.4. Investigação da variação na estrutura do catião imidazólio influenciam os PSH, mantendo o ânion constante..... | 69 |
| 4.5. Proposta de PSH para LIs e comparação com a literatura.....  | 72 |
| 5. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO.....   | 75 |
| REFERÊNCIAS.....  | 77 |
| APÊNDICES.....  | 84 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Apêndice A</b> – Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C <sub>4</sub> mim]Cl, [C <sub>6</sub> mim]Cl, [C <sub>8</sub> mim]Cl e [C <sub>12</sub> mim]Cl. ....                      | 84 |
| <b>Apêndice B</b> – Tabela comparativa dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C <sub>4</sub> mim]Cl, [C <sub>6</sub> mim]Cl, [C <sub>8</sub> mim]Cl e [C <sub>12</sub> mim]Cl. .... | 93 |
| <b>Apêndice C</b> – Tabela comparativa dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C <sub>8</sub> mim]Cl e [C <sub>12</sub> mim]Cl. ....   | 96 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> O número de publicações e patentes a cada ano de 1990 a 2025, com base nos dados disponíveis até maio de 2025, obtidos no banco de dados Scopus contendo o conceito “ <i>ionic liquid</i> ”.  | 4  |
| <b>Figura 2.</b> Diversidade de aplicações dos LIs (retirada com permissão da referência [9]).   | 6  |
| <b>Figura 3.</b> Estruturas de alguns catiões e aniões comuns em LIs (retirada com permissão da referência [19]).  | 8  |
| <b>Figura 4.</b> Desenvolvimento de processos comercializados baseados em LIs (retirada com permissão da referência [14]).   | 9  |
| <b>Figura 5.</b> Representação tridimensional do espaço de Hansen. O soluto está posicionado no centro de uma esfera com um raio $R_0$ , com um mau solvente (tetraedro vermelho) fora da esfera e um solvente adequado (cubo azul) dentro da esfera (retirada com permissão da referência [27]).  | 12 |
| <b>Figura 6.</b> Escala de solubilidade em $[C_8mim]Cl$ : $\gamma_{13}^{\infty}$ de solutos a 25 °C.   | 17 |
| <b>Figura 7.</b> Software <i>HSPiP</i> (retirada com permissão da referência [43]), mostrando os resultados obtidos para os parâmetros de solubilidade e a esfera de solubilidade definida por um polímero, $\delta_D = 17.1$ ; $\delta_P = 9.4$ ; $\delta_H = 6.8 \text{ MPa}^{0.5}$ , utilizada para análise de miscibilidade entre polímeros e entre polímeros e pigmentos. | 20 |
| <b>Figura 8.</b> Framework of <i>HSPiP</i> : Seleção de opções para realizar os cálculos dos PSH.  | 21 |
| <b>Figura 9.</b> Interface de atributos de entrada para a estimação dos PSH no software <i>HSPiP</i> : (1) ajuste da temperatura, (2) seleção do método de cálculo e do “ <i>Inside</i> ” mais adequado, (3) monitoramento dos resultados obtidos, (4) visualização do gráfico gerado.   | 22 |
| <b>Figura 10.</b> Etapas do processo evolutivo em um AG (retirada com permissão da referência [45]).   | 23 |
| <b>Figura 11.</b> Simulação de uma geração no AG (retirada com permissão da referência [45]).  | 23 |
| <b>Figura 12.</b> Interface do software <i>HSPiP</i> para ajuste de temperatura aplicado aos PSH.  | 24 |
| <b>Figura 13.</b> Interface da ferramenta <i>DIY</i> no <i>HSPiP</i> .   | 25 |
| <b>Figura 14.</b> PHS gerados para o óxido de $\alpha$ -pineno a partir do código <i>SMILES</i> no <i>DIY</i> .  | 26 |
| <b>Figura 15.</b> Parte da folha de cálculo Excel com os dados dos $\gamma_{13}^{\infty}$ para diferentes sistemas envolvendo LIs e terpenos, a diferentes temperaturas.   | 27 |
| <b>Figura 16.</b> Demonstração da folha de cálculo Excel com os dados dos $\gamma_{13}^{\infty}$ para diferentes sistemas envolvendo LIs à base do catião imidazólio e do anião cloreto.   | 28 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 17.</b> Representação 3D da esfera de Hansen com os resultados obtidos – [C <sub>8</sub> mim]Cl 25 °C. ....  | 30 |
| <b>Figura 18.</b> Representação do ponto ocupado por cada soluto no triângulo de <i>Teas</i> gerado pela análise realizada para o [C <sub>8</sub> mim]Cl a 25 °C. .... | 31 |
| <b>Figura 19.</b> Esquema do diagrama triangular de solubilidade de <i>Teas</i> (retirada da referência [51]). ....  | 32 |
| <b>Figura 20.</b> Distribuição dos PSH em função da temperatura para o [C <sub>4</sub> mim]Cl. ....  | 34 |
| <b>Figura 21.</b> Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) em função da temperatura para o [C <sub>6</sub> mim]Cl. ....                             | 35 |
| <b>Figura 22.</b> Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) em função da temperatura para o [C <sub>8</sub> mim]Cl. ....                             | 36 |
| <b>Figura 23.</b> Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) em função da temperatura para o [C <sub>12</sub> mim]Cl. ....                            | 37 |
| <b>Figura 24.</b> Ajuste dos coeficientes de atividade da acetonitrila em função da temperatura em [C <sub>4</sub> mim]Cl. ....  | 39 |
| <b>Figura 25.</b> Métodos de intervalo interquartil e percentil aplicados nos dados do [C <sub>4</sub> mim]Cl a 80 °C. ....  | 45 |
| <b>Figura 26.</b> Método IIQ aplicado ao [C <sub>12</sub> mim]Cl a 80 °C: limitação pela ausência de escala 0. ....  | 46 |
| <b>Figura 27.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....                               | 47 |
| <b>Figura 28.</b> Parâmetros obtidos para o [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C com o método de algoritmo genético. ....  | 50 |
| <b>Figura 29.</b> Parâmetros obtidos para o [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C com o método. ....  | 50 |
| <b>Figura 30.</b> Resultados com algoritmo genético e “ <i>Inside</i> ” 1 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 51 |
| <b>Figura 31.</b> Resultados com clássico de Hansen e “ <i>Inside</i> ” 1 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 52 |
| <b>Figura 32.</b> Resultados com clássico de Hansen e “ <i>Inside</i> ” 3 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 52 |
| <b>Figura 33.</b> Resultados com algoritmo genético e “ <i>Inside</i> ” 3 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 52 |
| <b>Figura 34.</b> Resultados com clássico de Hansen e “ <i>Inside</i> ” 4 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 52 |
| <b>Figura 35.</b> Resultados com algoritmo genético e “ <i>Inside</i> ” 4 – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 53 |
| <b>Figura 36.</b> Resultados com clássico de Hansen e “ <i>Inside</i> ” Graded – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 53 |
| <b>Figura 37.</b> Comparação das esferas de solubilidade com “ <i>Inside</i> ” 1 e 5 nos métodos clássico e AG. ....   | 54 |
| <b>Figura 38.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação binária (0-1) – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. 55                                   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 39.</b> Resultados com algoritmo genético e escala binária – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C.....  | 55 |
| <b>Figura 40.</b> Resultados com clássico de Hansen e escala binária – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C.....  | 55 |
| <b>Figura 41.</b> Identificação das famílias químicas de cada soluto.....   | 57 |
| <b>Figura 42.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C.<br>.....  | 58 |
| <b>Figura 43.</b> Resultados dos PSH de cada método (“ <i>Inside</i> ” 5) e classificação percentil (0-5) – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C.....   | 60 |
| <b>Figura 44.</b> Resultados dos PSH de cada método (“ <i>Inside</i> ” 4) e classificação percentil (0-5) – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C.....   | 60 |
| <b>Figura 45.</b> Resultados dos PSH de cada método e classificação binária (0-1) – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 61 |
| <b>Figura 46.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) com remoção de 9 solutos destacados em vermelho – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 62 |
| <b>Figura 47.</b> Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 63 |
| <b>Figura 48.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) com remoção de 9 solutos destacados em vermelho – [C <sub>12</sub> mim]Cl a 60 °C.....  | 64 |
| <b>Figura 49.</b> Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C <sub>12</sub> mim]Cl a 60 °C. ....   | 65 |
| <b>Figura 50.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) com remoção de 10 solutos destacados em vermelho – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C.....  | 66 |
| <b>Figura 51.</b> Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 67 |
| <b>Figura 52.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ e classificação percentil (0-5) com remoção de 10 solutos destacados em vermelho – [C <sub>6</sub> mim]Cl a 60 °C. .... | 68 |
| <b>Figura 53.</b> Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C <sub>6</sub> mim]Cl a 60 °C. ....  | 69 |
| <b>Figura 54.</b> Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 60 °C no HSPiP.<br>.....   | 70 |
| <b>Figura 55.</b> Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 100 °C no HSPiP.<br>.....  | 71 |
| <b>Figura 56.</b> Estrutura do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio (adaptada da referência [55]).  | 72 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Comparação entre solventes orgânicos e líquidos iônicos (adaptada com permissão da referência [9, 16]).  | 5  |
| <b>Tabela 2.</b> Valores experimentais de $\gamma_{13}^{\infty}$ no [C <sub>8</sub> mim]Cl a 25 °C (298,15 K).  | 16 |
| <b>Tabela 3.</b> PSH estimados para o [C <sub>4</sub> mim]Cl em diferentes temperaturas.  | 33 |
| <b>Tabela 4.</b> PSH de Hansen estimados para o [C <sub>6</sub> mim]Cl a diferentes temperaturas.   | 35 |
| <b>Tabela 5.</b> PSH estimados para o [C <sub>8</sub> mim]Cl em diferentes temperaturas.  | 36 |
| <b>Tabela 6.</b> PSH estimados para o [C <sub>12</sub> mim]Cl em diferentes temperaturas.   | 37 |
| <b>Tabela 7.</b> Dados de $\gamma_{13}^{\infty}$ da acetronitrila em diferentes temperaturas em [C <sub>4</sub> mim]Cl.   | 39 |
| <b>Tabela 8.</b> Valores interpolados de $\gamma_{13}^{\infty}$ da acetronitrila para [C <sub>4</sub> mim]Cl.   | 40 |
| <b>Tabela 9.</b> Classificação dos solutos por famílias com identificação por cores – [C <sub>4</sub> mim]Cl.   | 41 |
| <b>Tabela 10.</b> Solutos selecionados no software <i>HSPiP</i> – [C <sub>4</sub> mim]Cl a 60 °C.   | 49 |
| <b>Tabela 11.</b> Solutos selecionados no software <i>HSPiP</i> – [C <sub>8</sub> mim]Cl a 60 °C.   | 59 |
| <b>Tabela 12.</b> Comparação dos resultados dos PSH dos LIs à 60 °C.  | 69 |
| <b>Tabela 13.</b> Comparação dos resultados dos PSH dos LIs à 100 °C.   | 70 |
| <b>Tabela 14.</b> Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 60 °C.   | 70 |
| <b>Tabela 15.</b> Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 100 °C.  | 71 |
| <b>Tabela 16.</b> Resultados dos PSH para o [C <sub>4</sub> mim]Cl, [C <sub>6</sub> mim]Cl, [C <sub>8</sub> mim]Cl e [C <sub>12</sub> mim]Cl.                         | 72 |
| <b>Tabela 17.</b> Dados da literatura para o [C <sub>4</sub> mim]Cl.  | 73 |
| <b>Tabela 18.</b> Dados da literatura para o [C <sub>6</sub> mim]Cl e [C <sub>8</sub> mim]Cl.   | 73 |
| <b>Tabela A1.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C <sub>4</sub> mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [5, 39, 60, 61]. | 84 |
| <b>Tabela A2.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C <sub>6</sub> mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [62, 63].        | 87 |
| <b>Tabela A3.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C <sub>8</sub> mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [64, 65].        | 89 |
| <b>Tabela A4.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C <sub>12</sub> mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [46, 47].       | 91 |
| <b>Tabela B1.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C <sub>4</sub> mim]Cl e [C <sub>6</sub> mim]Cl.                                      | 93 |
| <b>Tabela B2.</b> Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C <sub>8</sub> mim]Cl e [C <sub>12</sub> mim]Cl.                                     | 94 |

## NOMENCLATURA

### Símbolos

|                   |   |
|-------------------|---|
| $B_{11} / B_{12}$ | Coefficientes viriais específicos do sistema  |
| $E$               | Energia coesiva da substância   |
| $E_d$             | Energia de dispersão de London  |
| $E_p$             | Energia de polaridade   |
| $E_h$             | Energia de ligações de hidrogénio   |
| $J_2^3$           | Fator de correção   |
| $P_0$             | Pressão de referência   |
| $P_1^*$           | Pressão de vapor do soluto (pressão de vapor do componente 1)                                     |
| $R$               | Constante dos gases ideais  |
| $R_0$             | Raio de interação   |
| $R_a$             | Distância de solubilidade   |
| $T$               | Temperatura absoluta  |
| $V_1^\infty$      | Volume molar do soluto a diluição infinita (volume molar do componente 1 no estado de referência) |
| $V_N$             | Volume do solvente  |
| $V_m$             | Volume molar do solvente puro   |
| $n_3$             | Quantidade de soluto (número de moles do componente 3)  |
| $x_i$             | Fração molar  |

### Símbolos gregos

|  |  |
|--|--|
| $\gamma^\infty / \gamma_{13}^\infty / \gamma_i^\infty$ | Coefficiente de atividade a diluição infinita          |
| $\gamma_i$   | Coefficiente de atividade do componente $i$ em solução |
| $\delta_D$   | Parâmetro das forças de dispersão                      |
| $\delta_H$   | Parâmetro das interações por ligações de hidrogénio    |
| $\delta_P$   | Parâmetro das forças de polaridade                     |
| $\delta_T$   | Parâmetro de solubilidade total de Hildebrand          |

### Abreviações

|       |   |
|-------|---|
| AG    | Algoritmo Genético                                      |
| BASIL | <i>Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids</i> |
| CAS   | <i>Chemical Abstracts Service</i>                       |
| CGI   | Cromatografia Gasosa Inversa                            |

|  |  |
|--|--|
| COVs   | Compostos Orgânicos Voláteis   |
| <i>DIY</i>   | <i>Do It Yourself</i>  |
| <i>HSPiP</i>   | <i>Hansen Solubility Parameters in Practice</i>                              |
| IIQ  | Intervalo interquartilício   |
| IPB  | Instituto Politécnico de Bragança  |
| LIs  | Líquidos Iônicos   |
| PSH  | Parâmetros de Solubilidade de Hansen   |
| <i>REACH</i>   | <i>Registration, Evaluation, Authorisation, and Restriction of Chemicals</i> |
| <i>RED</i>   | <i>Ratio of Dissolution Efficiency</i>                                       |
| <i>Teas</i>  | <i>Triangle evaluation of affinity space</i>                                 |
| UTFPR  | Universidade Tecnológica Federal do Paraná                                   |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl  | Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio                                       |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl/[Bmim]Cl  | Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio   |
| [C <sub>4</sub> mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | Difosfato de 1-butil-3-metilimidazólio                                       |
| [C <sub>4</sub> mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio                                    |
| [C <sub>4</sub> mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | Trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio                       |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl/[Hmim]Cl  | Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio   |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl/[Omim]Cl  | Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio   |

# 1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) foram criados para representar as características de interação de compostos e materiais, e em particular a solubilidade desses em diferentes solventes, e suas misturas. Ao longo do tempo, estes parâmetros têm sido estudados em diversos solventes comuns da indústria química, bem como em uma vasta gama de materiais, como polímeros, tintas, adesivos, revestimentos, pigmentos, entre outros. Com o crescente interesse por solventes alternativos, mais amigos do ambiente, surgem os líquidos iônicos (LIs), em que os PSH são também igualmente valiosos para entender as propriedades desta vasta família de solventes [1], mas muito raramente estudados.

Os LIs destacam-se pelas suas características únicas, como baixa volatilidade, elevada estabilidade térmica e a capacidade de dissolver uma ampla gama de substâncias. Estas propriedades tornam os LIs candidatos promissores para substituir solventes convencionais em diversas aplicações industriais. No entanto, para maximizar o seu potencial, é essencial compreender detalhadamente como é que os LIs interagem com outros materiais, o que pode ser feito de forma eficaz através da determinação dos PSH [2].

Neste contexto, a cromatografia gasosa inversa (CGI) surge como uma técnica experimental poderosa e eficaz para obter indiretamente os PSH de LIs através dos coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ). Estes parâmetros descrevem as interações entre os LIs e vários solventes, permitindo uma subsequente análise detalhada das forças de dispersão, polaridade e interações de ligação de hidrogénio [3, 4].

A combinação de valores experimentais –  $\gamma^\infty$  – e teóricos – PSH – permite, assim, explorar o potencial dos LIs como solventes inovadores e sustentáveis. Este alinhamento é crucial para atender à crescente necessidade de processos mais verdes e eficientes na indústria química, que buscam otimizar processos e reduzir impactos ambientais [5]. Assim, o principal objetivo deste trabalho é determinar os PSH de LIs. Para tal, serão utilizados dados experimentais de  $\gamma^\infty$  de diversas classes de solutos em LIs. Os objetivos específicos são:

- Coletar e compilar dados de  $\gamma^\infty$  de vários solutos em LIs à base de catiões de imidazólio e do anião cloreto ( $\text{Cl}^-$ );
- Desenvolver estratégias de modelagem para estimar os PSH de LIs usando os  $\gamma^\infty$ ;

- Propor PSH específicos para LIs e investigar como é que a variação na cadeia do catião imidazólio afeta os parâmetros de solubilidade, mantendo o anião constante.

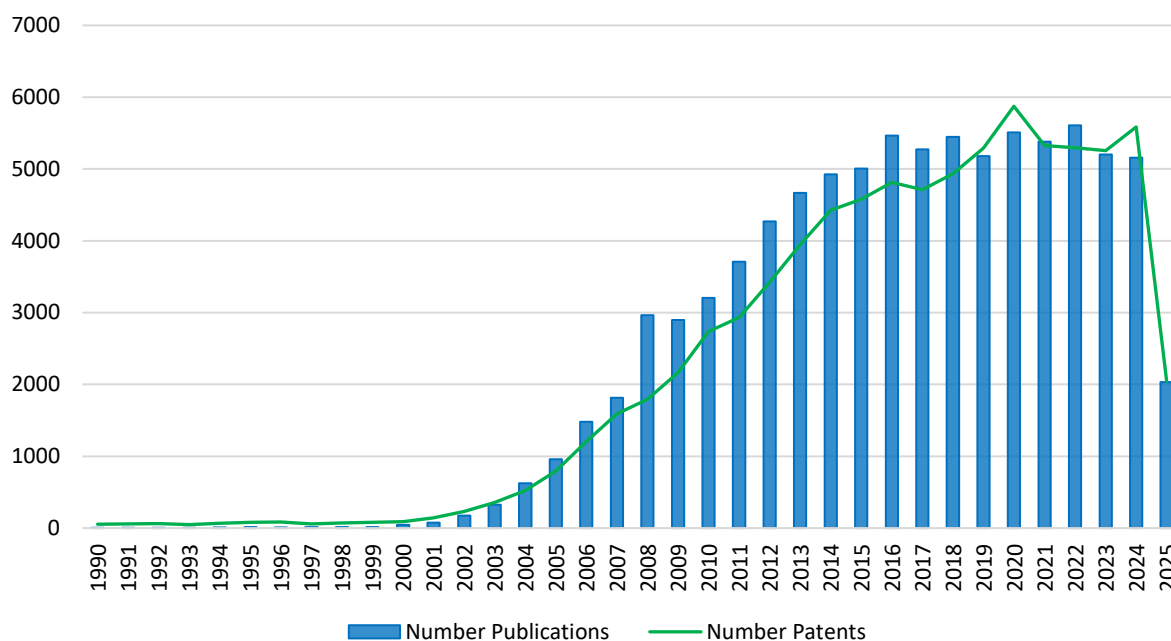
## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1. Líquidos Iônicos (LIs)

Com o aumento da consciencialização sobre os impactos ambientais causados pelo uso de solventes orgânicos voláteis na indústria química, surgiu a necessidade de encontrar alternativas mais sustentáveis [6]. Os solventes orgânicos mais comuns apresentam algumas desvantagens, são usados em grandes quantidades e possuem elevada volatilidade, o que dificulta seu controle e aumenta o risco de contaminação ambiental [7]. Para abordar este problema, a química verde oferece soluções inovadoras, sendo os LIs candidatos promissores na área dos solventes alternativos. Devido à sua baixa volatilidade e à possibilidade de projetar estruturas com menor toxicidade, esses compostos proporcionam uma alternativa ecológica aos solventes convencionais, alinhando-se aos princípios da química verde e promovendo práticas mais sustentáveis na investigação e na indústria [8].

A pesquisa sobre LIs teve início com a descoberta do nitrato de metilamônio ( $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ ) por Paul Walden em 1914, considerado o primeiro líquido iônico conhecido devido à sua temperatura de fusão de 12 °C. O interesse pelo campo de investigação manteve-se estagnado até a década de 1960, quando o Comandante Lowell A. King liderou um projeto na Academia das Forças Armadas dos EUA para desenvolver novos eletrólitos [9]. No entanto, foi só a partir do início do século XXI que o número de artigos científicos e patentes sobre LIs cresceu significativamente, refletindo o crescente interesse acadêmico e industrial. De acordo com os dados disponíveis até maio de 2025, em 2022, o número de publicações científicas atingiu quase 6.000, indicando um aumento expressivo na atividade de pesquisa e no avanço do conhecimento. Em paralelo, o total de patentes registradas também se aproximou de 6.000 em 2020, marcando um período significativo de inovação tecnológica – **Figura 1**. Essa dinâmica demonstra que o fortalecimento da pesquisa acadêmica está diretamente ligado ao avanço de inovação, com o conhecimento gerado nas universidades e laboratórios de investigação em centros de tecnologia e empresas se convertendo em novos avanços industriais. A correlação entre o aumento de publicações e patentes ressalta a pesquisa como motor do progresso tecnológico, evidenciando seu impacto prático e comercial. Assim, estudos relacionados com a síntese e caracterização de LIs são temas atraentes e atuais para posterior uso nas diferentes indústrias, em particular na indústria química [10].

Como o próprio termo sugere, os LIs são substâncias iônicas que permanecem no estado líquido a baixas temperaturas, muitas vezes à temperatura ambiente. Além disso, como os sais fundidos, podem conduzir eletricidade [11].



**Figura 1.** O número de publicações e patentes a cada ano de 1990 a 2025, com base nos dados disponíveis até maio de 2025, obtidos no banco de dados Scopus contendo o conceito “*ionic liquid*”.

Como mostrado na **Tabela 1**, os LIs e os solventes orgânicos apresentam diferenças marcantes em várias propriedades. Os LIs possuem baixa volatilidade, inflamabilidade e elevada estabilidade térmica e química. No entanto, a toxicidade e a biodegradabilidade desses compostos ainda não são completamente compreendidas. Estudos como “*Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on Daphnia magna*” e “*Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms*” mostram que alguns LIs, particularmente aqueles com cadeias alquílicas longas ou aniões fluorados, podem apresentar toxicidade significativa para organismos aquáticos [12, 13]. Por outro lado, há um crescente interesse no desenvolvimento de líquidos iônicos com estruturas menos tóxicas e maior potencial de degradação, alinhando-se aos princípios da química verde. Além disso, destacam-se pelas suas excelentes propriedades hidráulicas e lubrificantes. Eles também proporcionam boa solubilidade e seletividade para um amplo espectro de compostos, incluindo gases. Como a sua estrutura molecular pode ser ajustada para atender a determinados parâmetros químicos e físicos específicos, estes compostos são muitas vezes denominados *designer solvents*, permitindo controle sobre o processamento de reações e as interações solvente-soluto [9, 14, 15, 16].

**Tabela 1.** Comparação entre solventes orgânicos e líquidos iônicos (adaptada com permissão da referência [9, 16]).

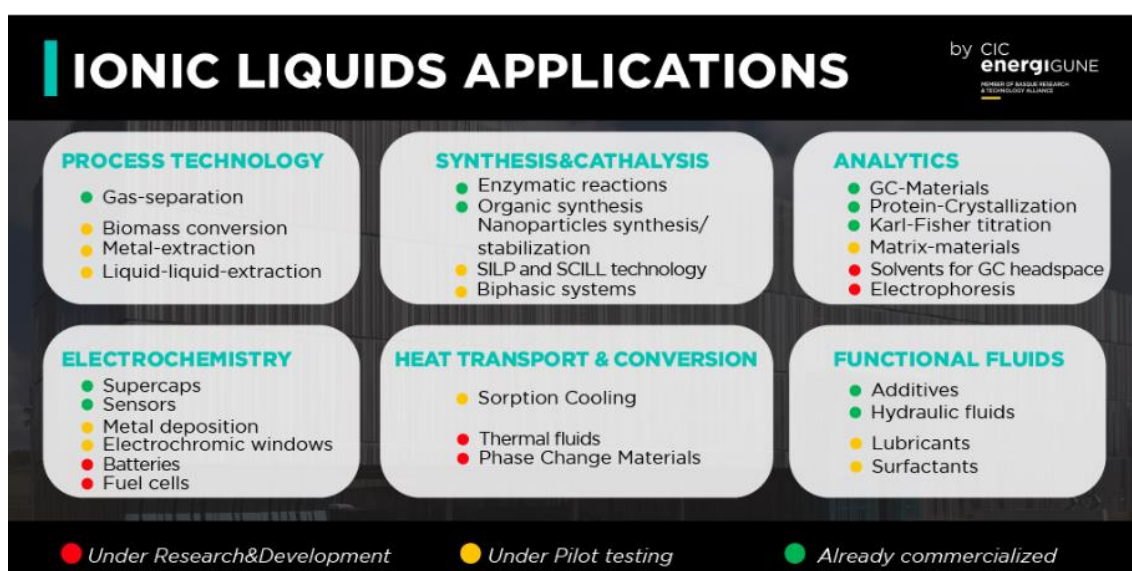
| Propriedade  | Solventes Orgânicos   | Líquidos Iônicos   |
|--|---|--|
| Número de solventes                                      | > 1000  | > 10 <sup>6</sup>  |
| Aplicabilidade num determinado processo                  | Função única  | Multifunções   |
| Custo  | Geralmente barato   | 2 a 100 vezes mais caro do que os solventes orgânicos                                      |
| Reciclabilidade/Toxicidade                               | Imperativo verde – a investigação da toxicidade dos solventes orgânicos é controlada pelo <i>REACH</i>                          | Imperativo económico – toxicidade e biodegradabilidade muitas vezes não são bem conhecidas |
| Pressão de vapor   | Mensurável e geralmente bem conhecida – vários solventes orgânicos têm pressão de vapor > limite usado na classificação de COVs | Para LIs apróticos: pressão de vapor insignificante em condições normais                   |
| Inflamabilidade  | Geralmente inflamável   | Geralmente não inflamável, mas alguns LIs são usados como propulsores                      |
| Ajustabilidade   | Gama limitada de solventes disponíveis  | Alcance virtualmente ilimitado significa “solventes projetados”                            |
| Quiralidade  | Raro  | Comum e ajustável  |
| Habilidade catalítica                                    | Raro  | Comum e ajustável  |
| Viscosidade/mPa·s  | 0,2 – 100   | 20 – 97000   |
| Densidade/g·cm <sup>-3</sup>                             | 0,6 – 1,7   | 0,8 – 3,3  |
| Índice de refração                                       | 1,3 – 1,6   | 1,3 – 2,2  |
| Condutividade elétrica/MS·cm <sup>-1</sup>               | Geralmente apresenta condutividade elétrica muito baixa em estado puro  | Até 120  |
| Condutividade térmica/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> | 0,1 – 0,6   | 0,1 – 0,3  |

Além disso, como mostrado na **Tabela 1**, estudos indicam que os LIs podem ser reciclados e recuperados várias vezes em processos químicos, atuando como catalisadores, cocatalisadores e meios de reação, o que reduz o desperdício e o custo a longo prazo. Sua alta estabilidade

química e térmica torna adequados para ambientes de alta temperatura, onde solventes convencionais poderiam se degradar rapidamente. Neste sentido, a durabilidade dos LIs, em comparação com solventes convencionais, é uma das principais razões que justificam o seu uso, apesar do custo inicial ser mais elevado. Assim, a capacidade de reutilizá-los permite que os LIs compensem o investimento inicial mais alto. A sua utilização em vários ciclos adicionais e em condições mais extremas agrega valor em aplicações específicas, como biocombustíveis e processos eletroquímicos, como baterias e supercapacitores [17]. Além das aplicações eletroquímicas, esses líquidos, com sua baixa pressão de vapor e capacidade de ajuste funcional, destacam-se como absorvedores eficientes de CO<sub>2</sub> em processos de captura pós-combustão [16].

As várias propriedades acima descritas fazem com que os LIs sejam explorados como “solventes verdes” em processos de química sustentável. Empresas e indústrias têm adotado cada vez mais os LIs em setores onde a sustentabilidade e a eficiência a longo prazo são essenciais, como na química verde e nas tecnologias avançadas de energia [18].

Os LIs destacam-se pela sua versatilidade e capacidade de dissolver vários compostos, o que os torna materiais promissores em várias áreas tecnológicas e industriais. Como ilustrado na **Figura 2**, estes líquidos encontram aplicações em diferentes frentes, desde a eletroquímica aos fluidos funcionais [9].



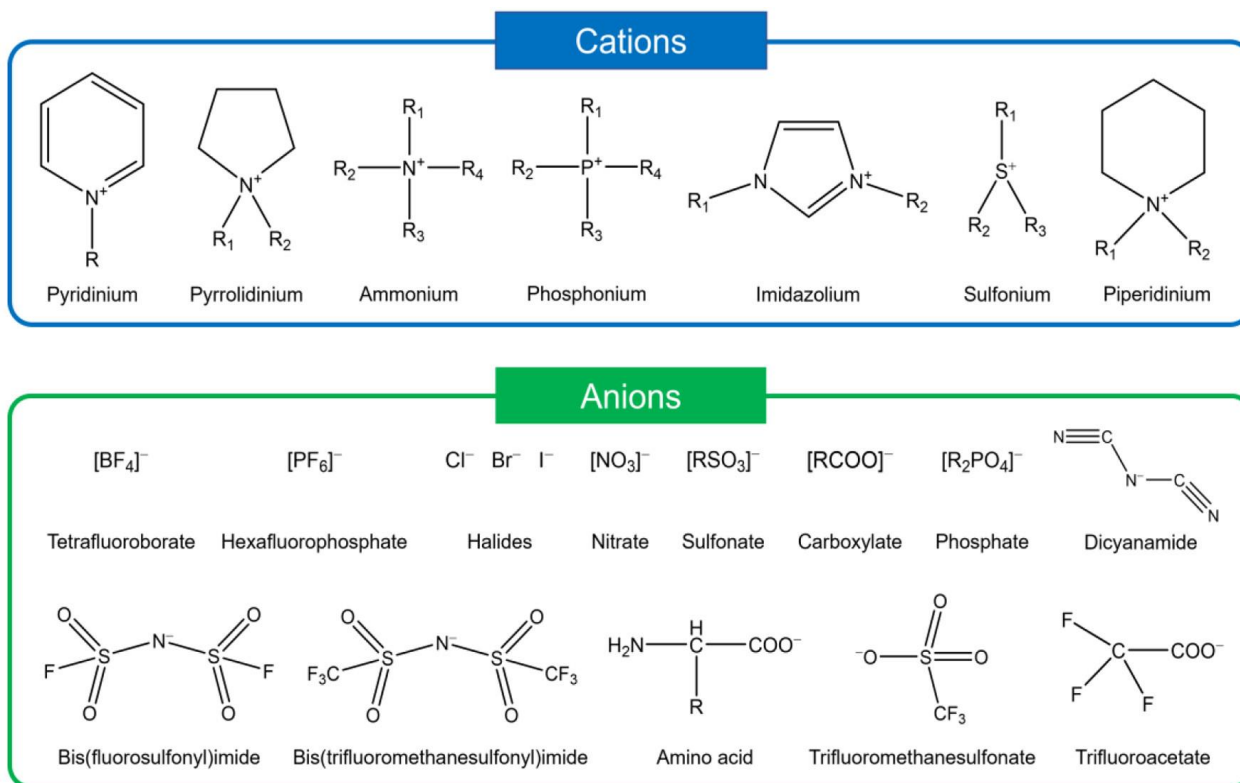
**Figura 2.** Diversidade de aplicações dos LIs (retirada com permissão da referência [9]).

Na tecnologia, os LIs são utilizados para a separação de gases, conversão de biomassa, extração de metais e extração líquido-líquido. No campo da síntese e catálise, eles facilitam reações

enzimáticas e orgânicas, a estabilização de nanopartículas e a criação de sistemas bifásicos. Embora algumas dessas tecnologias estejam em fase avançada, outras como as *Supported Ionic Liquid Phases (SILPs)*, continuam em desenvolvimento [9].

Na eletroquímica, os LIs são aplicados em dispositivos como supercapacitores, sensores, e baterias, além de contribuírem para a deposição de metais e janelas electrocrômicas. Eles podem melhorar o desempenho das tecnologias de armazenamento e conversão de energia. Para transporte e conversão de calor, os LIs são utilizados em sistemas de resfriamento por sorção, fluidos térmicos e materiais de mudança de fase, aprimorando a eficiência energética dos sistemas térmicos. As soluções já disponíveis no mercado incluem fluidos térmicos, enquanto outras, como resfriamento por sorção, ainda estão em fase de teste. Na área de análise, os LIs são utilizados em cromatografia gasosa, cristalização de proteínas e titulação Karl-Fisher, com alguns desses produtos já comercializados. Além disso, eles podem ser utilizados como aditivos, fluidos hidráulicos, lubrificantes e surfactantes em diversas aplicações funcionais [9].

A **Figura 3** apresenta algumas das estruturas mais comuns de catião e anião em LIs. Nela, os grupos R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> representam grupos funcionais ou cadeias laterais que influenciam diretamente as propriedades dos compostos. Esses grupos podem ser ajustados para modificar características como polaridade, viscosidade e solubilidade, tornando os LIs altamente versáteis. A flexibilidade proporcionada pela combinação de diferentes catiões e aniões permite a formulação de solventes que atendem precisamente às propriedades físico-químicas necessárias para cada aplicação específica [19].



**Figura 3.** Estruturas de alguns catiões e aniões comuns em LIs (retirada com permissão da referência [19]).

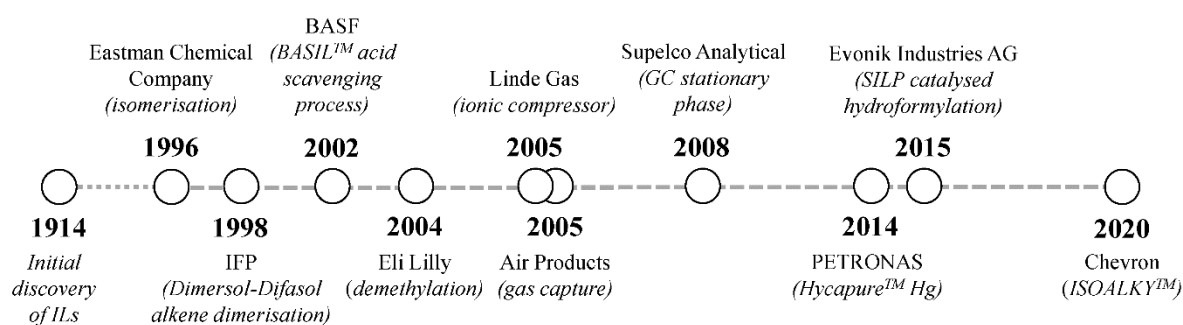
As diversas aplicações destacam o potencial dos LIs para a inovação e avanço em múltiplos setores [15]. No entanto, devido à sua complexidade e diversidade, cientistas e engenheiros frequentemente enfrentam o desafio de identificar rapidamente os LIs mais adequados para processos específicos. Uma compreensão detalhada das relações estrutura-desempenho é crucial, revelando como os LIs interagem com diferentes solutos, suportes e outros componentes em misturas. Assim, a junção de métodos experimentais, teóricos e computacionais torna-se essencial para prever e compreender interações moleculares [18].

Assim, ao integrar os PSH no estudo dos LIs, as indústrias poderão aprimorar as suas formulações de forma mais eficiente e precisa. Essa abordagem não apenas garante a compatibilidade entre os materiais e a previsibilidade da solubilidade, mas também permite um uso mais eficaz dos recursos, reduzindo o tempo e os custos envolvidos no desenvolvimento de novos processos e produtos. Dessa forma, a caracterização por meio dos PSH emerge como um recurso fundamental para impulsionar a inovação e expandir o uso dos LIs em áreas industriais estratégicas [1].

## 2.2. Líquidos iônicos na indústria e sua caracterização por PSH

A linha temporal apresentada na **Figura 4** destaca a trajetória dos LIs em processos industriais, ressaltando avanços importantes desde sua descoberta até 2020.

Entre os avanços mais relevantes, destaca-se o processo *BASIL* (*Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*) desenvolvido pela BASF em 2002, que revolucionou a separação de fases ao utilizar LIs para aumentar a eficiência em reações químicas, sendo considerado o primeiro grande sucesso comercial da aplicação de LIs. Em 2020, a Chevron introduziu o processo ISOALKY, substituindo ácidos corrosivos por LIs no processo de alquilação de hidrocarbonetos, o que resultou num processo mais seguro e eficiente com maior segurança e rendimento. Esses desenvolvimentos refletem a adaptação dos LIs a diversas áreas, como a petroquímica e a captura de gases, além de sua contribuição para avanços de tecnologias emergentes, como energias renováveis e processos de reciclagem [14].



**Figura 4.** Desenvolvimento de processos comercializados baseados em LIs (retirada com permissão da referência [14]).

Um exemplo recente que demonstra o potencial industrial dos LIs é a Lixea, uma empresa química voltada para soluções químicas sustentáveis. Desde 2022, a empresa opera uma planta piloto na Suécia voltada à fracionamento de biomassa lignocelulósica residual. Em 2024, a Lixea anunciou a construção de uma planta de processamento de biomassa em escala comercial, com capacidade para tratar 25.000 toneladas por ano, consolidando-se como a maior operação industrial baseada em LIs no mundo [20]. A tecnologia empregada substitui solventes orgânicos voláteis e tóxicos por LIs de baixa volatilidade e alta reciclabilidade, alinhando-se aos princípios da química verde e às crescentes demandas por processos sustentáveis. A viabilidade econômica do processo foi alcançada por meio da utilização de um LI de baixo custo e alto desempenho, que, embora apenas 1% mais caro para ser sintetizado, apresentou desempenho cerca de 85% superior, tornando o processo mais eficiente, ambientalmente sustentável e economicamente viável para aplicações em larga escala [20].

No entanto, um dos maiores desafios no uso industrial dos LIs é a ampla variedade de combinações possíveis entre catião e anião, o que torna complexa a seleção do melhor líquido iônico para uma aplicação específica. Com mais de  $10^6$  combinações possíveis de LIs, selecionar a melhor opção exige uma compreensão detalhada de suas interações com outros compostos [21]. É nesse contexto que a caracterização dos PSH se torna uma ferramenta essencial, ao permitir a previsão das interações entre LIs e substâncias-alvo, considerando dispersão, polaridade e ligações de hidrogênio.

Na literatura, os PSH têm sido utilizados na seleção de solventes para a extração de compostos bioativos de produtos naturais (como terpenos, compostos fenólicos e ácidos gordos), onde a escolha do LI, baseada na caracterização dos PSH foi fundamental para otimizar o processo [22]. Num outro exemplo, os PSH foram aplicados para identificar um solvente alternativo menos tóxico que o cloreto de metileno usado em um processo de microencapsulação [23].

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Enquadramento teórico**

Os PSH, desenvolvidos por Charles M. Hansen, são uma metodologia avançada para prever a solubilidade e compatibilidade entre solventes e solutos, baseando-se em três interações moleculares principais: dispersão ( $\delta_D$ ), polaridade ( $\delta_P$ ) e ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ). Esta abordagem permite identificar solventes adequados para dissolver diferentes tipos de solutos com base na semelhança de seus parâmetros de solubilidade [1]. Assim, os PSH são uma representação quantitativa do princípio “semelhante dissolve semelhante”, demonstrando como solventes e solutos com PSH semelhantes interagem. Ou seja, solventes cujos PSH são próximos dos PSH de um soluto são mais eficazes na sua solubilização. Este conceito aplica-se igualmente a solventes orgânicos, como os LIs, em relação a diversas substâncias.

Em contraste com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand [24], que consideram apenas interações de dispersão, os PSH oferecem uma análise mais detalhada ao dividir a energia de coesão em três componentes distintos. Esta abordagem permite previsões mais precisas, especialmente em sistemas complexos. Os PSH são amplamente utilizados nas indústrias associadas a tintas, revestimentos, fármacos e polímeros. Eles desempenham um papel crucial na substituição de solventes tóxicos por alternativas mais seguras e sustentáveis, otimizando assim a eficiência e a sustentabilidade em processos industriais [1].

O conceito de solubilidade proposto por Hildebrand pode ser entendido como uma medida da compatibilidade entre soluto e solvente com base na energia total de interação entre suas moléculas [20, 25]. Desta forma, Hildebrand definiu o parâmetro de solubilidade da seguinte forma:

$$\delta_T = \left( \frac{E}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

onde  $\delta_T$  é o parâmetro de solubilidade total de Hildebrand [ $\text{MPa}^{1/2}$ ],  $E$  é a energia de coesão [ $\text{J mol}^{-1}$ ] de um componente ou a energia molar de vaporização, e  $V_m$  é o volume molar [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ].

Contudo, esse conceito pode levar a parâmetros de solubilidade semelhantes para diferentes substâncias, sem assegurar um carácter distintivo muitas vezes evidente entre diversas substâncias. As interações moleculares são complexas e contemplam forças de dispersão, outras associadas à polaridade e ligações de hidrogénio. Para que um soluto se dissolva de maneira eficaz num solvente, é essencial que as interações intermoleculares sejam compatíveis e que cada tipo de força contribua para o princípio do “semelhante dissolve semelhante”. A compatibilidade entre o soluto e o solvente impacta fortemente a solubilidade do soluto nesse solvente. Avaliar e controlar as propriedades físicas relacionadas a essa compatibilidade é crucial, especialmente ao considerar os LIs como solventes devido ao seu elevado número [26].

Por outro lado, Hansen fragmentou o parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes, repartindo a energia de coesão  $E$  em energia de dispersão de London  $E_d$  [ $\text{J mol}^{-1}$ ], energia associada à polaridade  $E_p$  [ $\text{J mol}^{-1}$ ] e energia de ligação de hidrogénio  $E_h$  [ $\text{J mol}^{-1}$ ] [25]:

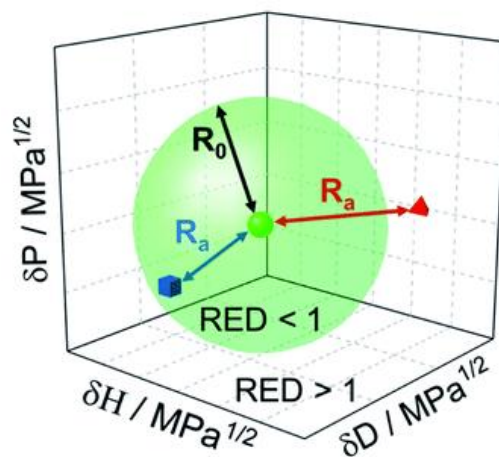
$$E = E_d + E_p + E_h \quad (2)$$

Em termos de solubilidade, o quadrado do PSH total,  $\delta_T$ , pode ser definido como a soma dos quadrados dos componentes individuais de Hansen, conforme indicado pela equação (3):

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

onde  $\delta_D$  é o parâmetro relacionado às forças de dispersão [ $\text{MPa}^{1/2}$ ],  $\delta_P$  às interações polares [ $\text{MPa}^{1/2}$ ] e  $\delta_H$  às interações de ligação de hidrogénio [ $\text{MPa}^{1/2}$ ].

A **Figura 5** mostra a aplicação dos PSH num gráfico tridimensional conhecido como “espaço de Hansen”. Esta representação facilita a compreensão da solubilidade de diferentes materiais ao combinar três eixos:  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ , permitindo uma análise visual da eficácia de vários solventes na dissolução de um soluto específico. Cada eixo corresponde a um componente do parâmetro de solubilidade:  $\delta_D$  representa as forças de dispersão, resultantes das interações de van der Waals;  $\delta_P$  (polaridade) associada às interações dipolo-dipolo entre moléculas; e  $\delta_H$  refere-se à capacidade de formar ligações de hidrogénio, que são interações intermoleculares fortes e específicas [27]. Cada ponto no espaço de Hansen representa um solvente, enquanto o soluto é o centro de uma esfera, conhecida como “esfera de Hansen”. Se dois materiais estão próximos ou dentro da mesma esfera de solubilidade, são considerados solúveis entre si; caso contrário, são insolúveis [28].



**Figura 5.** Representação tridimensional do espaço de Hansen. O soluto está posicionado no centro de uma esfera com um raio  $R_0$ , com um mau solvente (tetraedro vermelho) fora da esfera e um solvente adequado (cubo azul) dentro da esfera (retirada com permissão da referência [27]).

A **Figura 5** também destaca detalhes importantes sobre a “zona de solubilização”. O ponto central da esfera verde representa o soluto cujos parâmetros de solubilidade estão a ser avaliados. O raio de interação  $R_0$  dessa esfera define o limite espacial no qual um solvente é considerado adequado para dissolver o soluto, formando assim essa região. Noutras palavras,  $R_0$  mede a “tolerância” do soluto em relação às variações nas propriedades do solvente. O valor de  $R_0$  é geralmente determinado com base em experiências de solubilidade, dependendo assim de observações práticas sobre como um soluto interage com diferentes solventes conhecidos. A distância  $R_a$  mede a proximidade entre um solvente específico e o soluto localizado no centro da esfera em um espaço tridimensional [20, 26]. Esta medida é crucial para determinar a

eficácia do solvente em dissolver o soluto. É calculada como a raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças entre as forças de dispersão, polaridade e ligação de hidrogénio entre um soluto  $i$  e um solvente  $j$ , conforme a equação (4):

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D_i} - \delta_{D_j})^2 + (\delta_{P_i} - \delta_{P_j})^2 + (\delta_{H_i} - \delta_{H_j})^2} \quad (4)$$

A constante “4” é um fator de ponderação aplicado ao termo de dispersão, representando exatamente os dados de solubilidade como uma esfera (elipsoide) que abrange os bons solventes, desenvolvida com base em dados experimentais [29].

Assim, se  $R_a$  for menor que  $R_0$ , o solvente (representado pelo cubo azul) estará dentro da esfera de solubilidade, sendo classificado como adequado. Em contrapartida, se  $R_a$  exceder  $R_0$ , o solvente (representado pelo tetraedro vermelho) estará fora da esfera, sendo considerado ineficaz, conforme ilustrado na **Figura 5**. Este conceito pode ser aplicado tanto para avaliar a relação entre um solvente e um soluto quanto para comparar a compatibilidade entre dois solventes ou dois solutos [25].

Ao associar a distância de solubilidade ( $R_a$ ) com o raio de interação ( $R_0$ ), torna-se possível prever a solubilidade de solutos em diferentes solventes, sendo este processo facilitado pelo cálculo do valor de  $RED$ , conforme indicado na Equação 5.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (5)$$

onde  $RED$  é a razão de eficiência de solubilização ou diferença de energia relativa, que atua como um indicador quantitativo da qualidade do solvente: valores de  $RED$  iguais ou inferiores a 1 ( $RED \leq 1$ ) indicam que o solvente está dentro da esfera de solubilidade e possui alta afinidade pelo soluto, sendo considerado um solvente adequado. Valores superiores a 1 ( $RED > 1$ ) indicam que o solvente está fora da esfera de solubilidade e possui baixa afinidade, sendo, assim, classificado como inadequado para dissolver o soluto.

### 3.2. Determinação dos PSH

Os PSH podem ser medidos experimentalmente (indiretamente) usando uma série de solventes de referência com diferentes polaridades e com PSH conhecidos. O procedimento envolve dissolver a substância em estudo em vários solventes e observar a formação de soluções

homogêneas ou a ocorrência de precipitação. A substância pode ser colocada em contacto com os solventes por agitação ou sonicação, e a solubilidade é depois avaliada visualmente ou por técnicas analíticas, como a espectrofotometria. Para cada solvente, registam-se os resultados como “dissolve” ou “não dissolve”, e, com base nestes dados, utiliza-se um método de ajuste matemático para calcular os PSH da substância. Este procedimento é, no entanto, bastante moroso e tendo em conta a quantidade de LIs possíveis, são necessárias soluções alternativas [30].

Uma abordagem promissora para superar as limitações tradicionais na determinação dos PSH em líquidos é a cromatografia gasosa inversa (CGI). Especificamente, os PSH dos LIs são determinados com base nos dados de  $\gamma^\infty$  de vários solutos nos LIs, derivados de dados experimentais obtidos por meio da CGI. Esta técnica permite o uso de uma ampla gama de solutos de teste, fornecendo dados precisos sobre a miscibilidade de sistemas complexos [31].

### ***Coefficientes de atividade a diluição infinita***

O coeficiente de atividade a diluição infinita –  $\gamma^\infty$  – mede o quanto o comportamento do soluto se desvia da idealidade quando ele está significativamente diluído em um determinado líquido. Em concentrações extremamente baixas, a maioria dos solutos apresenta um comportamento não ideal, e o  $\gamma^\infty$  indica a magnitude desse desvio. Em condições de diluição infinita, uma molécula de soluto encontra-se completamente imersa no solvente, o que reflete a condição de máxima diluição. Nessa situação, o soluto é presente em quantidades tão pequenas que sua influência nas interações da solução é quase insignificante. Assim, para uma solução altamente diluída, a fração molar ( $x_i$ ) do soluto é muito pequena, e sua contribuição para o comportamento geral da solução é mínima [32].

Matematicamente,  $\gamma^\infty$  é definido como o limite do coeficiente de atividade à medida que a fração molar do soluto tende a zero [33]. A equação que descreve é:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad (6)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade do soluto numa solução com fração molar  $x_i$ .

Se  $\gamma^\infty$  for maior que 1, o soluto interage de forma menos favorável com o solvente. Se for menor que 1, as interações são mais favoráveis do que na solução ideal [34].

Na prática, muitos solutos têm o  $\gamma^\infty$  maior que 1, indicando que, mesmo em concentrações muito baixas, o soluto tende a interagir de forma mais intensa com o solvente do que o esperado para um sistema ideal. Esse conceito é fundamental para compreender como as substâncias se comportam em soluções diluídas e é relevante para aplicações industriais e estudos de química de soluções [35].

Na CGI, o  $\gamma^\infty$  é determinado pela retenção de uma amostra infinitesimal de soluto numa coluna com fase líquida estacionária não volátil. O coeficiente descreve a partição do soluto entre o gás portador e o solvente líquido. Assim, o  $\gamma_{13}^\infty$  do soluto (1) no LI (3) é calculado com base na equação proposta por Everett e Cruickshank [5, 34]:

$$\ln \gamma_{13}^\infty = \ln \left( \frac{n_3 RT}{V_N P_1^*} \right) - \frac{P_1^* (B_{11} - V_1^*)}{RT} + \frac{P_0 J_2^3 (2B_{12} - V_1^\infty)}{RT} \quad (7)$$

onde  $\gamma_{13}^\infty$  é o coeficiente de atividade a diluição infinita do componente 1 na fase líquida constituída pelo componente 3,  $n_3$  é a quantidade de soluto (número de moles do componente 3) na coluna,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta,  $V_N$  é o volume de retenção líquido do soluto,  $P_1^*$  é a pressão de vapor do soluto (pressão de vapor do componente 1),  $B_{11}$  e  $B_{12}$  são os coeficientes viriais específicos do sistema,  $V_1^*$  é o volume molar do soluto puro,  $V_1^\infty$  é o volume molar do soluto a diluição infinita,  $P_0$  é a pressão de referência e  $J_2^3$  é um fator de correção de pressão. O procedimento experimental para medir os  $\gamma^\infty$  é descrito em trabalhos anteriores [5, 35, 36].

Neste trabalho, serão investigados LIs à base de catião de imidazólio e do anião cloreto. Esses compostos são amplamente estudados e, por isso, um grande conjunto de dados está disponível, especialmente em relação aos  $\gamma^\infty$ . O imidazólio, com sua estrutura de anel de cinco carbonos e dois átomos de nitrogênio em posições específicas, é valorizado por sua versatilidade e estabilidade. Da mesma forma, o anião cloreto, pertencente à família dos haletos, é amplamente utilizado devido às informações disponíveis sobre suas propriedades e comportamentos sob diversas condições [37, 38, 39].

### 3.3. Escala de solubilidade de 0 a 5

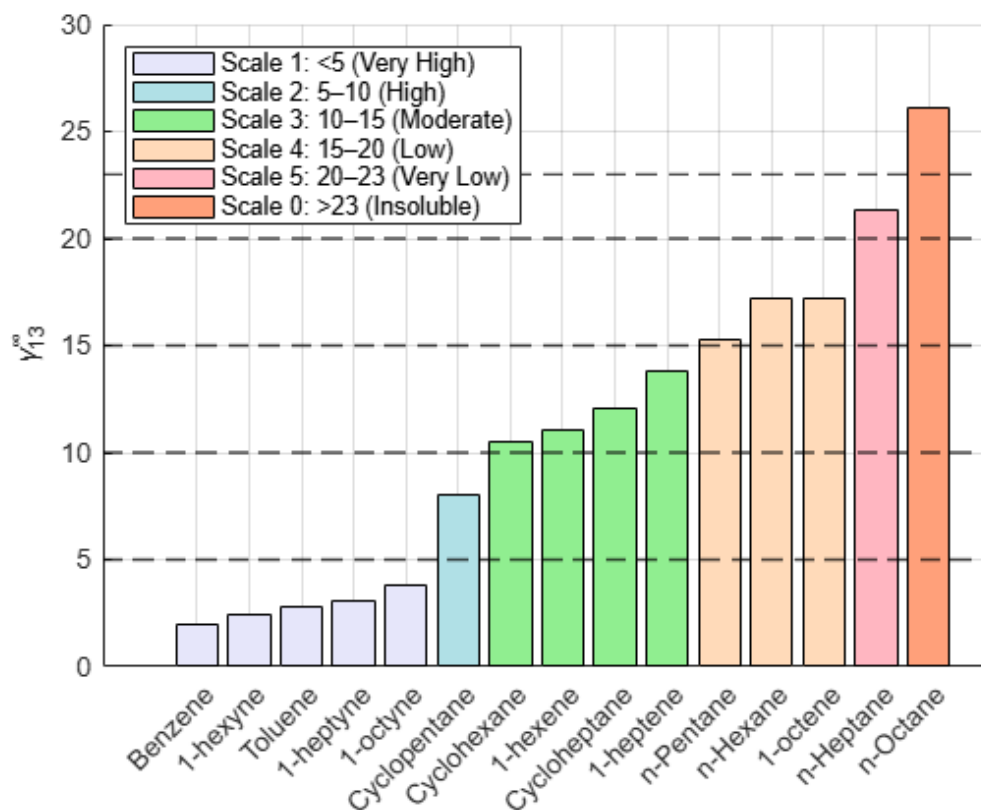
Os quatro LIs neste estudo foram selecionados com o objetivo de determinar os PSH, considerando catiões à base de imidazólio e o anião cloreto. Inicialmente, foi realizada uma estimativa preliminar com base nos valores experimentais dos  $\gamma_{13}^\infty$  dos solutos orgânicos,

organizados em ordem crescente e padronizados em uma escala de 0 a 5, exemplificado para [C<sub>8</sub>mim]Cl na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  no [C<sub>8</sub>mim]Cl a 25 °C (298,15 K).

| <b>Soluto</b>       | <b><math>\gamma_{13}^{\infty}</math></b> | <b>Classificação (0 – 5)</b> |
|---------------------|--|------------------------------|
| <b>Benzeno</b>      | 1,99                                     | 1                            |
| <b>1-hexino</b>     | 2,47                                     | 1                            |
| <b>Tolueno</b>      | 2,79                                     | 1                            |
| <b>1-heptino</b>    | 3,07                                     | 1                            |
| <b>1-octino</b>     | 3,78                                     | 1                            |
| <b>Ciclopentano</b> | 8,06                                     | 2                            |
| <b>Ciclohexano</b>  | 10,5                                     | 3                            |
| <b>1-hexeno</b>     | 11,1                                     | 3                            |
| <b>Cicloheptano</b> | 12,1                                     | 3                            |
| <b>1-hepteno</b>    | 13,8                                     | 3                            |
| <b>n-Pentano</b>    | 15,3                                     | 4                            |
| <b>n-Hexano</b>     | 17,2                                     | 4                            |
| <b>1-octeno</b>     | 17,2                                     | 4                            |
| <b>n-Heptano</b>    | 21,3                                     | 5                            |
| <b>n-Octano</b>     | 26,1                                     | 0                            |

Com o objetivo de garantir maior representatividade dos resultados, foram estabelecidos três critérios para seleção dos dados experimentais. Esse critério inclui: (i) a necessidade de um conjunto mínimo de 15 dados experimentais por temperatura, com flexibilidade conforme a disponibilidade; (ii) a garantia da diversidade dos solutos orgânicos, considerando os diferentes tipos de interação, como polaridade, caráter hidrofílico ou hidrofóbico, com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solutos ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ ); e (iii) a análise visual dos gráficos tridimensionais, conhecidos como “espaço de Hansen”, para assegurar que os solutos estejam bem distribuídos em diferentes regiões do espaço, conforme ilustrado na **Figura 6**, cuja legenda indica a classificação dos solutos segundo os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ .



**Figura 6.** Escala de solubilidade em  $[C_8mim]Cl$ :  $\gamma_{13}^{\infty}$  de solutos a 25 °C.

A **Figura 6** apresenta um exemplo de como foi realizada a classificação de 0 a 5, baseada nos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para diferentes solutos orgânicos em  $[C_8mim]Cl$  a 25 °C. Os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  foram classificados em seis faixas, representando diferentes níveis de afinidade ou solubilidade entre o soluto e o LI:

- **Escala 1 ( $\gamma_{13}^{\infty} < 5$ ):** Solubilidade muito alta (Very High)
- **Escala 2 ( $5 < \gamma_{13}^{\infty} \leq 10$ ):** Solubilidade alta (High)
- **Escala 3 ( $10 < \gamma_{13}^{\infty} \leq 15$ ):** Solubilidade moderada (Moderate)
- **Escala 4 ( $15 < \gamma_{13}^{\infty} \leq 20$ ):** Solubilidade baixa (Low)
- **Escala 5 ( $20 < \gamma_{13}^{\infty} \leq 23$ ):** Solubilidade muito baixa (Very Low)
- **Escala 0 ( $\gamma_{13}^{\infty} > 23$ ):** Insolúvel (Insoluble)

Cada barra no gráfico representa um soluto orgânico específico, sendo as cores associadas a cada faixa de solubilidade, conforme indicado na legenda. Quanto menor o valor de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , maior a afinidade entre o soluto e o  $[C_8mim]Cl$ , indicando que o soluto se dissolve com maior facilidade no LI. Por outro lado, valores elevados de  $\gamma_{13}^{\infty}$  indicam baixa afinidade e, conseqüentemente, baixa solubilidade.

A escala apresentada na legenda da **Figura 6** inicia em um para os menores valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , representando interações favoráveis, sendo as interações progressivamente menores ao mudar de dois a cinco. Nessa escala, o zero representa os solutos com interação praticamente nula [40]. A inversão da escala facilita a visualização da solubilidade relativa dos compostos, permitindo uma interpretação mais clara e intuitiva dos dados experimentais. Destaca-se que, para efetuar os cálculos no *HSPiP*, é obrigatório incluir pelo menos um componente em que não haja interação.

Embora diversos estudos adotem uma escala binária (0-1), na qual score 1 indica um bom solvente (solúvel) e score 0 indica um mau solvente (insolúvel) – como é o caso do estudo de Agata, Y. e Yamamoto, H. (2018) [25], que utilizou o software *HSPiP* para construir esferas de solubilidade com base em dados experimentais – foram empregados oito LIs: [BMIM]Cl, [EMIM]Br, [EMIM][PF<sub>6</sub>], [BMMI][TfO], [C<sub>4</sub>C1pyr][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>pyr][PF<sub>6</sub>], [TBN][PF<sub>6</sub>] e [TBP][PF<sub>6</sub>], assim como uma variedade de solutos orgânicos, incluindo 1,4-Dioxane, Dimethyl Formamide, Aniline, Dimethyl Sulfoxide, N-Methyl Formamide, N,N-Dimethyl Acetamide,  $\gamma$ -Butyrolactone, Formamide, Acetone, Ethanolamine, Benzyl Alcohol, 1-Butanol, Ethylene Glycol, 1,1,2,2-Tetrabromoethane, Toluene, Hexane, Ethanol e Methanol. O estudo concluiu que, apesar da complexidade dos LIs, é possível estimar seus PSHs com um modelo de esfera dupla, o que permite prever a solubilidade de diferentes solutos e direcioná-la para regiões específicas da estrutura interna do LI, favorecendo o controle de misturas em nível molecular. Vale destacar que o modelo de esfera dupla é indicado para LIs com estruturas internas heterogêneas que requerem duas esferas de solubilidade.

No entanto, neste estudo, os LIs da série [C<sub>n</sub>mim]Cl (n = 4, 6, 8, 12) exigem uma abordagem diferenciada. Diferente do método binário (0-1) adotado por Agata, Y. e Yamamoto, H. (2018) [25], que facilita a classificação simples da solubilidade, foi utilizada uma escala ordinal mais detalhada para representar diferentes níveis de afinidade soluto-solvente.

Essa escolha visa capturar de forma mais refinada as nuances da solubilidade relativa, reconhecendo que a interação não é simplesmente “solúvel” ou “insolúvel”, mas varia em graus intermediários de compatibilidade. Contudo, a aplicação dessa escala aumenta a complexidade no ajuste dos PSH, tornando o processo de ajuste e validação mais complexo. Essa aplicação

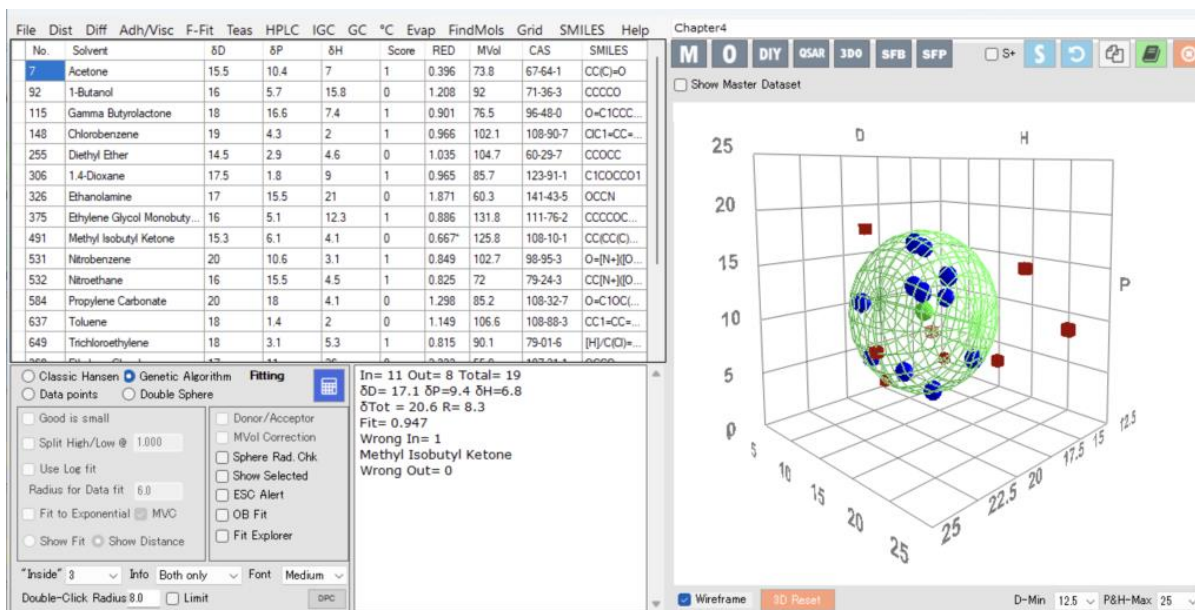
torna o modelo mais sensível e realista, mas ao custo de maior desafio computacional e interpretativo.

Assim, no presente estudo propõe uma abordagem exploratória, estendendo a escala para uma faixa mais ampla de valores, visando representar de forma mais realista os diferentes níveis de afinidade entre LIs (solventes) e solutos orgânicos, especialmente em contexto onde há gradações subtis de solubilidade.

Cabe mencionar que, na prática, também se utiliza uma escala mais detalhada para avaliar a solubilidade, como a classificação de 1 a 6 descrita na indústria de tintas e revestimentos. Nesse método, o material é testado em diferentes solventes, sendo a solubilidade avaliada visualmente: 1 indica dissolução completa e 6 nenhuma dissolução, com os demais valores representando níveis intermediários. Essa abordagem reforça a importância de considerar gradações de afinidade, como propõe este estudo [41]. Essa modificação visa proporcionar uma análise mais precisa e eficaz das variações de solubilidade, considerando as interações intermoleculares e melhorando a avaliação da classificação dos LIs em termos do PSH.

### **3.4. Software *HSPiP*: aplicação na previsão de solubilidade e ajuste de PSH**

Baseado no livro “HSP – Parâmetros de solubilidade de Hansen (2007)”, de Charles Hansen [29], o *HSPiP – Hansen Solubility Parameters in Practice* surgiu em 2008 como um eBook embutido no software *HSPiP*, com desenvolvimentos posteriores regulares, e com forte impacto ao nível de publicações, patentes e novas criações em diversas áreas [42]. O *HSPiP* é um conjunto robusto de ferramentas que implementa os PSH por meio de um software integrado a uma vasta base de dados, solventes e materiais – **Figura 7**. Dentro das suas funcionalidades, destaca-se a visualização de esferas de solubilidade, a otimização de misturas e a análise de propriedades, como características de dispersão e polaridade [28, 43].



**Figura 7.** Software *HSPiP* (retirada com permissão da referência [43]), mostrando os resultados obtidos para os parâmetros de solubilidade e a esfera de solubilidade definida por um polímero,  $\delta_D = 17.1$ ;  $\delta_P = 9.4$ ;  $\delta_H = 6.8 \text{ MPa}^{0.5}$ , utilizada para análise de miscibilidade entre polímeros e entre polímeros e pigmentos.

Para o desenvolvimento deste relatório, o software *HSPiP*, cedido pelos criadores do software especificamente para este trabalho, permitirá a criação de estratégias de modelagem para estimar os PSH dos LIs usando dados experimentais de  $\gamma^\infty$  obtidos da literatura, muito deles medidos pelo grupo de pesquisa do Instituto Politécnico de Bragança (IPB).

Antes de realizar os cálculos dos PSH no software *HSPiP*, é importante selecionar as opções “*Show Master Dataset*” e “10 Set”. A primeira oferece acesso ao conjunto completo de dados do banco principal do *HSPiP*, enquanto a segunda inclui 10.000 compostos, garantindo uma análise mais abrangente. Ambas as opções devem ser ativadas para garantir a cobertura total de dados experimentais e assegurar a robustez da análise, como ilustrado na **Figura 8**.

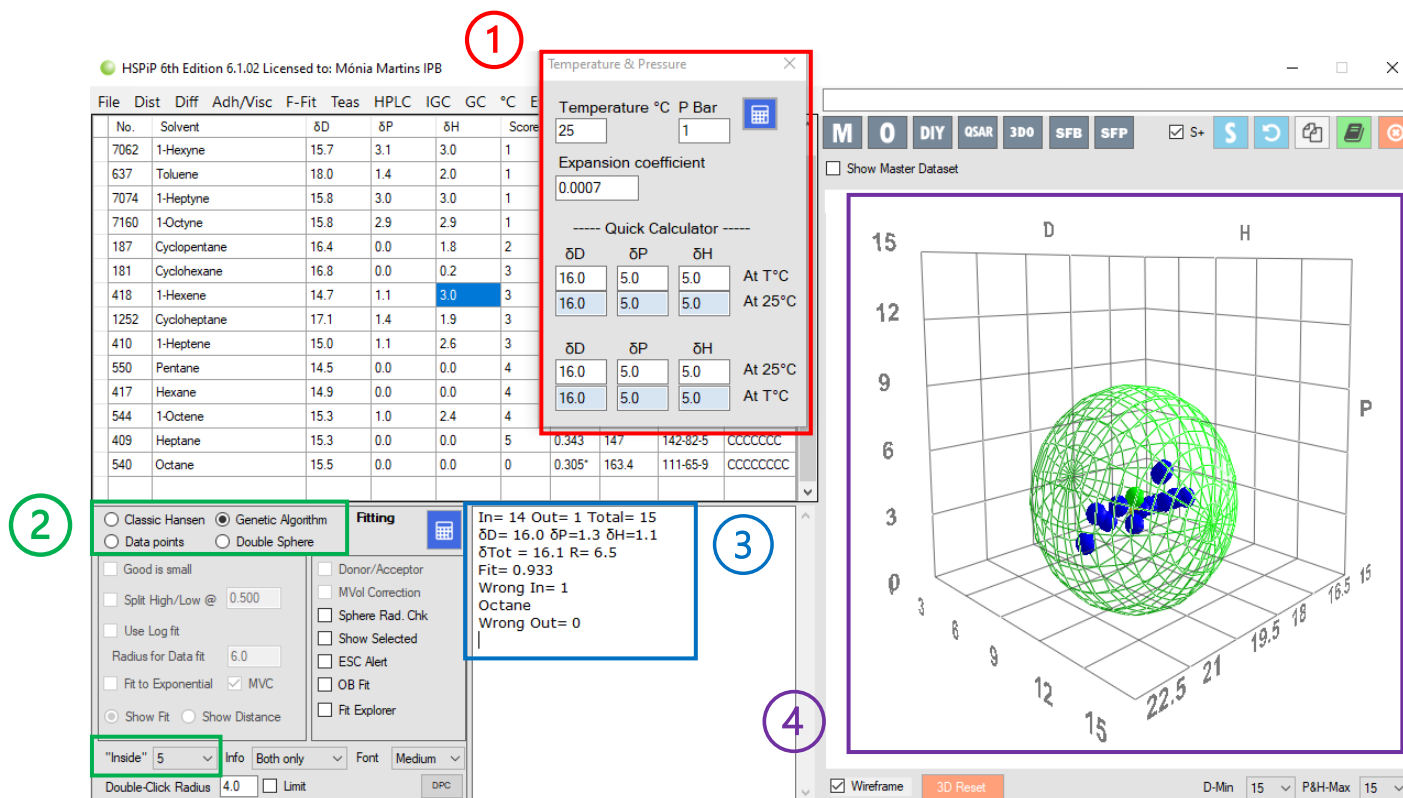
The screenshot shows the HSPiP software interface. At the top, there are several tabs: M, O, DIY, QSAR, 3D0, SFB, and SFP. Below the tabs, there are checkboxes for 'Show Master Dataset' and '10K Set', a 'Params' button, and a search field labeled 'Search\_Text'. The main part of the interface is a table with the following columns: No., Name, CAS, SMILES, Formula, δD, δP, and δH. The table lists various chemical compounds such as Acetaldehyde, Acetaldoxime, Acetamide, Acetanilide, Acetic Acid, Acetic Anhydride, Acetone, Acetonecyanhydrin, Acetonemethyloxime, Acetonitrile, Acetophenone, Acetoxime, 1-Acetoxy-1,3-Butadiene, Acetyl Salicylic Acid, 2-Acetyl Thiophene, Acetyl Triethyl Citrate, Acetylacetone, Acetylbromide, Acetylchloride, Acetylene (Ethyne), Acetylfluoride, and Acridine.

| No.  | Name                    | CAS       | SMILES                     | Formula  | δD   | δP   | δH   |
|------|-------------------------|-----------|----------------------------|----------|------|------|------|
| 1    | Acetaldehyde            | 75-07-0   | CC([H])=O                  | C2H4O    | 14.7 | 12.5 | 7.9  |
| 2    | Acetaldoxime            | 107-29-9  | C/C=N/O                    | C2H5NO   | 16.3 | 4    | 20.2 |
| 3    | Acetamide               | 60-35-5   | CC(N)=O                    | C2H5NO   | 17.3 | 18.7 | 19.3 |
| 4    | Acetanilide             | 103-84-4  | CC(=O)NC1=CC=C(C=C1)       | C8H9NO   | 20.6 | 14.4 | 13.5 |
| 5    | Acetic Acid             | 64-19-7   | CC(O)=O                    | C2H4O2   | 14.5 | 8    | 13.5 |
| 6    | Acetic Anhydride        | 108-24-7  | CC(OC(C)=O)C(=O)C          | C4H6O3   | 16   | 11.7 | 10.2 |
| 7    | Acetone                 | 67-64-1   | CC(C)=O                    | C3H6O    | 15.5 | 10.4 | 7    |
| 8    | Acetonecyanhydrin       | 75-86-5   | CC(C)(O)C#N                | C4H7NO   | 16.6 | 12.2 | 15.5 |
| 9    | Acetonemethyloxime      | 3376-35-0 | CC(=NOC)C                  | C4H9NO   | 14.7 | 4.6  | 4.6  |
| 10   | Acetonitrile            | 75-05-8   | CC#N                       | C2H3N    | 15.3 | 18   | 6.1  |
| 11   | Acetophenone            | 98-86-2   | CC(C1=CC=CC=C1)C(=O)C      | C8H8O    | 18.8 | 9    | 4    |
| 12   | Acetoxime               | 127-06-0  | CC(=NO)C                   | C3H7NO   | 16.3 | 3.7  | 10.9 |
| 765  | 1-Acetoxy-1,3-Butadiene | 1515-76-0 | CC(=O)OC=C(C)C             | C6H8O2   | 16.1 | 4.4  | 8.3  |
| 1116 | Acetyl Salicylic Acid   | 50-78-2   | CC(=O)OC1=CC=C(C=C1)C(=O)O | C9H8O4   | 19   | 6.9  | 9.7  |
| 785  | 2-Acetyl Thiophene      | 88-15-3   | CC(C1=CC=C(C=C1)S)C(=O)C   | C6H6OS   | 19.1 | 12.2 | 9.3  |
| 1219 | Acetyl Triethyl Citrate | 77-89-4   | CCOC(=O)C(C)C(C)C(C)C      | C14H22O6 | 16.6 | 3.5  | 8.6  |
| 17   | Acetylacetone           | 123-54-6  | CC(C(C)=O)C(=O)C           | C5H8O2   | 16.1 | 10   | 6.2  |
| 18   | Acetylbromide           | 506-96-7  | CC(Br)=O                   | C2H3BrO  | 16.7 | 10.6 | 5.2  |
| 19   | Acetylchloride          | 75-36-5   | CC(Cl)=O                   | C2H3ClO  | 16.2 | 11.2 | 5.8  |
| 20   | Acetylene (Ethyne)      | 74-86-2   | [H]C#C[H]                  | C2H2     | 14.4 | 4.2  | 11.9 |
| 21   | Acetylfluoride          | 557-99-3  | O=C(F)C                    | C2H3FO   | 14.7 | 14   | 5.7  |
| 865  | Acridine                | 260-94-6  | C12=CC=C1C=CC2=C1C=CC2=C1  | C13H9N   | 20   | 5.9  | 2    |

**Figura 8.** Framework of *HSPiP*: Seleção de opções para realizar os cálculos dos PSH.

No *HSPiP*, a interface principal permite a inserção individual de cada componente para o cálculo dos PSH, que são então processados e armazenados. Para adicionar o componente de interesse, é possível digitá-lo diretamente no campo “*Search\_Text*” ou utilizar seu número *CAS*, caso prefira esse forma de busca, conforme ilustrado na **Figura 8**.

A interface possibilita o ajuste da temperatura (1), sendo dispensável a inserção para 25 °C, mas necessário para outras temperaturas; a seleção do método de cálculo e o “*Inside*” mais adequado (2), entre Genetic Algorithm e Classic Hansen; o monitoramento dos resultados obtidos (3); e a visualização do gráfico gerado (4), como ilustrado na **Figura 9**. Mais adiante, essas configurações, incluindo o funcionamento e o impacto de cada método de cálculo, serão discutidas com maior profundidade nas secções seguintes, à medida que os resultados forem apresentados e analisados.

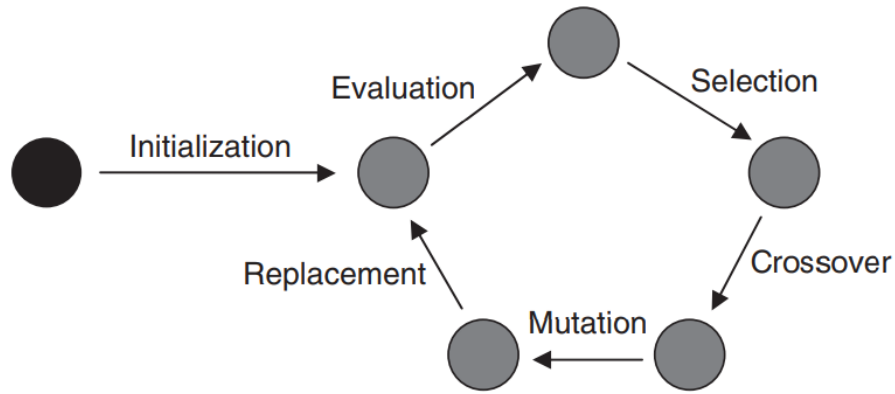


**Figura 9.** Interface de atributos de entrada para a estimação dos PSH no software *HSPiP*: (1) ajuste da temperatura, (2) seleção do método de cálculo e do “*Inside*” mais adequado, (3) monitoramento dos resultados obtidos, (4) visualização do gráfico gerado.

Na coluna “*Score*”, os valores são inseridos manualmente (de 0 – 5), seguindo um critério de classificação previamente definido pelo usuário para representar o grau de afinidade entre os componentes. Essa abordagem permite flexibilidade na categorização, embora siga uma lógica estruturada, ao contrário dos demais parâmetros que são derivados de informações experimentais e preexistentes no software.

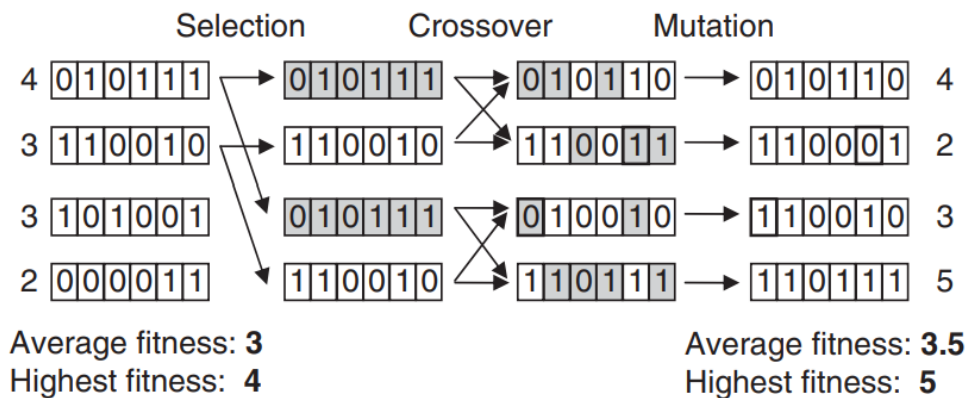
Os algoritmos genéticos (AGs), são baseados nos princípios de seleção natural, partem de uma população inicial de soluções, geralmente aleatória. Ao longo das gerações, as soluções são avaliadas, e as mais adaptadas passam por cruzamento e mutação [44]. Esse processo iterativo permite explorar o espaço de soluções de forma eficaz, mesmo em cenários com alta variabilidade.

A **Figura 10** apresenta o fluxo operacional dos AGs, desde a geração inicial até o critério de parada, incluindo avaliação, seleção, cruzamento e mutação.



**Figura 10.** Etapas do processo evolutivo em um AG (retirada com permissão da referência [45]).

A **Figura 11** detalha os dois operadores centrais: o cruzamento (*Crossover*), que promove recombinação de soluções, e a mutação, que introduz variações aleatórias importantes para a diversidade genética da população [45].



**Figura 11.** Simulação de uma geração no AG (retirada com permissão da referência [45]).

Nas **Figuras 10 e 11**, Hung et al. (2009) apresentam figuras que ilustram claramente o funcionamento dos AGs e sua aplicação em sistemas físico-químicos complexos, os quais frequentemente possuem múltiplos locais. Essa representação visual evidencia como os AGs promovem uma busca robusta e abrangente do espaço de soluções, sendo especialmente eficazes para problemas com superfícies complexas e elevada variabilidade [45].

A **Figura 12** apresenta a interface utilizada para o ajuste da temperatura. Para realizar essa alteração, basta preencher o campo indicado com o valor desejado em °C. A partir desse simples preenchimento, os parâmetros  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$  são automaticamente ponderados ou ajustados pelo sistema. Ainda que neste estudo não seja aprofundado os efeitos da temperatura

sobre esses parâmetros, é importante ressaltar que alterações térmicas podem influenciar o comportamento físico e as interações intermoleculares consideradas nos cálculos.

HSPiP 6th Edition 6.1.02 Licensed to: Mônia Martins IPB

| No.  | Solvent                | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | Score |
|------|------------------------|------------|------------|------------|-------|
| 956  | Di-n-Propyl Ether      | 15.1 -1.2  | 3.2 -0.1   | 3.2 -0.5   | 3     |
| 418  | 1-Hexene               | 14.7 -1.2  | 1.1 0.0    | 3.0 -0.4   | 3     |
| 8401 | Ethyl Tert-Butyl Ether | 14.4 -1.1  | 3.2 -0.1   | 2.6 -0.4   | 3     |
| 1252 | Cycloheptane           | 17.1 -1.3  | 1.4 0.0    | 1.9 -0.3   | 3     |
| 443  | Isopropyl Ether        | 15.1 -1.2  | 3.2 -0.1   | 3.2 -0.5   | 3     |
| 1274 | Cyclooctane            | 16.6 -1.3  | 0.1 0.0    | 0.1 0.0    | 3     |
| 477  | Methyl Cyclohexane     | 16.0 -1.3  | 0.0 0.0    | 1.0 -0.1   | 3     |
| 410  | 1-Heptene              | 15.0 -1.2  | 1.1 0.0    | 2.6 -0.4   | 4     |
| 219  | Di-n-Butyl Ether       | 15.2 -1.2  | 3.4 -0.1   | 3.2 -0.5   | 5     |
| 544  | 1-Octene               | 15.3 -1.2  | 1.0 0.0    | 2.4 -0.3   | 5     |
| 540  | Octane                 | 15.5 -1.2  | 0.0 0.0    | 0.0 0.0    | 5     |
| 726  | 1-Decene               | 15.6 -1.2  | 1.0 0.0    | 2.2 -0.3   | 5     |
| 537  | Nonane                 | 15.7 -1.2  | 0.0 0.0    | 0.0 0.0    | 5     |
| 196  | Decane                 | 15.7 -1.2  | 0.0 0.0    | 0.0 0.0    | 0     |

Temperature & Pressure

Temperature °C:  P Bar:

Expansion coefficient:

----- Quick Calculator -----

|                                   |                                  |                                  |         |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| $\delta D$                        | $\delta P$                       | $\delta H$                       | At T°C  |
| <input type="text" value="16.0"/> | <input type="text" value="5.0"/> | <input type="text" value="5.0"/> | At T°C  |
| <input type="text" value="17.4"/> | <input type="text" value="5.2"/> | <input type="text" value="5.8"/> | At 25°C |

|                                   |                                  |                                  |         |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| $\delta D$                        | $\delta P$                       | $\delta H$                       | At 25°C |
| <input type="text" value="16.0"/> | <input type="text" value="5.0"/> | <input type="text" value="5.0"/> | At 25°C |
| <input type="text" value="14.7"/> | <input type="text" value="4.8"/> | <input type="text" value="4.3"/> | At T°C  |

**Figura 12.** Interface do software *HSPiP* para ajuste de temperatura aplicado aos PSH.

Os PSH são dependentes da temperatura, uma vez que estão relacionados à densidade de energia coesiva, a qual diminui com o aumento da temperatura. Em sistemas poliméricos, o efeito térmico é mais complexo, podendo tanto aumentar quanto diminuir. Isso ocorre porque a variação térmica pode alterar a posição do solvente dentro da esfera de solubilidade, influenciando positiva ou negativamente a afinidade com o soluto. Já nos LIs, suas interações moleculares são mais estáveis e menos influenciadas pela temperatura, resultando em um comportamento mais consistente e previsível [46].

### ***Ferramenta DIY (Do It Yourself) no HSPiP***

Algo importante a ser destacado é que nem todos os componentes estão cadastrados no banco de dados do software *HSPiP*. No caso do óxido de  $\alpha$ -pineno e do *o*-xileno, foi necessário inseri-los manualmente, utilizando a ferramenta *DIY (Do It Yourself)* do software – **Figura 13**, que permite estimar os PSH a partir da estrutura molecular de compostos orgânicos.

The screenshot shows the HSPiP software interface with the 'DIY' tab selected. The interface includes a top navigation bar with buttons for 'M', 'O', 'DIY', 'QSAR', '3DO', 'SFB', and 'SFP'. Below this are checkboxes for 'Show Master Dataset' and '10K Set', a 'Params' button, and a search icon. The main area contains a table with the following data:

| No.  | Name                      | CAS        | SMILES           | Fomula   | δD   | δP  | δH  |
|------|---------------------------|------------|------------------|----------|------|-----|-----|
| 1274 | Cyclooctane               | 292-64-8   | C1CCCCC...       | C8H16    | 16.6 | 0.1 | 0.1 |
| 540  | Octane                    | 111-65-9   | CCCCCCCC         | C8H18    | 15.5 | 0   | 0   |
| 3557 | 1-Bromoperfluorocta...    | 423-55-2   | FC(F)(F)C(F)...  | C8BrF17  | 13.5 | 1.8 | 1.2 |
| 3581 | 1,8-Dibromoperfluoro...   | 812-58-8   | BrC(F)(F)C(F)... | C8Br2F16 | 14.6 | 2.6 | 1.9 |
| 3637 | Perfluorooctane(S)        | 307-34-6   | FC(F)(F)C(F)...  | C8F18    | 12.3 | 0.9 | 0.3 |
| 3663 | 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,... | 2043-57-4  | FC(F)(F)C(F)...  | C8H4F13I | 14.4 | 2.1 | 1.5 |
| 3692 | Perfluoro-2,7-Dimethyl... | 3021-63-4  | FC(F)(F)C(C)...  | C10F22   | 12.5 | 0.8 | 0.1 |
| 6421 | 2,4,7-Trimethyloctane     | 62016-3... | CC(C)CCC(C)...   | C11H24   | 15.1 | 0.1 | 0.1 |
| 7170 | 2-Methyloctane            | 3221-61-2  | CC(C)CCCC...     | C9H20    | 15.2 | 0.1 | 0.1 |
| 7171 | 3-Methyloctane            | 2216-33-3  | CCC(C)CCC...     | C9H20    | 15.3 | 0.1 | 0.1 |
| 7172 | 4-Methyloctane            | 2216-34-4  | CCCC(C)CC...     | C9H20    | 15.4 | 0.1 | 0.1 |
| 7202 | 3-Ethyloctane             | 5881-17-4  | CCC(CC)CC...     | C10H22   | 15.4 | 0.1 | 0.1 |
| 7203 | 4-Ethyloctane             | 15869-8... | CCCC(CC)C...     | C10H22   | 15.4 | 0.1 | 0.1 |
| 7204 | 2,2-Dimethyloctane        | 15869-8... | CC(C)(C)CC...    | C10H22   | 15.0 | 0.1 | 0.1 |
| 7205 | 2,3-Dimethyloctane        | 7146-60-3  | CC(C)C(C)C...    | C10H22   | 15.3 | 0.1 | 0.1 |
| 7206 | 2,4-Dimethyloctane        | 4032-94-4  | CCCC(C)C...      | C10H22   | 15.2 | 0.1 | 0.1 |
| 7207 | 2,5-Dimethyloctane        | 15869-8... | CCCC(C)CC...     | C10H22   | 15.2 | 0.1 | 0.1 |
| 7208 | 2,6-Dimethyloctane        | 2051-30-1  | CC(C)CCCC(...    | C10H22   | 15.2 | 0.1 | 0.1 |
| 7209 | 2,7-Dimethyloctane        | 1072-16-8  | CC(C)CCCC...     | C10H22   | 15.1 | 0.1 | 0.1 |
| 7210 | 3,3-Dimethyloctane        | 4110-44-5  | CCC(C)(C)C...    | C10H22   | 15.2 | 0.1 | 0.1 |
| 7211 | 3,4-Dimethyloctane        | 15869-9... | CCCC(C)C(...     | C10H22   | 15.3 | 0.1 | 0.1 |
| 7212 | 3,5-Dimethyloctane        | 15869-9... | CCC(C)CC(C)...   | C10H22   | 15.3 | 0.1 | 0.1 |

At the bottom of the interface, there is a checkbox for 'All Properties' and a note: 'Ctrl-D to Duplicate, Ctrl-F for Full copy, Right Click to add to Solv. Optimizer'.

**Figura 13.** Interface da ferramenta *DIY* no *HSPiP*.

Os parâmetros foram gerados com base nos códigos *SMILES*, extraídos do site *PubChem* (disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>). A **Figura 14** apresenta, como exemplo, a estrutura do óxido de  $\alpha$ -pineno e os valores estimados de cada parâmetro.

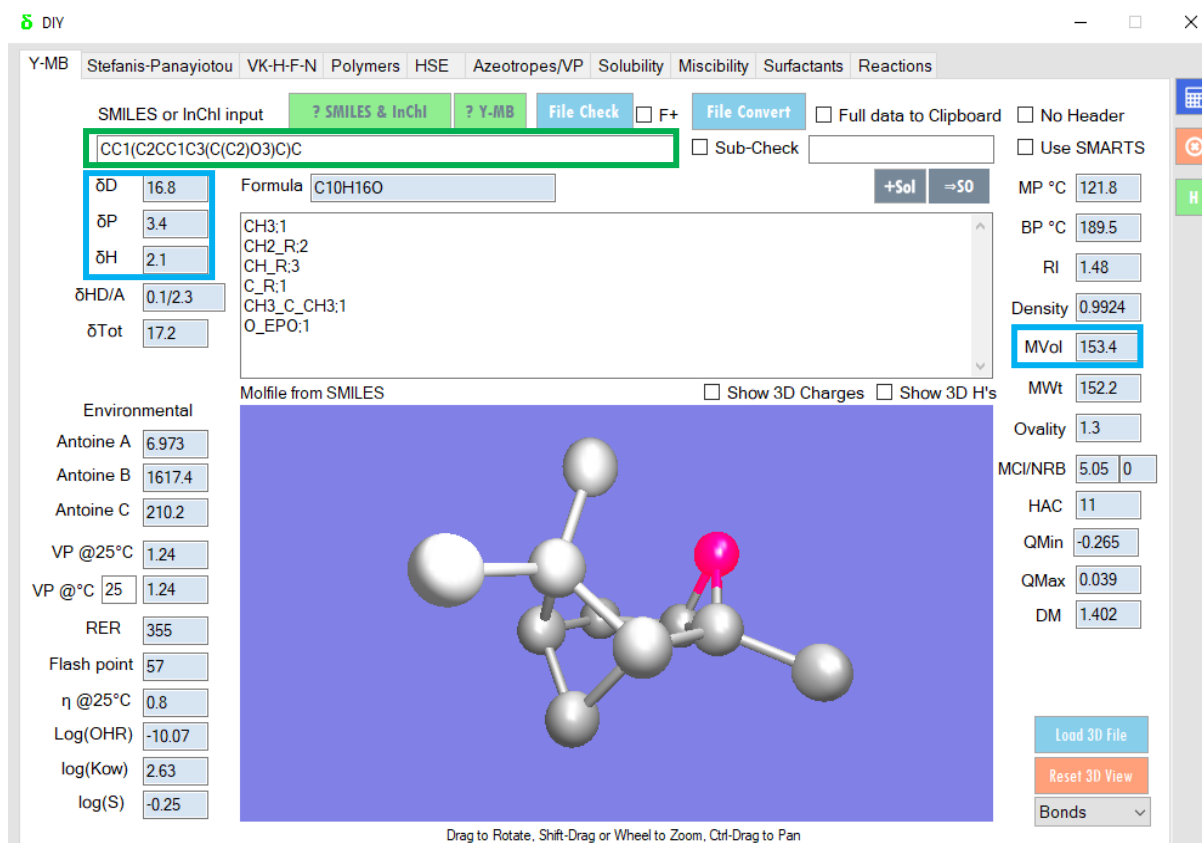


Figura 14. PHS gerados para o óxido de  $\alpha$ -pineno a partir do código *SMILES* no *DIY*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Compilação e análise de coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ )

Esta parte do trabalho baseou-se na folha de cálculo Excel do artigo “*Trends in solvent impact on infinite dilution activity coefficients of solutes reviewed and visualized using an algorithm to support selection of solvents for greener fluid separations*” de Brouwer et al. (2021), que contém um vasto conjunto de dados de  $\gamma_{13}^\infty$ , compilados a partir de publicações que datam de 1959 a 2019 [37]. Esta foi revista e posteriormente atualizada com base nos dados mais recentes da literatura, apenas para as classes de interesse.

A **Figura 15** apresenta uma parte da compilação de dados experimentais de  $\gamma_{13}^\infty$  de diferentes sistemas, envolvendo 722 LIs e 319 solutos orgânicos, totalizando 80.582 valores de  $\gamma_{13}^\infty$ . Nela, estão listados vários LIs com outros aniões, como [C4mim]Cl, [C4mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [C4mim][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] e [C4mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], juntamente com suas massas moleculares e uma demonstração do  $\gamma_{13}^\infty$  para dois solutos (linalol e óxido de  $\alpha$ -pineno) a diferentes temperaturas.

|      | A  | B    | C         | D           | E   | F                | G                         | H      | I                     | J      |
|------|--|------|-----------|-------------|---|------------------|---------------------------|--------|-----------------------|--------|
| 1    |  | Year | MS\IL\DES | CAS-nummer  | ep  | Molecular Weight | Linalool                  |        | a-pinene oxide        |        |
| 2    | (ref.)   |      | 1\2\3     |             |   |                  | Temp. (K)                 | y_inf  | Temp. (K)             | y_inf  |
| 3    |  |      |           |             | 80582   | (g/mol)          | Monoterpene alcohol (C10) |        | Terpene epoxide (C10) |        |
| 6970 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 398,15                    | 85,73  | 398,15                | 88,60  |
| 6971 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 408,15                    | 118,63 | 408,15                | 91,21  |
| 6972 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 418,15                    | 161,79 | 418,15                | 94,04  |
| 6973 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 428,15                    | 213,13 | 428,15                | 99,10  |
| 6974 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 438,15                    | 282,51 | 438,15                | 101,31 |
| 6975 |  | 2016 | 2         | 79917-90-1  | [C4mim]Cl   | 174,67           | 448,15                    | 364,59 | 448,15                | 104,70 |
| 6976 |  | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 398,15                    | 39,49  | 398,15                | 7,94   |
| 6977 |  | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 408,15                    | 53,93  | 408,15                | 8,61   |
| 6978 |  | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 418,15                    | 72,09  | 418,15                | 9,26   |
| 6979 |  | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 428,15                    | 95,84  | 428,15                | 9,95   |
| 6980 |  | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 438,15                    | 127,35 | 438,15                | 10,67  |
| 6981 | Martins (2016) ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 548–556 | 2016 | 2         | 342573-75-5 | [C4mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 236,32           | 448,15                    | 162,26 | 448,15                | 11,49  |
| 6982 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 398,15                    | 9,96   | 398,15                | 11,40  |
| 6983 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 408,15                    | 14,26  | 408,15                | 11,95  |
| 6984 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 418,15                    | 20,00  | 418,15                | 12,60  |
| 6985 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 428,15                    | 27,73  | 428,15                | 13,24  |
| 6986 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 438,15                    | 37,18  | 438,15                | 13,90  |
| 6987 |  | 2016 | 2         | 516474-01-4 | [C4mim][(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 264,26           | 448,15                    | 52,02  | 448,15                | 14,75  |
| 6988 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 398,15                    | 48,52  | 398,15                | 6,18   |
| 6989 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 408,15                    | 63,49  | 408,15                | 6,49   |
| 6990 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 418,15                    | 81,46  | 418,15                | 6,86   |
| 6991 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 428,15                    | 104,32 | 428,15                | 7,24   |
| 6992 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 438,15                    | 132,40 | 438,15                | 7,64   |
| 6993 |  | 2016 | 2         | 174899-66-2 | [C4mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]                 | 306,29           | 448,15                    | 158,94 | 448,15                | 7,90   |

**Figura 15.** Parte da folha de cálculo Excel com os dados dos  $\gamma_{13}^\infty$  para diferentes sistemas envolvendo LIs e terpenos, a diferentes temperaturas.

Os dados foram organizados de forma estruturada, com a referência ao artigo científico e o ano de publicação nas colunas A e B. Na coluna C há a categorização dos solventes estudados, classificada em três categorias principais: sais metálicos (MS), líquidos iónicos (IL) e solventes eutécticas profundos (DES). Neste caso, todos os componentes analisados pertencem à classe

de LIs, identificados pelo número “2” na coluna correspondente. Além disso, cada composto também é classificado pelo seu número CAS (coluna D). Esse identificador único facilita a replicação e verificação dos compostos utilizados, enquanto a coluna E, intitulada “ep”, contém a abreviação dos solventes usados no estudo.

De forma a complementar a base de dados inicialmente publicada, foram adicionados novos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , abrangendo uma variedade de solutos, incluindo água, compostos orgânicos e terpenos, em diferentes solventes, como LIs, polímeros e misturas eutécticas. Estes dados incluem medições experimentais realizadas pelo grupo de pesquisa do IPB, além de dados atualizados até 2023 [5, 35, 47, 48, 49].

Posteriormente, foram selecionados apenas os dados referentes aos LIs à base do catião imidazólio e do anião cloreto, conforme apresentado na **Figura 16**. Esta sub-análise inclui os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para 93 solutos orgânicos e quatro LIs. Essa lista cobre uma vasta gama de solutos, como hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos), aromáticos, terpenos, álcoois, ésteres, éteres, cetonas, aldeídos, aminas, compostos halogenados, nitrilos, compostos heterocíclicos, e água, nos LIs: [C<sub>6</sub>mim]Cl ou [Hmim]Cl, [Bmim]Cl ou [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl ou [Omim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

| 1  | A   | B    | C          | D           | E          | F                | G           | H                 | I        | J                 | K        | L                 |
|----|---|------|------------|-------------|------------|------------------|-------------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
|    | ref.  | Year | MS\IL\DES  | CAS-nummer  | ep         | Molecular Weight | Cyclohexane |                   | n-Octane |                   | n-Nonane |                   |
|    |   |      |            |             |            |                  | T (K)       | $\gamma^{\infty}$ | T (K)    | $\gamma^{\infty}$ | T (K)    | $\gamma^{\infty}$ |
| 2  |   |      |            |             |            |                  |             |                   |          |                   |          |                   |
| 3  | Martins (2015) - Journal of Chemical Thermodynamics (2015), 91, 194-203   | 2015 | 2          | 79917-90-1  | [BMIM][Cl] | 174,67           | 358,15      | 54,69             | 358,15   | 330,66            | 358,15   | 475,82            |
| 4  |   | 2015 | 2          | 79917-90-1  | [BMIM][Cl] | 174,67           | 368,15      | 50,9              | 368,15   | 302,07            | 368,15   | 432,95            |
| 5  |   | 2015 | 2          | 79917-90-1  | [BMIM][Cl] | 174,67           | 378,15      | 47,36             | 378,15   | 268,5             | 378,15   | 393,64            |
| 6  |   | 2015 | 2          | 79917-90-1  | [BMIM][Cl] | 174,67           | 388,15      | 44,92             | 388,15   | 258,36            | 388,15   | 375,5             |
| 7  | Zhang (2019) - J. Chem. Thermodynamics 128 (2019) 187-194   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 313,15      | 31,74             | 313,15   | 110,52            | 313,15   | 137,3             |
| 8  |   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 323,15      | 30,25             | 323,15   | 104,89            | 323,15   | 129,6             |
| 9  |   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 333,15      | 28,87             | 333,15   | 100,39            | 333,15   | 123,37            |
| 10 |   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 343,15      | 27,93             | 343,15   | 96,6              | 343,15   | 117,19            |
| 11 |   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 353,15      | 27,29             | 353,15   | 93,49             | 353,15   | 111,92            |
| 12 |   | 2019 | 2          | 171058-17-6 | [HMIM][Cl] | 202,72           | 363,15      | 26,88             | 363,15   | 91,61             | 363,15   | 107,79            |
| 13 | Vilas-Boas et al. (2022) Imidazolium Chloride Ionic Liquid Mixtures as Separating Agents Fuel Processing and Azeotrope Breaking | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 333,15      | 41,088            | 333,15   | 57,907            | 333,15   | 48,259            |
| 14 |   | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 343,15      | 34,909            | 343,15   | 53,720            | 343,15   | 46,250            |
| 15 |   | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 353,15      | 30,205            | 353,15   | 50,495            | 353,15   | 44,375            |
| 16 |   | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 363,15      | 26,477            | 363,15   | 47,170            | 363,15   | 42,823            |
| 17 |   | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 373,15      | 23,569            | 373,15   | 44,635            | 373,15   | 41,727            |
| 18 |   | 2022 | 2          | 64697-40-1  | [C8mim]Cl  | 230,78           | 383,15      | 20,473            | 383,15   | 42,815            | 383,15   | 40,552            |
| 19 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 333,15      | 3,973             | 333,15   | 5,961             | 333,15   | 6,417             |
| 20 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 343,15      | 3,809             | 343,15   | 5,973             | 343,15   | 6,529             |
| 21 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 353,15      | 3,802             | 353,15   | 6,144             | 353,15   | 6,714             |
| 22 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 363,15      | 3,624             | 363,15   | 6,119             | 363,15   | 6,767             |
| 23 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 373,15      | 3,665             | 373,15   | 6,279             | 373,15   | 6,965             |
| 24 |   | 2022 | 2          | 171058-18-7 | [C12mim]Cl | 286,88           | 383,15      | 3,558             | 383,15   | 6,238             | 383,15   | 7,032             |
| 25 | Zambom et al. (2023) The Role of the Anion in Imidazolium-Based Ionic Liquids for Fuel and Terpenes Processing                  | 2023 | 2          | 79917-90-1  | [C4mim]Cl  | 174,67           | 333,15      | 66,22             | 333,15   | 422,72            | 333,15   | 597,90            |
| 26 |   | 2023 | 2          | 79917-90-1  | [C4mim]Cl  | 174,67           | 343,15      | 61,09             | 343,15   | 380,73            | 343,15   | 541,96            |
| 27 |   | 2023 | 2          | 79917-90-1  | [C4mim]Cl  | 174,67           | 353,15      | 56,61             | 353,15   | 344,95            | 353,15   | 494,00            |
| 28 |   | 2023 | 2          | 79917-90-1  | [C4mim]Cl  | 174,67           | 363,15      | 52,69             | 363,15   | 314,23            | 363,15   | 452,59            |
| 29 |   | 2023 | 2          | 79917-90-1  | [C4mim]Cl  | 174,67           | 373,15      | 49,22             | 373,15   | 287,68            | 373,15   | 416,60            |
| 30 | 2023  | 2    | 79917-90-1 | [C4mim]Cl   | 174,67     | 383,15           | 46,15       | 383,15            | 264,59   | 383,15            | 385,14   |                   |

**Figura 16.** Demonstração da folha de cálculo Excel com os dados dos  $\gamma_{13}^{\infty}$  para diferentes sistemas envolvendo LIs à base do catião imidazólio e do anião cloreto.

## 4.2. Estudo preliminar I

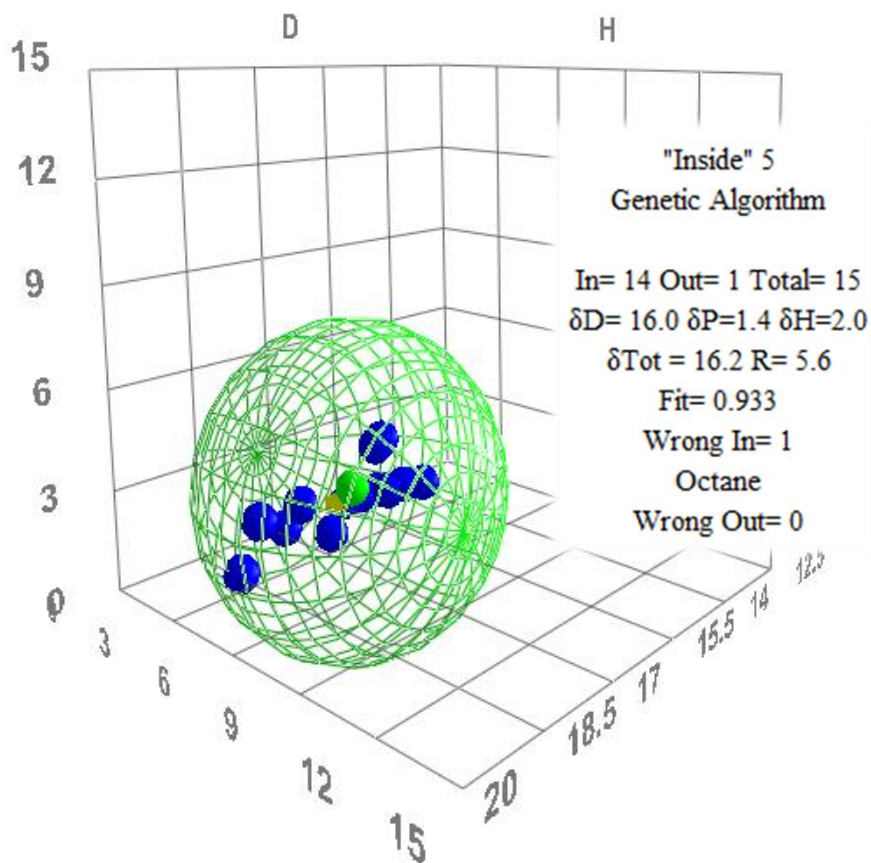
### 4.2.1. Estimativa dos PSH no *HSPiP*

Os cálculos dos PSH foram realizados utilizando o software *HSPiP*. Este software, que também funciona como um pacote de dados e *e-book*, integra ferramentas preditivas dos PSH, com foco na aplicação dos parâmetros de solubilidade em diversos contextos, como polímeros, tintas, química verde e formulações farmacêuticas, entre outras áreas [50].

Na **Figura 17**, são apresentados os resultados obtidos após a inserção dos solutos no software *HSPiP*. A esfera verde representa o limite de solubilidade ideal, ou seja, a região em que um soluto é considerado compatível para dado solvente, como no exemplo do  $[C_8mim]Cl$  a 25 °C. O parâmetro “*Inside*” atua diretamente na definição do raio da esfera de solubilidade ( $R_0$ ), regulando o tamanho da esfera verde e, conseqüentemente, influenciando a forma como o sistema delimita a região de afinidade entre o solvente e os diferentes solutos. Esse parâmetro pode variar entre os valores de 1 a 5, além da opção “*Graded*”. Quanto maior o valor selecionado, maior será o raio  $R_0$  atribuído, permitindo que mais solutos sejam incluídos dentro da esfera de solubilidade.

Essa expansão impacta diretamente o índice *RED* (*Relative Energy Difference*), definido pela razão entre a distância real ( $R_a$ ) e o raio  $R_0$ , conforme demonstrado na equação 5 ( $RED = R_a/R_0$ ). Como o valor de  $R_a$  é fixo para cada par soluto-solvente, o aumento de  $R_0$  resulta na diminuição do *RED*, o que leva a uma maior quantidade de solutos classificados como compatíveis ou “bons” ( $RED < 1$ ). Assim, o ajuste do parâmetro “*Inside*” não altera os valores de  $R_a$ , mas modifica o critério de avaliação da afinidade com base no tamanho da esfera de solubilidade.

A fim de análise preliminar, utilizou-se o valor máximo de raio da esfera de solubilidade (“*Inside*” = 5), com o intuito de observar como variações desse parâmetro e do método de ajuste influenciam os PSH obtidos. O método adotado para essa etapa foi o *Genetic Algorithm*, conforme apresentado na **Figura 17**, por ter apresentado o maior valor de *Fit*, indicando melhor eficiência no ajuste dos parâmetros.



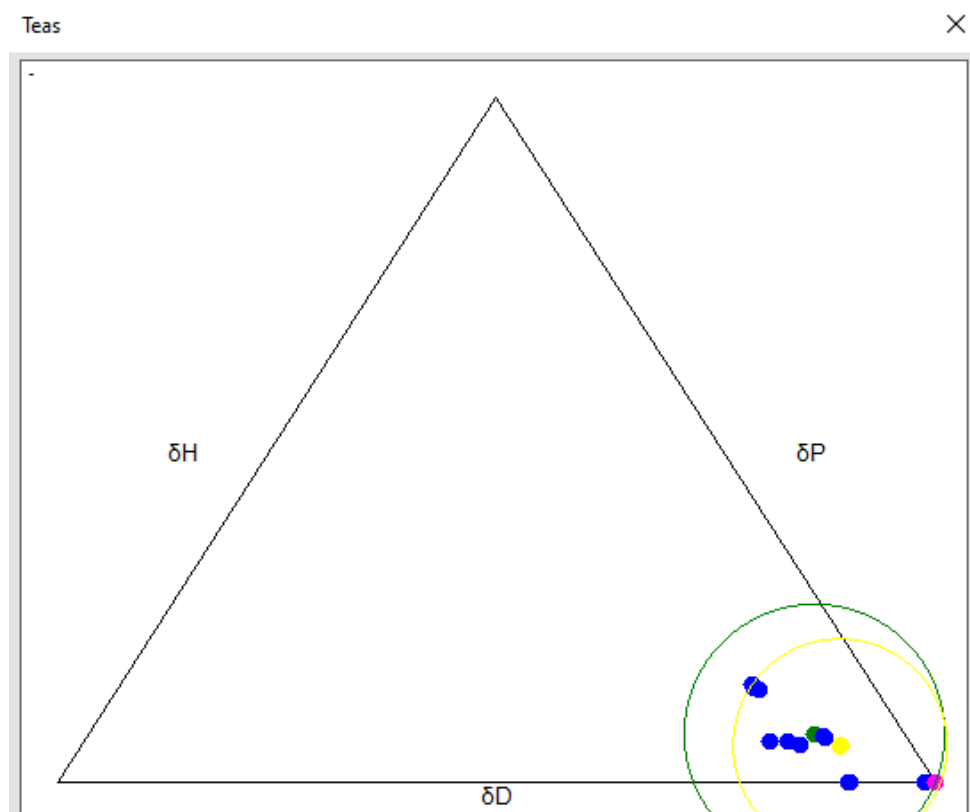
**Figura 17.** Representação 3D da esfera de Hansen com os resultados obtidos – [C<sub>8</sub>mim]Cl 25 °C.

Na **Figura 17**, observa-se que, pelos resultados obtidos, foram avaliados 15 solutos, dos quais 14 solutos estão dentro da esfera e 1 soluto está fora da esfera. Os PSH estimados foram  $\delta_D=16.0$ ;  $\delta_P=1.4$ ; e  $\delta_H=2.0 \text{ MPa}^{0.5}$ , com raio de solubilidade (R ou  $R_0$ ) de 5.6 e ajuste de modelo (*Fit*) de 0.933. Foi identificado um caso de falso positivo (*Wrong In=1*), referente ao soluto n-octano, classificado como compatível pelo modelo, embora experimentalmente não tenha demonstrado afinidade com o LI. Nenhum falso negativo foi observado (*Wrong Out=0*), indicando boa correspondência entre os dados experimentais e a predição do modelo.

Esse falso positivo sugere que o raio de solubilidade adotado ou o valor de “*Inside*” pode estar elevado, abrangendo solutos que, na prática, não apresentam compatibilidade. A investigação sobre o parâmetro “*Inside*” e os métodos de cálculo será desenvolvida com maior profundidade ao longo deste relatório.

### ***Ferramenta Teas (Triangle evaluation of affinity space) no HSPiP***

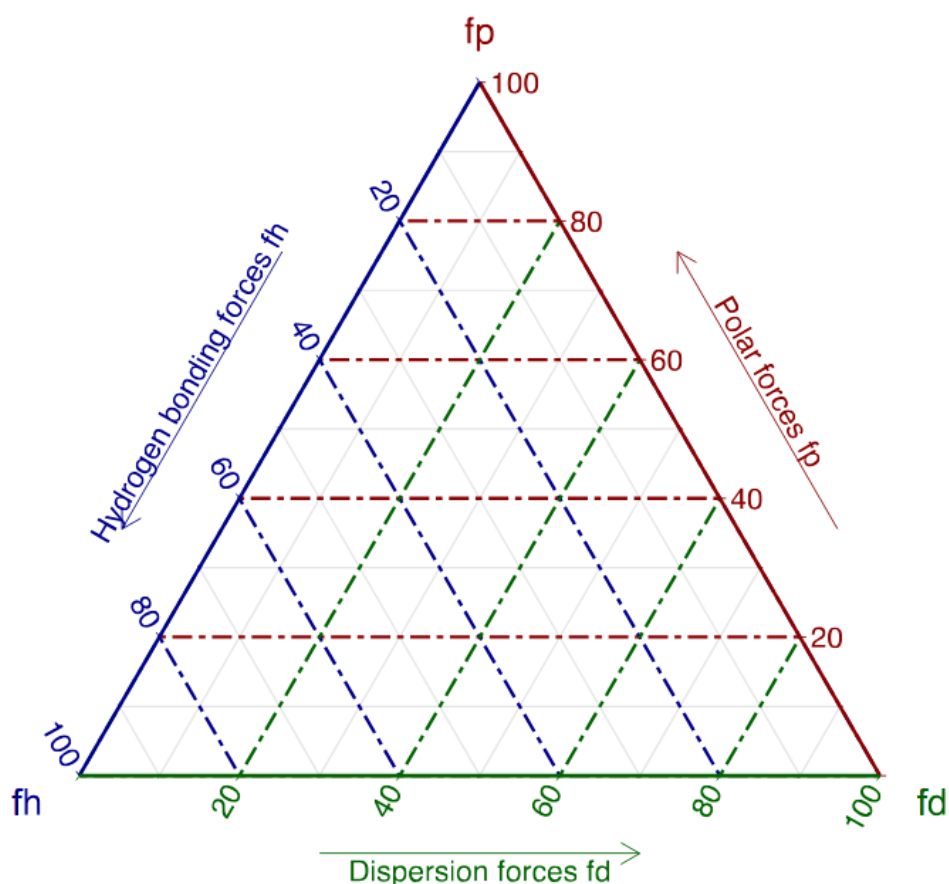
Como complemento visual, a **Figura 18** apresenta o diagrama triangular gerado pela ferramenta *Teas (Triangle evaluation of affinity space)* incorporada ao próprio software *HSPiP*, em homenagem ao inventor Jean Teas. Esse diagrama permite visualizar a distribuição dos pontos com mais clareza do que o espaço tridimensional de Hansen, no qual a identificação individual de cada ponto se torna limitada. Nele, a afinidade dos solutos é expressa com base nas proporções relativas de  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$  [42]. Nota-se que os pontos estão distribuídos ao longo do triângulo, e cada posição reflete o tipo predominante de interação. Observa-se uma maior concentração de pontos no vértice entre o  $\delta_D$  e  $\delta_P$  do triângulo, sugerindo um perfil de afinidade, com predominância de forças de dispersão e polaridade moderada, e com baixa contribuição de ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ).



**Figura 18.** Representação do ponto ocupado por cada soluto no triângulo de *Teas* gerado pela análise realizada para o  $[C_8mim]Cl$  a 25 °C.

Na **Figura 19**, é apresentado o diagrama de *Teas* teórico, utilizando como base interpretativa para a análise de afinidade entre solutos e solventes. Esse diagrama combina três eixos sobrepostos, representando as contribuições relativas das forças de dispersão, polaridade e de

ligações de hidrogénio, com variação de 0 a 100 em cada direção ou eixo [51]. Ao comparar os resultados obtidos para o  $[C_8mim]Cl$  com essa representação teórica, observa-se coerência com os valores médios estimados ( $\delta_D=16.0$ ;  $\delta_P=1.4$ ;  $\delta_H=2.0 \text{ MPa}^{0.5}$ ). A baixa contribuição de  $\delta_P$  e  $\delta_H$ , combina com um valor mais elevado de  $\delta_D$ , reforça a predominância de interações por dispersão no sistema.



**Figura 19.** Esquema do diagrama triangular de solubilidade de *Teas* (retirada da referência [51]).

Seguindo o mesmo procedimento adotado para o  $[C_8mim]Cl$ , foram realizados estudos para os demais LIs:  $[C_4mim]Cl$ ,  $[C_6mim]Cl$  e  $[C_{12}mim]Cl$ .

#### 4.2.2. PSH em função da temperatura

Nesta etapa, os PSH foram estimados em diferentes temperaturas para quatro LIs da série  $[C_nmim]Cl$  ( $n = 4, 6, 8$  e  $12$ ). Para cada LI, foi considerada uma faixa térmica distinta, de acordo com a disponibilidade de dados experimentais. O objetivo da análise foi avaliar a influência da temperatura sobre os parâmetros  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ , investigando seu impacto na solubilidade desses

LIs. Além disso, foram realizados testes com diferentes métodos e valores de “*Inside*”, a fim de identificar as configurações que proporcionassem os melhores ajustes dos parâmetros.

As figuras seguintes, acompanhados dos respectivos dados experimentais, mostram a variação dos PSH com a temperatura para cada LI. Essa representação gráfica permite observar tendências que influenciam diretamente esses parâmetros, oferecendo uma visão mais clara da afinidade entre os LIs e os solutos orgânicos em diferentes condições.

Na **Tabela 3** são apresentados os valores de PSH estimados para [C<sub>4</sub>mim]Cl em cada temperatura, incluindo o valor de *Fit*, o método de cálculo utilizado, o valor configurado para o parâmetro “*Inside*” e o total de dados (*Counter*) experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  utilizados para cada temperatura. Considerando que valores de ajuste próximos de um (*Fit* > 0,9) indicam maior confiabilidade, foram testadas diferentes combinações de método e configuração “*Inside*”, com o objetivo de identificar as configurações que resultassem nos melhores ajustes dos parâmetros.

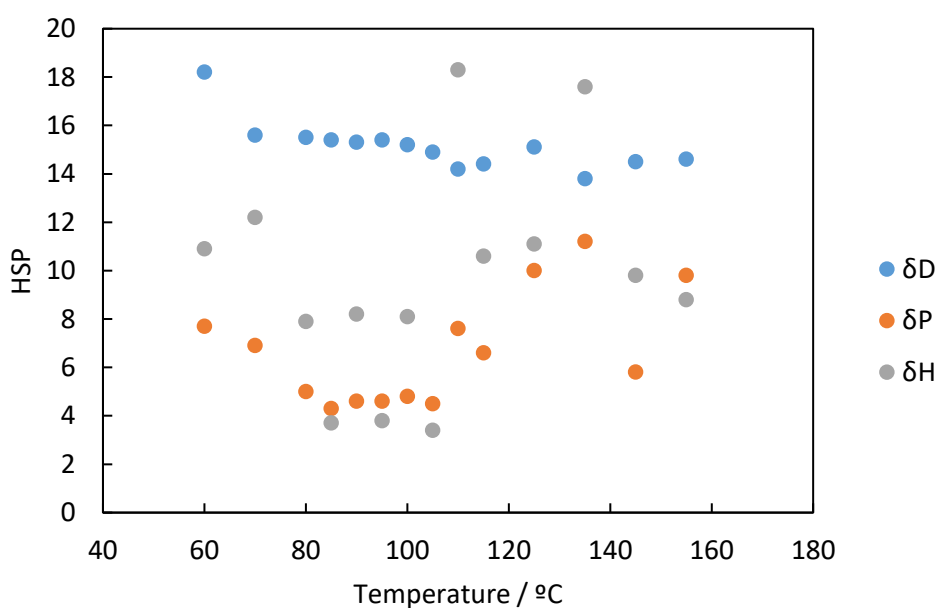
**Tabela 3.** PSH estimados para o [C<sub>4</sub>mim]Cl em diferentes temperaturas.

| IL                     | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | Fit   | T(°C) | Method            | Inside | Counter |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|-------|-------|-------------------|--------|---------|
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 18,2       | 7,7        | 10,9       | 22,6           | 0,970 | 60    | Genetic Algorithm | 4      | 33      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,6       | 6,9        | 12,2       | 19,9           | 0,970 | 70    | Genetic Algorithm | 4      | 33      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,5       | 5,0        | 7,9        | 18,1           | 0,952 | 80    | Genetic Algorithm | 5      | 42      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,4       | 4,3        | 3,7        | 16,4           | 0,979 | 85    | Genetic Algorithm | 5      | 47      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,3       | 4,6        | 8,2        | 18,0           | 0,946 | 90    | Genetic Algorithm | 5      | 37      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,4       | 4,6        | 3,8        | 16,5           | 0,979 | 95    | Genetic Algorithm | 5      | 47      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,2       | 4,8        | 8,1        | 17,9           | 0,946 | 100   | Genetic Algorithm | 5      | 37      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 14,9       | 4,5        | 3,4        | 16,0           | 0,979 | 105   | Genetic Algorithm | 5      | 47      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 14,2       | 7,6        | 18,3       | 24,4           | 0,998 | 110   | Classic Hansen    | 5      | 42      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 14,4       | 6,6        | 10,6       | 19,1           | 1,000 | 115   | Classic Hansen    | 5      | 55      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 15,1       | 10,0       | 11,1       | 21,2           | 0,957 | 125   | Genetic Algorithm | 4      | 23      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 13,8       | 11,2       | 17,6       | 25,0           | 1,000 | 135   | Classic Hansen    | 5      | 23      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 14,5       | 5,8        | 9,8        | 18,4           | 0,913 | 145   | Genetic Algorithm | 5      | 23      |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 14,6       | 9,8        | 8,8        | 19,7           | 0,913 | 155   | Genetic Algorithm | 4      | 23      |

Entre 80 °C e 105 °C, os valores de  $\delta_H$  do líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Cl apresentaram um alternância entre valores relativamente baixos (entre 3,4 e 8,2), refletindo uma moderada capacidade de formar ligações de hidrogênio com os solutos analisados. No entanto, observa-se um aumento abrupto de  $\delta_H$  para 18,3 a 110 °C e para 17,6 a 135 °C, conforme apresentado na **Tabela 3**, em contraste com os valores anteriores. Esse comportamento pode estar relacionado à mudança no método de estimativa adotado, de *Genetic Algorithm (GA)* para *Classic Hansen*, cujos funcionamentos aparentam ser distintos.

Além disso, a presença de compostos polares, como água e álcoois, pode exercer influência significativa sobre os valores dos PSH. Há indícios de que os comportamentos semelhantes possam ocorrer em outros LIs, independentemente do tipo específico de LI utilizado. Ressalta-se, que essas observações são preliminares, e a análise aprofundada dessa influência será conduzida com base em resultados mais consistentes e refinados nas etapas posteriores desta pesquisa.

Observa-se na **Figura 20** uma considerável dispersão dos dados e a ausência de linearidade em função da temperatura. Essa variação pode ser atribuída à utilização de diferentes métodos de ajuste (*Genetic Algorithm* e *Classic Hansen*), às configurações adotadas para o parâmetro “*Inside*” e à variação na quantidade de dados experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  disponíveis para cada temperatura. Esses fatores afetam diretamente a consistência dos valores estimados de  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ .



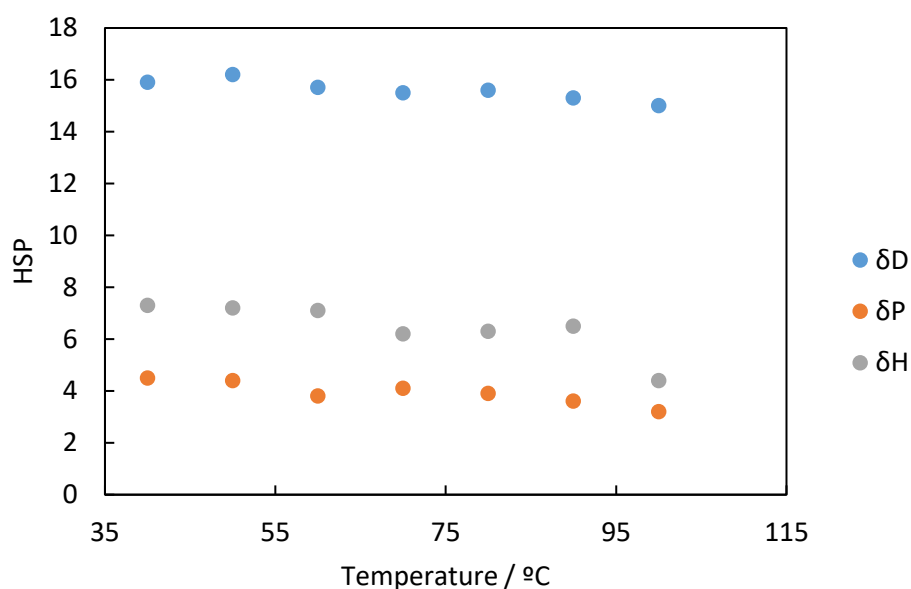
**Figura 20.** Distribuição dos PSH em função da temperatura para o [C<sub>4</sub>mim]Cl.

Na **Tabela 4** apresentam-se os resultados obtidos para o [C<sub>6</sub>mim]Cl. Observa-se que os parâmetros estimados se mantiveram relativamente consistentes ao longo das diferentes temperaturas analisadas. O método de estimativa e o valor de “*Inside*” permaneceram constantes o que contribuiu para esse estabilidade. Apesar disso, nota-se uma ligeira redução no valor de  $\delta_H$  a 100 °C ( $\delta_H = 4,4 \text{ MPa}^{0.5}$ ), possivelmente devido à menor presença de solutos polares no conjunto utilizado para este estimativa.

**Tabela 4.** PSH de Hansen estimados para o [C<sub>6</sub>mim]Cl a diferentes temperaturas

| IL                     | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | Fit   | T(°C) | Method            | Inside | Counter |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|-------|-------|-------------------|--------|---------|
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,9       | 4,5        | 7,3        | 18,0           | 0,970 | 40    | Genetic Algorithm | 5      | 33      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 16,2       | 4,4        | 7,2        | 18,2           | 0,970 | 50    | Genetic Algorithm | 5      | 33      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,7       | 3,8        | 7,1        | 17,7           | 0,970 | 60    | Genetic Algorithm | 5      | 33      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,5       | 4,1        | 6,2        | 17,2           | 0,976 | 70    | Genetic Algorithm | 5      | 41      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,6       | 3,9        | 6,3        | 17,3           | 0,976 | 80    | Genetic Algorithm | 5      | 41      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,3       | 3,6        | 6,5        | 17,0           | 0,976 | 90    | Genetic Algorithm | 5      | 41      |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 15,0       | 3,2        | 4,4        | 16,0           | 0,938 | 100   | Genetic Algorithm | 5      | 16      |

Com base nos resultados apresentados na **Figura 21**, observa-se uma tendência praticamente constante nos valores dos parâmetros  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$  em função da temperatura.

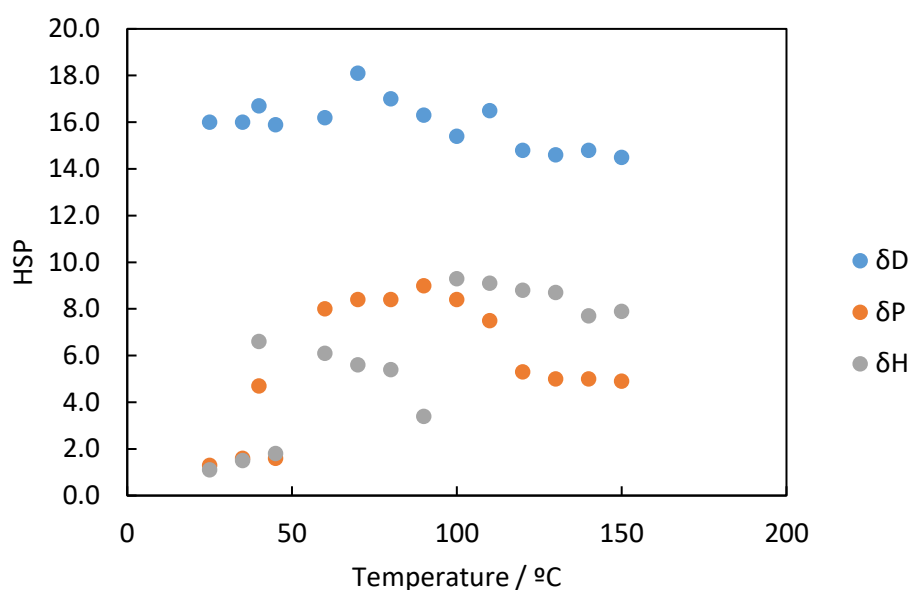


**Figura 21.** Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) em função da temperatura para o [C<sub>6</sub>mim]Cl.

Para o [C<sub>8</sub>mim]Cl (**Tabela 5** e **Figura 22**), os resultados mostram uma maior variabilidade nos parâmetros estimados, especialmente em  $\delta_P$  e  $\delta_H$ . Essa dispersão pode ser atribuída à menor quantidade de dados disponíveis em algumas temperaturas, como por exemplo o uso de apenas 15 solutos orgânicos, o que compromete a consistência dos resultados. Observa-se que, entre 60°C e 150 °C, os valores de  $\delta_H$  apresentaram oscilações significativas.

**Tabela 5.** PSH estimados para o [C<sub>8</sub>mim]Cl em diferentes temperaturas.

| IL                     | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | Fit   | T(°C) | Method            | Inside | Counter |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|-------|-------|-------------------|--------|---------|
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,0       | 1,3        | 1,1        | 16,1           | 0,933 | 25    | Genetic Algorithm | 5      | 15      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,0       | 1,6        | 1,5        | 16,2           | 0,933 | 35    | Genetic Algorithm | 5      | 15      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,7       | 4,7        | 6,6        | 18,5           | 0,968 | 40    | Genetic Algorithm | 5      | 31      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 15,9       | 1,6        | 1,8        | 16,0           | 0,933 | 45    | Genetic Algorithm | 5      | 15      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,2       | 8,0        | 6,1        | 19,1           | 0,955 | 60    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 18,1       | 8,4        | 5,6        | 20,7           | 0,955 | 70    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 17,0       | 8,4        | 5,4        | 19,7           | 0,955 | 80    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,3       | 9,0        | 3,4        | 19,0           | 0,955 | 90    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 15,4       | 8,4        | 9,3        | 19,8           | 0,975 | 100   | Genetic Algorithm | 5      | 40      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 16,5       | 7,5        | 9,1        | 20,3           | 0,974 | 110   | Genetic Algorithm | 5      | 39      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 14,8       | 5,3        | 8,8        | 18,0           | 0,944 | 120   | Genetic Algorithm | 5      | 18      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 14,6       | 5,0        | 8,7        | 17,8           | 0,944 | 130   | Genetic Algorithm | 5      | 18      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 14,8       | 5,0        | 7,7        | 17,5           | 0,957 | 140   | Genetic Algorithm | 5      | 23      |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 14,5       | 4,9        | 7,9        | 17,2           | 0,957 | 150   | Genetic Algorithm | 5      | 23      |



**Figura 22.** Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) em função da temperatura para o [C<sub>8</sub>mim]Cl.

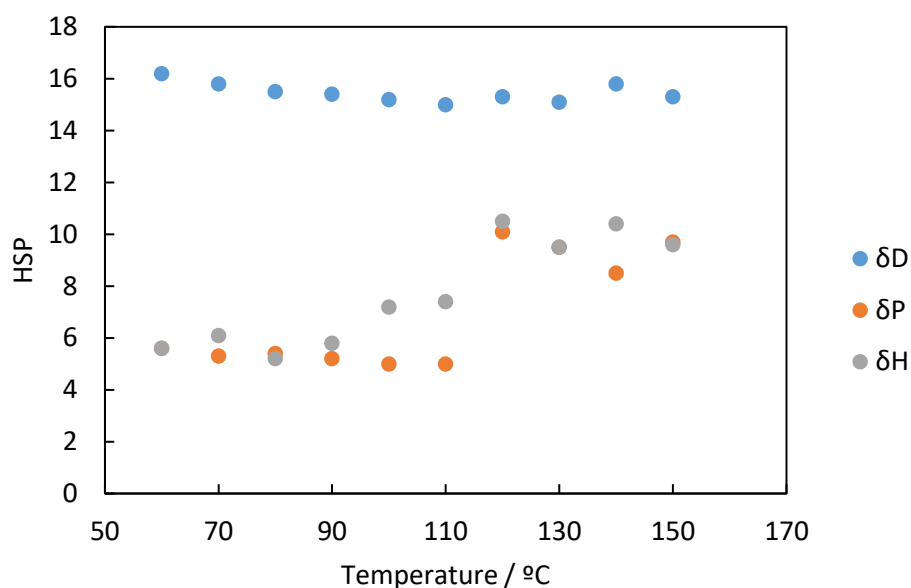
Para o [C<sub>12</sub>mim]Cl (**Tabela 6**), os cálculos foram realizados utilizando o método *Genetic Algorithm*, com o parâmetro “*Inside*” constante em todos os casos. Observa-se uma irregularidade nos valores de  $\delta_P$  e  $\delta_H$ , entre 120 °C e 150 °C, que pode estar associada a uma variedade no conjunto de solutos utilizados nessa faixa de temperatura, possivelmente devido

à redução na quantidade ou diversidade dos dados experimentais. Essa variação pode impactar a precisão da estimativa dos PSH.

**Tabela 6.** PSH estimados para o [C<sub>12</sub>mim]Cl em diferentes temperaturas.

| IL                      | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | Fit   | T(°C) | Method            | Inside | Counter |
|-------------------------|------------|------------|------------|----------------|-------|-------|-------------------|--------|---------|
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 16,2       | 5,6        | 5,6        | 18,1           | 0,909 | 60    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,8       | 5,3        | 6,1        | 17,8           | 0,909 | 70    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,5       | 5,4        | 5,2        | 17,2           | 0,909 | 80    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,4       | 5,2        | 5,8        | 17,3           | 0,909 | 90    | Genetic Algorithm | 5      | 22      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,2       | 5,0        | 7,2        | 17,5           | 0,950 | 100   | Genetic Algorithm | 5      | 40      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,0       | 5,0        | 7,4        | 17,5           | 0,921 | 110   | Genetic Algorithm | 5      | 38      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,3       | 10,1       | 10,5       | 21,1           | 0,944 | 120   | Genetic Algorithm | 5      | 18      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,1       | 9,5        | 9,5        | 20,2           | 0,944 | 130   | Genetic Algorithm | 5      | 18      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,8       | 8,5        | 10,4       | 20,7           | 0,958 | 140   | Genetic Algorithm | 5      | 24      |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 15,3       | 9,7        | 9,6        | 20,5           | 0,958 | 150   | Genetic Algorithm | 5      | 24      |

A **Figura 23** ilustra claramente a variabilidade observada nos valores de  $\delta_P$  e  $\delta_H$ , que se distanciaram significativamente dos demais.



**Figura 23.** Distribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) em função da temperatura para o [C<sub>12</sub>mim]Cl.

Após a análise dos parâmetros estimados para os quatro LIs, observa-se que o método de algoritmo genético (AG), apresentou melhor desempenho, especialmente devido à ausência de padronização no número de solutos utilizados (*Counter*), que variou entre as temperaturas. Por

se tratar de um método estocástico, os AGs operam com base em probabilidades, o que torna mais adequados para problemas com estruturas instáveis ou pouco definidas.

Os resultados apresentados indicam variações consideráveis entre os métodos aplicados, o que reforça a importância de manter um padrão consistente de ajuste ao longo da análise. No início deste estudo exploratório, os PSH foram estimados por meio de inspeção visual, como ponto de partida para compreender o comportamento dos LIs. No entanto, à medida que os dados experimentais eram analisados, foi possível perceber que o maior desafio não estava apenas na leve variação dos resultados gerados a cada execução do método, mas principalmente na ausência de um padrão consistente nos dados dos solutos ao longo das diferentes temperaturas.

Essa inconsistência dificultou a definição de parâmetros confiáveis para cada LI. Assim, o foco da pesquisa foi gradualmente redirecionado: mais do que obter valores exatos, buscou-se identificar padrões de solubilidade entre diferentes famílias de solutos orgânicos, ao mesmo tempo em que se determinavam os PSH de cada LI. Em vez de se concentrar nos dados individuais de cada soluto, priorizou-se compreender as tendências coletivas.

Diante disso, o estudo evoluiu passo a passo, com o desenvolvimento de abordagens mais robustas, visando maior precisão e reprodutividade. Esse processo contínuo de refinamento metodológico reflete o caráter exploratório e inovador da pesquisa.

### **4.3. Estudo preliminar II**

#### **4.3.1. Tratamento de dados e padronização dos dados de $\gamma_{13}^{\infty}$**

Devido à variabilidade dos dados e à ausência de valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  em determinadas temperaturas, bem como da necessidade de maior precisão nos resultados, foi necessário realizar a interpolação desses valores por meio de ajustes lineares para cada soluto. Os valores que foram interpolados e suas respectivas identificações, destacados em amarelo, estão apresentados no **Apêndice A**. Ressalta-se que, para principalmente os compostos das famílias da água e dos álcoois, não foi necessário realizar tal estimativa, uma vez que seus  $\gamma_{13}^{\infty}$  são inferiores a 1, sendo diretamente classificados na escala 1. Os ajustes basearam-se na equação 8, que expressa a relação linear entre  $\ln(\gamma_{13}^{\infty})$  e o inverso da temperatura, segundo a metodologia de Domańska et al. (2016) [52]:

$$\ln(\gamma_{13}^{\infty}) = \frac{a}{T} + b \quad (8)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes obtidas por ajuste dos resultados experimentais. A **Tabela 7** apresenta os dados experimentais utilizados no ajuste linear da acetonitrila (soluto orgânico escolhido como exemplo) para o líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Cl.

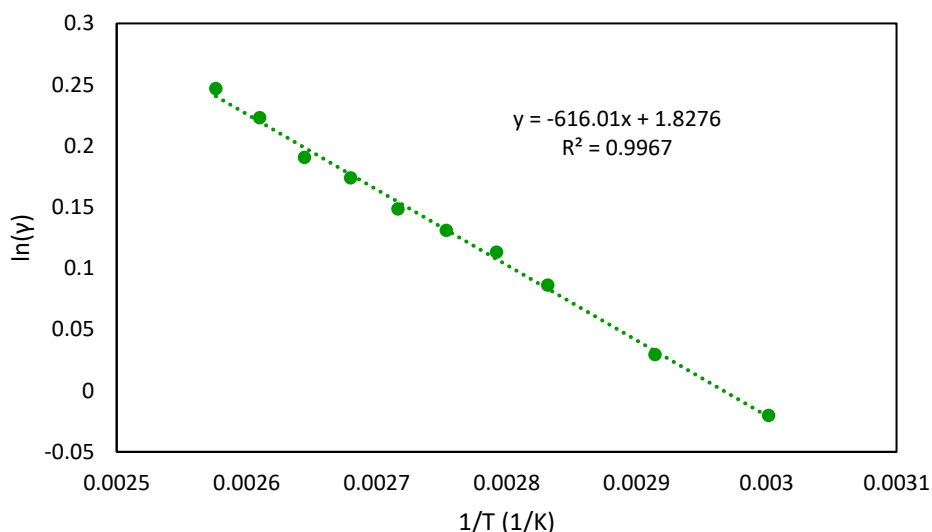
**Tabela 7.** Dados de  $\gamma_{13}^{\infty}$  da acetonitrila em diferentes temperaturas em [C<sub>4</sub>mim]Cl.

| $T(^{\circ}\text{C})$ | $T(\text{K})$ | $\gamma_{13}^{\infty}$ | $1/T$  | $\ln(\gamma)$ |
|-----------------------|---------------|------------------------|--------|---------------|
| 60                    | 333           | 0,98                   | 0,0030 | -0,0202       |
| 70                    | 343           | 1,03                   | 0,0029 | 0,0296        |
| 80                    | 353           | 1,09                   | 0,0028 | 0,0862        |
| 85                    | 358           | 1,12                   | 0,0028 | 0,1133        |
| 90                    | 363           | 1,14                   | 0,0028 | 0,1310        |
| 95                    | 368           | 1,16                   | 0,0027 | 0,1484        |
| 100                   | 373           | 1,19                   | 0,0027 | 0,1740        |
| 105                   | 378           | 1,21                   | 0,0026 | 0,1906        |
| 110                   | 383           | 1,25                   | 0,0026 | 0,2231        |
| 115                   | 388           | 1,28                   | 0,0026 | 0,2469        |

Conforme apresentado na **Figura 24**, equação linear ajustada para a relação entre o coeficiente de atividade a diluição infinita e o inverso da temperatura ( $1/T$ ) foi obtida como:

$$\ln(\gamma_{13}^{\infty}) = -616,01 \left[ \frac{1}{T(\text{K})} \right] + 1,8276 \quad (9)$$

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9967, indicando um bom ajuste.



**Figura 24.** Ajuste dos coeficientes de atividade da acetonitrila em função da temperatura em [C<sub>4</sub>mim]Cl.

Os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para as demais temperaturas foram calculados substituindo-se os respectivos valores de  $1/T$  na equação ajustada, resultando nos valores apresentados na **Tabela 8**.

**Tabela 8.** Valores interpolados de  $\gamma_{13}^{\infty}$  da acetonitrila para [C<sub>4</sub>mim]Cl.

| $T$ (°C) | $T$ (K) | $\gamma_{13}^{\infty}$ |
|----------|---------|------------------------|
| 125      | 398     | 1,32                   |
| 135      | 408     | 1,37                   |
| 145      | 418     | 1,43                   |
| 155      | 428     | 1,48                   |

O ajuste linear foi realizado individualmente para os restantes solutos orgânicos, permitindo a estimativa dos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para cada sistema. O mesmo procedimento foi adotado para os LIs [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl, conforme apresentado no **Apêndice A**.

No **Apêndice A**, são indicadas as referências dos artigos dos quais os dados experimentais foram extraídos, incluindo tanto o artigo principal quanto as fontes específicas utilizadas para cada LI estudado.

Em alguns casos, os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  apresentaram variações acentuadas entre pontos experimentais consecutivos dentro da faixa de temperatura analisada, destoando da tendência observada na maioria dos demais dados. Foram removidos 61 pontos experimentais no total, sendo 2 pontos nos dados de [C<sub>4</sub>mim]Cl, 54 pontos nos dados de [C<sub>8</sub>mim]Cl e 5 pontos nos dados de [C<sub>12</sub>mim]Cl, com o objetivo de preservar a consistência da avaliação, ou quando apropriado.

Com base no conjunto de dados compilado, que reúne dados de  $\gamma_{13}^{\infty}$  da literatura e do grupo de pesquisa do IPB, os sistemas avaliados continham um total de 1.437 pontos experimentais: [C<sub>4</sub>mim]Cl (530 pontos), [C<sub>6</sub>mim]Cl (332 pontos), [C<sub>8</sub>mim]Cl (325 pontos) e [C<sub>12</sub>mim]Cl (250 pontos). Dessa forma, os pontos removidos representam menos de 5% do total, não comprometendo a representatividade dos resultados. Considerando que os dados utilizados são provenientes de diferentes fontes da literatura, além de dados medidos pelo grupo de pesquisa do IPB, essas divergências podem estar associadas a variações metodológicas ou a incertezas experimentais. Esses aspectos foram considerados na interpretação dos valores experimentais analisados e nas etapas seguintes da análise.

Após o preenchimento dos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , de modo a assegurar uma base de dados completa e consistente, os dados foram organizados, separando-os por solutos e temperaturas equivalentes. Essa etapa, apresentada no **Apêndice B**, foi essencial para garantir a coerência da análise comparativa entre os quatro LIs.

Para facilitar a visualização de quais solutos pertencem a cada família, foram agrupados e destacados com cores de preenchimento distintas, conforme o exemplo da **Tabela 9** para [C<sub>4</sub>mim]Cl. Essa classificação por cores reflete as diferenças de polaridade e demais características estruturais entre as famílias, permitindo identificar padrões de afinidade mais facilmente.

**Tabela 9.** Classificação dos solutos por famílias com identificação por cores – [C<sub>4</sub>mim]Cl.

| <b>Família</b>                  | <b>Soluto</b>             |
|---------------------------------|---------------------------|
| <b>Água e álcool</b>            | <b>Água</b>               |
|                                 | <b>Metanol</b>            |
|                                 | <b>Etanol</b>             |
|                                 | <b>1-Propanol</b>         |
|                                 | <b>2-Propanol</b>         |
|                                 | <b>2-Metil-1-propanol</b> |
|                                 | <b>1-Butanol</b>          |
|                                 | <b>2-Butanol</b>          |
| <b>Nitrila</b>                  | <b>Acetonitrila</b>       |
| <b>Cetona</b>                   | <b>Acetona</b>            |
| <b>Éster</b>                    | <b>Acetato de metila</b>  |
|                                 | <b>Acetato de etila</b>   |
| <b>Éter</b>                     | <b>1,4-Dioxano</b>        |
|                                 | <b>Tetrahidrofurano</b>   |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b> | <b>Tolueno</b>            |
|                                 | <b>Etilbenzeno</b>        |
|                                 | <b>p-Xileno</b>           |
| <b>Cicloalcano</b>              | <b>Cicloexano</b>         |
|                                 | <b>Metilcicloexano</b>    |
| <b>Alcano</b>                   | <b>n-Octano</b>           |
|                                 | <b>n-Nonano</b>           |
|                                 | <b>n-Decano</b>           |

Além disso, nas tabelas apresentadas no **Apêndice B**, observa-se que há algumas fileiras de valores demarcadas com limites exteriores e com números em vermelho, indicando que foi necessário avaliar com cuidado antes de aplicar médias ponderadas. Nos casos, como para acetona, tolueno, etilbenzeno e ciclohexano, havia dois conjuntos de valores de coeficientes de atividade, provenientes de diferentes fontes (literatura e dados experimentais do grupo de pesquisa do IPB), por vezes não totalmente coincidentes. Como já indicado, as diferenças podem ser atribuídas a variações metodológicas, instrumentais ou à pureza dos compostos utilizadas. Para esses casos, a seleção do conjunto de valores mais adequado levou em consideração a comparação com os dados obtidos para outros LIs analisados. Quando os dois

conjuntos apresentaram valores semelhantes, optou-se por manter os dados originais da literatura, sem aplicação de ajustes lineares, preservando a fidelidade aos dados de referência. Os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para os líquidos iônicos  $[C_8mim]Cl$  e  $[C_{12}mim]Cl$ , também foram organizados e estão apresentados no **Apêndice C**, com o objetivo de viabilizar a comparação. A utilização conjunta desses dois LIs permitiu abranger uma faixa de temperatura mais ampla e inclui uma maior variedade de solutos orgânicos, favorecendo uma avaliação comparativa mais abrangente dos resultados obtidos.

#### 4.3.2. Método de intervalo interquartil (IIQ) e o método de percentil

Com os dados organizados, foi realizada a segunda classificação ordinal dos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , com base em métodos estatísticos, como o intervalo interquartil (IIQ) e o percentil. Essas abordagens possibilitaram uma classificação mais criteriosa e fundamentada em comparação ao método empírico adotado na primeira estimativa, que teve caráter preliminar.

É importante destacar que, no primeiro método, os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  inferiores ou iguais a 1 não foram incluídos na escala 1, o que representou uma limitação significativa. Embora o embasamento teórico apresentados na seção inicial deste relatório indicassem que os valores de  $\gamma_{13}^{\infty} \leq 1$  correspondem a sistemas com comportamento ideal ou termodinamicamente favorável, indicando alta afinidade entre soluto e solvente, esse critério não foi inicialmente incorporado à primeira classificação empírica adotada, por um equívoco de atenção metodológica.

Tal limitação foi corrigida na segunda etapa da análise, com a adoção de métodos estatísticos mais robustos (intervalo interquartil e percentil), os quais permitiram alinhar a classificação dos dados aos princípios termodinâmicos previamente estabelecidos, resultando em uma análise mais precisa e representativa.

Antes da classificação e aplicação do procedimento estatístico sistemático com o auxílio de planilhas no Excel, os dados foram previamente organizados em ordem crescente, a fim de facilitar a análise e a aplicação dos critérios de classificação, na escala de 0 a 5.

### ***Método de intervalo interquartil (IIQ)***

Para identificar os *outliers* e estruturar os intervalos de classificação, aplicou-se o método de intervalo interquartil. Os quartis são valores que dividem um conjunto de dados em quatro partes iguais, sendo calculados no Excel com a fórmula:

$$= \text{QUARTILE}(\text{matriz}; \text{quart})$$

onde, *matriz* representa o intervalo de dados e *quart* pode assumir os seguintes valores:

- 0 → valor mínimo;
- 1 → primeiro quartil ( $Q_1$ )
- 2 → mediana
- 3 → terceiro quartil ( $Q_3$ )
- 4 → valor máximo

O IIQ foi calculado como diferença entre o terceiro quartil ( $Q_3$ ) e o primeiro ( $Q_1$ ):

$$IIQ = Q_3 - Q_1 \quad (10)$$

Com isso, determinou-se o limite superior para definição de *outliers*:

$$\text{Limite superior} = Q_3 + 1.5 * IIQ \quad (11)$$

Logo, os valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , considerados *outliers*, atribuídos à escala 0, foram identificados com base na equação:

$$\gamma_{13}^{\infty} > Q_3 + 1.5 * IIQ \quad (12)$$

Esse limite foi utilizado como referência para separar valores extremos e contribuir na distribuição adequada dos dados dentro da escala de 0 a 5.

O método IIQ adotado garantiu os seguintes critérios de classificação:

- **Valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  menores ou iguais a 1:** classificados na escala 1 (boa afinidade);
- **Valores discrepantes (*outliers*):** acima de  $Q_3 + 1.5*(Q_3-Q_1)$  classificados na escala 0 (insolubilidade);
- **Valores maiores que 1 e até o limite do *outlier*:** distribuídos proporcionalmente nas escalas de 2 a 5, representando gradações intermediárias de afinidade.

A título de exemplo, para o [C<sub>4</sub>mim]Cl, na temperatura de 80 °C, baseado no IIQ, os seguintes valores foram obtidos:

- $Q_1 = 4,98$
- $Q_2 = 11,00$

- $Q_3 = 79,56$
- $IIQ = 74,58$
- Limite superior ( $Q_3 + 1,5 \cdot IIQ$ ) = 191,43

Assim, os valores acima de 191,43 foram classificados na **escala 0**. Os demais intervalos foram definidos proporcionalmente para representar os diferentes níveis de afinidade, conforme segue:

- **Escala 2:** valores até 4,09
- **Escala 3:** valores entre 4,10 e 7,38
- **Escala 4:** valores entre 7,39 e 13,23
- **Escala 5:** valores acima de 13,23

### ***Método percentil***

Com forma complementar de análise, foi aplicado o método percentil, que permite uma segmentação mais refinada dos dados. Utilizou-se a função do Excel:

$$= \text{PERCENTILE}(\text{matriz}; k)$$

onde *matriz* representa o intervalo de dados e *k* corresponde ao percentual desejado (expresso em decimal). Neste estudo, foram utilizados os percentis de 25%, 50%, 75% e 90%, correspondendo às faixas de transição entre as escalas intermediárias.

O método percentil adotado garantiu os seguintes critérios de classificação:

- **Valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  menores ou iguais a 1:** classificados na escala 1 (boa afinidade);
- **Valores maiores que 1 e abaixo do percentil 90%:** distribuídos nas escalas 2 (25%), 3 (50%), 4 (75%) e 5 (90%), representando gradações intermediárias de afinidade;
- **Valores acima do percentil 90%:** classificado na escala 0 (insolubilidade).

A título de exemplo, para o  $[C_4mim]Cl$ , na gama de temperaturas de 80 °C, os intervalos definidos com base nos percentis resultaram na seguinte classificação:

- **Escala 2:** valores entre 1 e 4,98 (percentil 25%)
- **Escala 3:** valores entre 4,99 e 11,00 (percentil 50%)
- **Escala 4:** valores entre 11,01 e 79,56 (percentil 75%)
- **Escala 5:** valores entre 79,57 e 449,29 (percentil 90%)
- **Escala 0:** valores acima de 449,29

A **Figura 25** ilustra visualmente o procedimento adotado no Excel para a aplicação do método percentil e apresenta os valores numéricos utilizados na definição de cada faixa da escala.

| [C4mim]Cl           |        |                              |                                |
|---------------------|--------|------------------------------|--------------------------------|
| T (K)               | 353,15 |                              |                                |
| T (°C)              | 80     |                              |                                |
| Solute              | Gamma  | QUARTILE<br>Estimate (0 - 5) | PERCENTILE<br>Estimate (0 - 5) |
| water               | 0,04   | 1                            | 1                              |
| Methanol            | 0,11   | 1                            | 1                              |
| Ethanol             | 0,22   | 1                            | 1                              |
| 1-Propanol          | 0,28   | 1                            | 1                              |
| 2-Propanol          | 0,37   | 1                            | 1                              |
| 2-Methyl-1-propanol | 0,37   | 1                            | 1                              |
| 1-Butanol           | 0,39   | 1                            | 1                              |
| 2-Butanol           | 0,50   | 1                            | 1                              |
| Acetonitrile        | 1,09   | 2                            | 2                              |
| Acetone             | 3,01   | 2                            | 2                              |
| 1,4-Dioxane         | 3,42   | 2                            | 2                              |
| Methyl acetate      | 4,76   | 3                            | 2                              |
| Tetrahydrofuran     | 5,65   | 3                            | 3                              |
| Toluene             | 7,38   | 3                            | 3                              |
| Ethyl acetate       | 8,99   | 4                            | 3                              |
| ethyl benzene       | 13,00  | 4                            | 4                              |
| p-Xylene            | 13,45  | 5                            | 4                              |
| Cyclohexane         | 56,61  | 5                            | 4                              |
| methyl cyclohexane  | 87,21  | 5                            | 5                              |
| n-Octane            | 344,95 | 0                            | 5                              |
| n-Nonane            | 494,00 | 0                            | 0                              |
| n-Decane            | 727,31 | 0                            | 0                              |

| 1°TEST                             |          |  |
|------------------------------------|----------|--|
| To estimate values on the 0 scale: |          |  |
|                                    | Quartile |  |
| Q1                                 | 4,9825   |  |
| Q2                                 | 10,995   |  |
| Q3                                 | 79,56    |  |
| Values greater than                | 191,43   |  |
| Scale                              | 0        |  |
| To estimate the remaining range:   |          |  |
| Scale                              | Quartile |  |
| 2                                  | 4,09     |  |
| 3                                  | 7,38     |  |
| 4                                  | 13,23    |  |
| 5                                  | 13,23    |  |

| 2°TEST |            |     |
|--------|------------|-----|
| Scale  | Percentile |     |
| 2      | 4,98       | 25% |
| 3      | 11,00      | 50% |
| 4      | 79,56      | 75% |
| 5      | 449,29     | 90% |
| 0      | 449,29     |     |

**Figura 25.** Métodos de intervalo interquartil e percentil aplicados nos dados do [C4mim]Cl a 80 °C.

Apesar da utilidade do método IIQ, sua aplicação prática relevou uma limitação importante, identificada no sistema [C12mim]Cl a 80 °C, conforme apresentado na **Figura 26**. O cálculo do limite superior ( $Q_3 + 1,5 \cdot IIQ$ ) resultou em 7,79, o que implicaria que valores acima desse limite deveriam ser classificados na escala 0. No entanto, o valor máximo de  $\gamma_{13}^{\infty}$  disponível para esse sistema é 7,49, o que inviabiliza a classificação de qualquer soluto nessa escala. Isso configura um problema, pois é obrigatório que ao menos um soluto esteja classificado como escala 0, para permitir a execução dos cálculos no software *HSPiP*.

|     |                           | [C12mim]Cl          |        |                  |                  |                                    |          |
|-----|---------------------------|---------------------|--------|------------------|------------------|------------------------------------|----------|
| 387 |                           |                     |        |                  |                  |                                    |          |
| 388 |                           | T (K)               | 353.15 |                  |                  |                                    |          |
| 389 |                           | T (°C)              | 80     |                  |                  |                                    |          |
| 390 |                           |                     |        | PERCENTILE       | QUARTILE         |                                    |          |
| 391 |                           | Solute              | Gamma  | Estimate (0 - 5) | Estimate (0 - 5) | <b>1°TEST</b>                      |          |
| 392 |                           | water               | 0.065  | 1                | 1                | To estimate values on the 0 scale: |          |
| 393 |                           | Methanol            | 0.065  | 1                | 1                |                                    | Quartile |
| 394 |                           | Ethanol             | 0.065  | 1                | 1                |                                    | Q1 1.86  |
| 395 |                           | 1-Propanol          | 0.065  | 1                | 1                |                                    | Q2 2.62  |
| 396 | Here I repeated the       | 2-Propanol          | 0.065  | 1                | 1                |                                    | Q3 4.24  |
| 397 | values 0.065 for the rest | 2-Methyl-1-propanol | 0.065  | 1                | 1                | Values greater than                | 7.79     |
| 398 | to be able to put all the | 1-Butanol           | 0.065  | 1                | 1                | Scale                              | 0        |
| 399 | values in ascending order | 2-Butanol           | 0.065  | 1                | 1                | To estimate the remaining range:   |          |
| 400 |                           | 2-Methyl-2-propanol | 0.065  | 1                | 1                | Scale                              | Quartile |
| 401 |                           | (-)-Isopulegol      | 0.065  | 1                | 1                | 2                                  | ?        |
| 402 |                           | L(-)-menthol        | 0.065  | 1                | 1                | 3                                  | ?        |
| 403 |                           | Linalool            | 0.065  | 1                | 1                | 4                                  | ?        |
| 404 |                           | thiophene           | 0.857  | 1                | 1                | 5                                  | ?        |
| 405 |                           | Pyridine            | 1.039  | 2                |                  |                                    |          |
| 406 |                           | Acetonitrile        | 1.151  | 2                |                  |                                    |          |
| 407 |                           | Benzene             | 1.261  | 2                |                  |                                    |          |
| 408 |                           | Toluene             | 1.556  | 2                |                  |                                    |          |
| 409 |                           | Tetrahydrofuran     | 1.625  | 2                |                  |                                    |          |
| 410 |                           | 1,4-Dioxane         | 1.644  | 2                |                  |                                    |          |
| 411 |                           | ethyl benzene       | 1.936  | 3                |                  |                                    |          |
| 412 |                           | Acetone             | 1.941  | 3                |                  |                                    |          |
| 413 |                           | p-Xylene            | 1.988  | 3                |                  |                                    |          |
| 414 |                           | a-pinene oxide      | 2.266  | 3                |                  |                                    |          |
| 415 |                           | Methyl acetate      | 2.397  | 3                |                  |                                    |          |
| 416 |                           | Vinyl acetate       | 2.397  | 3                |                  |                                    |          |
| 417 |                           | Ethyl acetate       | 2.851  | 4                |                  |                                    |          |
| 418 |                           | menthone            | 3.467  | 4                |                  |                                    |          |
| 419 |                           | Cyclohexane         | 3.802  | 4                |                  |                                    |          |
| 420 |                           | methyl cyclohexane  | 4.028  | 4                |                  |                                    |          |
| 421 |                           | b-pinene            | 4.076  | 4                |                  |                                    |          |
| 422 |                           | fenchone            | 4.154  | 4                |                  |                                    |          |
| 423 |                           | Diethyl ether       | 4.481  | 5                |                  |                                    |          |
| 424 |                           | Eucalyptol          | 4.518  | 5                |                  |                                    |          |
| 425 |                           | a-pinene            | 4.669  | 5                |                  |                                    |          |
| 426 |                           | n-Octane            | 6.144  | 0                |                  |                                    |          |
| 427 |                           | n-Nonane            | 6.714  | 0                |                  |                                    |          |
| 428 |                           | n-Decane            | 7.490  | 0                |                  |                                    |          |

| <b>2°TEST</b> |            |     |
|---------------|------------|-----|
| Scale         | Percentile |     |
| 2             | 1.86       | 25% |
| 3             | 2.62       | 50% |
| 4             | 4.24       | 75% |
| 5             | 5.70       | 90% |
| 0             | 5.70       |     |

**Figura 26.** Método IIQ aplicado ao [C<sub>12</sub>mim]Cl a 80 °C: limitação pela ausência de escala 0.

Com base nas análises realizadas, embora o método IIQ seja útil para a identificação de *outliers*, sua aplicação apresentou limitações em alguns sistemas, tornando inviável a atribuição de valores à escala 0. Por outro lado, o método percentil mostrou-se mais eficiente e aplicável, permitindo a classificação completa dos dados sem comprometer a lógica da escala. Por esse motivo, foi adotado como abordagem principal neste estudo. Essa análise comparativa foi fundamental para embasar a escolha do método percentil, que demonstrou maior sensibilidade para capturar graduações na afinidade entre os solutos e os LIs.

#### 4.3.3. Estimativas dos PSH com nova classificação

Após a etapa de classificação dos valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$ , procedeu-se ao segundo cálculo dos PSH. Diferentemente do primeiro cálculo, nesta fase optou-se pela aplicação do método percentil para a definição da escala de afinidade, conforme descrito anteriormente. Embora o método dos quartis tenha, na generalidade, fornecido escalas semelhantes aos percentis, por vezes não permitia identificar valores na escala 0, por não surgirem quaisquer *outliers*.

Além disso, foram exploradas diferentes combinações entre os métodos de classificação dos dados, incluindo testes com uma abordagem binária (escala 0 e 1), na qual apenas se distinguia entre solventes com e sem afinidade. Essa etapa comparativa teve com objetivo avaliar se uma escala mais simplificada seria suficiente ou se a utilização de uma escala mais detalhada, de 0 a 5, traria benefícios em termos de representatividade e refinamento dos resultados.

### *Processo Iterativo (N = Iterações)*

Para a realização da análise de sensibilidade, foi utilizado como exemplo o líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Cl à temperatura de 60 °C. Primeiramente, os solutos foram classificados com na escala de 0 a 5, estabelecida com base nos percentis, apresentado na **Figura 27**. Observa-se que, dentro dessa nova escala, os solutos mais polares, como água, metanol e etanol, foram consistentemente classificados na faixa de maior afinidade (escala 1), enquanto os solutos apolares, como n-decano e n-nonano, são incluídos na escalas mais baixa (escala 0), conforme esperado.

|    |  | [C <sub>4</sub> mim]Cl |        |  |                  |
|----|--|------------------------|--------|--|------------------|
| 8  |  |                        |        |  |                  |
| 9  |  | T (K)                  | 333,15 |  |                  |
| 10 |  | T (°C)                 | 60     |  |                  |
| 11 |  |                        |        |  | PERCENTILE       |
| 12 |  | Solute                 | Gamma  |  | Estimate (0 - 5) |
| 13 |  | water                  | 0,03   |  | 1                |
| 14 |  | Methanol               | 0,09   |  | 1                |
| 15 |  | Ethanol                | 0,18   |  | 1                |
| 16 |  | 1-Propanol             | 0,23   |  | 1                |
| 17 |  | 2-Propanol             | 0,30   |  | 1                |
| 18 |  | 2-Methyl-1-propanol    | 0,30   |  | 1                |
| 19 |  | 1-Butanol              | 0,32   |  | 1                |
| 20 |  | 2-Butanol              | 0,41   |  | 1                |
| 21 |  | Acetonitrile           | 0,98   |  | 1                |
| 22 |  | Acetone                | 2,85   |  | 2                |
| 23 |  | 1,4-Dioxane            | 3,22   |  | 2                |
| 24 |  | Methyl acetate         | 4,56   |  | 2                |
| 25 |  | Tetrahydrofuran        | 5,62   |  | 2                |
| 26 |  | Toluene                | 7,23   |  | 3                |
| 27 |  | Ethyl acetate          | 8,88   |  | 3                |
| 28 |  | ethyl benzene          | 12,55  |  | 3                |
| 29 |  | p-Xylene               | 12,95  |  | 4                |
| 30 |  | Cyclohexane            | 66,22  |  | 4                |
| 31 |  | methyl cyclohexane     | 101,50 |  | 4                |
| 32 |  | n-Octane               | 422,72 |  | 5                |
| 33 |  | n-Nonane               | 597,90 |  | 0                |
| 34 |  | n-Decane               | 875,50 |  | 0                |

**Figura 27.** Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

Após a definição da escala e dos critérios de classificação, realizou-se à comparação entre os dois métodos disponíveis no HSPiP: *Genetic Algorithm (GA)* e *Classic Hansen*. Cada

combinação foi testada com o mesmo valor de “*Inside*” fixado (neste caso, 5), e os parâmetros de solubilidade ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ ) foram calculados por meio de simulações iterativas, utilizando  $N = 10$ , ou seja, com dez execuções aleatórias sucessivas de cálculos em busca do melhor ajuste. Esse procedimento se fez necessário, uma vez que os resultados no HSPiP podem variar a cada execução, especialmente quando há múltiplas soluções.

Conforme descrito no *e-book* disponibilizado com o software [42], o clássico tem sido utilizado com sucesso por mais de quatro décadas, realizando uma busca sistemática em todo o espaço de parâmetros HSP. Esse método considera os erros de classificação dos solutos, tanto os “*good-out*” quanto os “*bad-in*”, ponderando-os conforme o grau de inadequação do soluto, o que contribui para um ajuste coerente com as observações experimentais. No entanto, um resultado experimental muito discrepante pode influenciar de forma desproporcional o resultado final do ajuste, comprometendo sua representatividade.

Para atenuar esta possibilidade, o software disponibiliza o uso do algoritmo genético, que adota uma abordagem evolutiva para encontrar os melhores ajustes. Segundo o *e-book*, essa estratégia simula “genes” que representam diferentes soluções, sendo os mais adequados selecionados e aprimorados ao longo de sucessivas iterações. O objetivo é identificar o conjunto de solutos menos discrepantes dentro do menor raio de afinidade possível. Embora, na maioria dos casos, ambas as abordagens conduzam a resultados semelhantes, o método clássico tende a ser computacionalmente mais eficiente, enquanto o algoritmo AG pode ser vantajoso em situações com dados ruidosos ou menos consistentes.

Além disso, conforme destacado na seção de *Frequently Asked Questions* do site oficial do *Hansen Solubility Parameters*, quando os dados experimentais são de boa qualidade e os solutos testados cobrem adequadamente o espaço de Hansen, os dois métodos tendem a produzir resultados praticamente idênticos. Em alguns casos, a abordagem clássica pode oferecer uma interpretação mais adequada; em outros, o ajuste por algoritmo genético pode ser preferível. Assim, o HSPiP não fornece apenas uma solução automática, mas oferece recursos para que o utilizador possa analisar os dados com base em seu conhecimento químico e decidir conscientemente qual ajuste é mais representativo. Avaliar criticamente os solutos fora da curva e refletir sobre qual método fornece um resultado mais condizente com a realidade do sistema estudado é parte essencial da interpretação [53].

A **Tabela 10** apresenta os solutos selecionados no HSPiP, obtidos a partir do método AG, considerando o valor de “*Inside*” igual a 5, utilizando o mesmo exemplo da **Figura 27**.

**Tabela 10.** Solutos selecionados no software *HSPiP* – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.**Legenda:** RED com \* indicam solutos classificados como *Wrong In* ou *Wrong Out* pelo *HSPiP*.

| No, | Solute                   | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | Score | RED    | MVol  | CAS       | SMILES          |
|-----|--------------------------|------------|------------|------------|-------|--------|-------|-----------|-----------------|
| 696 | Water                    | 15         | 15,8       | 40         | 1     | 2,507* | 18    | 7732-18-5 | [H]O[H]         |
| 456 | Methanol                 | 14,2       | 12,1       | 21,1       | 1     | 0,994  | 40,6  | 67-56-1   | OC([H])([H])[H] |
| 325 | Ethanol                  | 15,3       | 8,7        | 18,3       | 1     | 0,659  | 58,6  | 64-17-5   | CCO             |
| 569 | 1-Propanol               | 15,5       | 6,7        | 16,4       | 1     | 0,482  | 75,1  | 71-23-8   | CCCO            |
| 570 | 2-Propanol               | 15,3       | 6          | 15,5       | 1     | 0,415  | 76,9  | 67-63-0   | OC(C)C          |
| 431 | Isobutyl Alcohol         | 14,6       | 5,6        | 15         | 1     | 0,41   | 92,9  | 78-83-1   | CC(C)CO         |
| 92  | 1-Butanol                | 15,5       | 5,6        | 14,9       | 1     | 0,371  | 92    | 71-36-3   | CCCCO           |
| 93  | 2-Butanol                | 15,3       | 5,6        | 13,7       | 1     | 0,281  | 92    | 78-92-2   | CC(O)CC         |
| 10  | Acetonitrile             | 14,8       | 17,8       | 5,8        | 1     | 0,986  | 52,9  | 75-05-8   | CC#N            |
| 7   | Acetone                  | 15         | 10,3       | 6,6        | 2     | 0,439  | 73,8  | 67-64-1   | CC(C)=O         |
| 306 | 1,4-Dioxane              | 17         | 1,8        | 8,5        | 2     | 0,483  | 85,7  | 123-91-1  | C1COCCO1        |
| 464 | Methyl Acetate           | 15         | 7,1        | 7,2        | 2     | 0,281  | 79,8  | 79-20-9   | CC(OC)=O        |
| 617 | Tetrahydrofuran<br>(THF) | 16,3       | 5,6        | 7,6        | 2     | 0,273  | 81,9  | 109-99-9  | C1CCOC1         |
| 637 | Toluene                  | 17,4       | 1,4        | 1,9        | 3     | 0,865  | 106,6 | 108-88-3  | CC1=CC=CC=C1    |
| 328 | Ethyl Acetate            | 15,3       | 5,2        | 6,8        | 3     | 0,321  | 98,6  | 141-78-6  | CC(OCC)=O       |
| 333 | Ethyl Benzene            | 17,3       | 0,6        | 1,3        | 3     | 0,931  | 122,8 | 100-41-4  | CCC1=CC=CC=C1   |
| 697 | p-Xylene                 | 17,3       | 1          | 2,9        | 4     | 0,813  | 121,1 | 106-42-3  | CC1=CC=C(C)C=C1 |
| 181 | Cyclohexane              | 16,3       | 0          | 0,2        | 4     | 0,996  | 108,9 | 110-82-7  | C1CCCCC1        |
| 477 | Methyl Cyclohexane       | 15,5       | 0          | 0,9        | 4     | 0,942  | 128,2 | 108-87-2  | CC1CCCCC1       |
| 540 | Octane                   | 15         | 0          | 0          | 5     | 1,007* | 163,4 | 111-65-9  | CCCCCCCC        |
| 537 | Nonane                   | 15,2       | 0          | 0          | 0     | 1,005  | 179,6 | 111-84-2  | CCCCCCCCC       |
| 196 | Decane                   | 15,2       | 0          | 0          | 0     | 1,005  | 195,9 | 124-18-5  | CCCCCCCCCC      |

A **Figura 28** e **29** apresentam os resultados das iterações com os parâmetros obtidos para o [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C. Percebe-se que, ao comparar os parâmetros obtidos por cada método, há uma grande variação, principalmente nos valores de  $\delta_H$ , que diferem em cerca de 8 unidades. Isso indica que o ajuste não é satisfatório. Ainda que os parâmetros de solubilidade de Hansen obtidos pelo método clássico apresentaram variações discretas ao longo das iterações, a variação foi de 0,3 unidades para cada um dos parâmetros obtidos na **Figura 29**.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In   | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out         |                   |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|------|-----|-------|-------|----------|-------------------|-------------------|
| Method used "Inside" | 1  | 15.6       | 6.7        | 10.4       | 19.9         | 12.4 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
| Genetic Algorithm    | 5  | 2          | 16.0       | 6.7        | 10.6         | 20.3 | 12.4 | 20  | 2     | 22    | 0.909    | 0                 | 2 (Water, Octane) |
|                      | 3  | 15.7       | 6.7        | 10.5       | 20.1         | 12.4 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 4  | 15.7       | 6.6        | 10.5       | 20.0         | 12.3 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 5  | 15.6       | 6.5        | 10.5       | 19.9         | 12.4 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 6  | 15.7       | 6.8        | 10.5       | 20.0         | 12.4 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 7  | 15.7       | 6.8        | 10.7       | 20.2         | 12.6 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 8  | 15.8       | 6.6        | 10.5       | 20.1         | 12.4 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 9  | 16.0       | 6.6        | 10.6       | 20.3         | 12.6 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |
|                      | 10 | 16.6       | 6.9        | 10.9       | 21.1         | 13.1 | 20   | 2   | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Octane) |                   |

Figura 28. Parâmetros obtidos para o  $[C_4mim]Cl$  a  $60\text{ }^\circ C$  com o método de algoritmo genético.

Apesar do bom desempenho do modelo proposto (com  $Fit = 0,909$ , 20 acertos em 22 solutos), dois solutos foram identificados como *Wrong Out* na Figura 28: água e octano. A água, por apresentar valores de polaridade e de interações específicas bastante elevados ( $\delta_p = 15,8\text{ MPa}^{0.5}$  e  $\delta_H = 40\text{ MPa}^{0.5}$ ), principalmente no valor de  $\delta_H$ , esperava-se mesmo que estivesse fora da esfera de solubilidade, o que é coerente com o valor  $RED = 2,507^*$ , conforme apresentado na Tabela 10.

No entanto, o caso do octano é mais delicado. Ele foi previamente classificado na escala 5 (afinidade esperada com o líquido iônico), mas o valor de  $RED = 1,007^*$ , levemente superior ao limite da esfera ( $RED = 1$ ), fez com que o software o posicionasse como *Wrong Out*. Esse resultado contrasta com o comportamento de nonano e decano, solutos estruturalmente muito semelhantes, que apresentaram valores de  $RED$  de 1,005, mas foram corretamente classificados na escala 0. Essa discrepância sugere uma limitação do modelo na região limítrofe da esfera, especialmente para solutos com  $REDs$  muito próximos de 1. Assim, do ponto de vista químico e estrutural, seria mais coerente que o octano também fosse alocado na escala 0, como os demais alcanos da série, refletindo sua baixa afinidade real com o líquido iônico.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In   | Out | Total | Fit   | Wrong In           | Wrong Out                      | Core                    |                         |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|------|-----|-------|-------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Method used "Inside" | 1  | 14.9       | 7.4        | 18.4       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 2 (Nonane, Decane) | 1 (Water)                      | $\pm[0.95, 2.25, 0.90]$ |                         |
| Classic Hansen       | 5  | 2          | 14.9       | 7.4        | 18.4         | 24.8 | 19.9 | 20  | 2     | 22    | 0.747              | 2 (Nonane, Decane)             | 1 (Water)               | $\pm[0.95, 2.20, 0.90]$ |
|                      | 3  | 15.1       | 7.2        | 18.6       | 25.0         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 0                  | 3 (Water, Cyclohexane, Octane) | $\pm[0.95, 2.25, 0.90]$ |                         |
|                      | 4  | 14.9       | 7.4        | 18.4       | 24.8         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 2 (Nonane, Decane) | 1 (Water)                      | $\pm[0.95, 2.20, 0.85]$ |                         |
|                      | 5  | 15.0       | 7.4        | 18.4       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 2 (Nonane, Decane) | 1 (Water)                      | $\pm[0.95, 2.25, 0.90]$ |                         |
|                      | 6  | 15.0       | 7.3        | 18.5       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 0                  | 2 (Water, Octane)              | $\pm[0.95, 2.25, 0.90]$ |                         |
|                      | 7  | 14.9       | 7.3        | 18.6       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 0                  | 3 (Water, Cyclohexane, Octane) | $\pm[0.95, 2.25, 0.85]$ |                         |
|                      | 8  | 14.9       | 7.1        | 18.7       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 0                  | 3 (Water, Cyclohexane, Octane) | $\pm[0.95, 2.30, 0.90]$ |                         |
|                      | 9  | 14.8       | 7.4        | 18.4       | 24.8         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 2 (Nonane, Decane) | 1 (Water)                      | $\pm[0.95, 2.25, 0.90]$ |                         |
|                      | 10 | 14.9       | 7.3        | 18.6       | 24.9         | 19.9 | 20   | 2   | 22    | 0.747 | 0                  | 3 (Water, Cyclohexane, Octane) | $\pm[0.95, 2.25, 0.85]$ |                         |

Figura 29. Parâmetros obtidos para o  $[C_4mim]Cl$  a  $60\text{ }^\circ C$  com o método clássico de Hansen.

Após explorar os dois métodos, foi realizada uma análise comparativa dos valores de “*Inside*”, conforme apresentado nas **Figuras 30 a 36**. Vale destacar que, no método clássico de Hansen, há um parâmetro diferencial denominado **Core**, que se refere ao raio da esfera de solubilidade (chamado de raio da esfera,  $R_0$ ) em torno do ponto central dos parâmetros de Hansen ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ ). Esses valores “ $\pm$ ” indicam os desvios ou tolerâncias individuais para cada parâmetro.

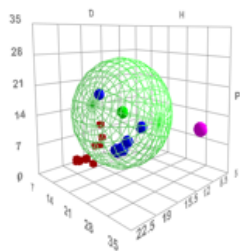
Por exemplo, o valor “**Core =  $\pm$ [1,30; 2,15; 0,35]**” indica que:

- O parâmetro  $\delta_D$  (interações dispersivas) apresenta uma variação de  $\pm 1,30 \text{ MPa}^{0.5}$  em torno do valor central obtido;
- O parâmetro  $\delta_P$  (interações polares) varia  $\pm 2,15 \text{ MPa}^{0.5}$  em torno de seu valor central;
- O parâmetro  $\delta_H$  (interações por ligações de hidrogênio) possui uma variação de  $\pm 0,35 \text{ MPa}^{0.5}$ .

Essas variações definem uma região de tolerância ao redor do centroide no espaço dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Em vez de uma esfera de raio uniforme, essa configuração seria um elipsoide de afinidade, que reflete a flexibilidade diferencial de cada tipo de interação na definição da compatibilidade soluto-solvente.

Conforme na seção de *Optimal Fitting* do site oficial dos *Hansen Solubility Parameters*, os responsáveis pelo *HSPiP* mencionam que, embora nas primeiras versões do *HSPiP* tenham permitido ajustes elipsoidais, essa funcionalidade foi removida. O motivo principal foi que os elipsoides confundiam os usuários, não ofereciam benefícios claros e comprometiam o cálculo da métrica de distância, essencial para as análises de solubilidade. Atualmente, o *HSPiP* utiliza o ajuste por esfera mínima, que preserva a métrica de distância no espaço dos parâmetros de Hansen e apresenta resultados comparáveis aos obtidos com geometrias complexas [54].

| Fixed parameter      | N  | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out |
|----------------------|----|------------|------------|------------|----------------|------|----|-----|-------|-------|----------|-----------|
| Method used "Inside" | 1  | 15.8       | 15.5       | 17.6       | 28.3           | 12.3 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
| Genetic Algorithm    | 1  | 14.7       | 16.0       | 16.9       | 27.5           | 11.4 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 2  | 14.9       | 15.6       | 18.2       | 28.3           | 12.7 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 3  | 14.5       | 16.4       | 17.2       | 27.8           | 12.2 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 4  | 15.9       | 16.2       | 17.2       | 28.5           | 12.2 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 5  | 15.1       | 15.8       | 15.9       | 27.0           | 10.5 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 6  | 15.3       | 16.4       | 18.0       | 28.7           | 12.6 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 7  | 14.8       | 15.8       | 18.4       | 28.5           | 12.8 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 8  | 15.5       | 15.6       | 18.0       | 28.5           | 12.5 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 9  | 15.3       | 15.4       | 17.6       | 27.9           | 12.1 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 10 | 15.3       | 15.4       | 17.6       | 27.9           | 12.1 | 9  | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |



**Figura 30.** Resultados com algoritmo genético e “*Inside*” 1 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

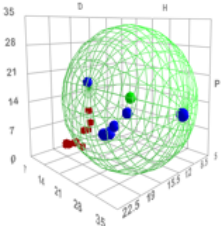
| Fixed parameter   | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out | Core                    |
|---|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|----------|-----------|-------------------------|
| Method used "Inside"  | 1  | 14.5       | 16.2       | 22.9       | 31.6         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.35]$ |
| Classic Hansen  | 2  | 15.1       | 16.8       | 22.9       | 32.2         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.20, 0.30]$ |
|  | 3  | 14.5       | 16.9       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.30]$ |
|   | 4  | 14.5       | 16.4       | 22.9       | 31.7         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.20, 0.35]$ |
|   | 5  | 14.7       | 16.4       | 22.8       | 31.7         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.30]$ |
|   | 6  | 14.7       | 16.2       | 22.9       | 31.7         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.30]$ |
|   | 7  | 15.1       | 16.9       | 22.9       | 32.2         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.20, 0.35]$ |
|   | 8  | 14.6       | 15.9       | 22.8       | 31.5         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.35]$ |
|   | 9  | 14.5       | 17.0       | 23.0       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.15, 0.35]$ |
|   | 10 | 15.0       | 16.8       | 22.9       | 32.1         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | $\pm[1.30, 2.20, 0.35]$ |

Figura 31. Resultados com clássico de Hansen e "Inside" 1 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

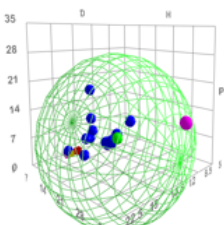
| Fixed parameter  | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In     | Wrong Out                         | Core                    |
|--|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|--------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Method used "Inside"   | 1  | 16.1       | 8.6        | 20.3       | 27.3         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 2 (Water, Ethyl Benzene)          | $\pm[1.20, 2.40, 1.30]$ |
| Classic Hansen   | 2  | 16.1       | 8.4        | 20.4       | 27.3         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.35, 1.30]$ |
|  | 3  | 16.1       | 8.4        | 20.4       | 27.3         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.35, 1.30]$ |
|  | 4  | 16.3       | 8.6        | 20.4       | 27.5         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.40, 1.30]$ |
|  | 5  | 16.3       | 8.6        | 20.4       | 27.5         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.40, 1.25]$ |
|  | 6  | 16.3       | 8.6        | 20.4       | 27.5         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.40, 1.30]$ |
|  | 7  | 16.1       | 8.4        | 20.4       | 27.3         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.35, 1.30]$ |
|  | 8  | 16.1       | 8.6        | 20.4       | 27.4         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.40, 1.30]$ |
|  | 9  | 16.3       | 8.6        | 20.4       | 27.5         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.35, 1.30]$ |
|  | 10 | 16.3       | 8.6        | 20.4       | 27.5         | 19.9 | 16 | 6   | 22    | 0.773 | 1 (p-Xylene) | 3 (Water, Toluene, Ethyl Benzene) | $\pm[1.20, 2.40, 1.25]$ |

Figura 32. Resultados com clássico de Hansen e "Inside" 3 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

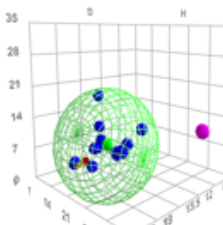
| Fixed parameter   | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In     | Wrong Out |
|---|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|--------------|-----------|
| Method used "Inside"  | 1  | 16.0       | 7.1        | 11.6       | 21.0         | 12.7 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
| Genetic Algorithm   | 2  | 15.9       | 7.4        | 12.0       | 21.2         | 13.2 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|  | 3  | 15.7       | 6.8        | 11.9       | 21.9         | 12.7 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 4  | 15.8       | 7.3        | 11.5       | 20.8         | 12.6 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 5  | 15.8       | 7.9        | 11.9       | 21.3         | 13.3 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 6  | 15.9       | 7.6        | 12.0       | 21.3         | 13.1 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 7  | 15.8       | 7.4        | 11.6       | 20.9         | 12.8 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 8  | 15.9       | 7.9        | 11.6       | 21.1         | 13.0 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 9  | 16.0       | 6.9        | 12.0       | 21.1         | 12.9 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |
|   | 10 | 15.8       | 7.6        | 11.6       | 21.0         | 12.9 | 16 | 6   | 22    | 0.909 | 1 (p-Xylene) | 1 (Water) |

Figura 33. Resultados com algoritmo genético e "Inside" 3 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

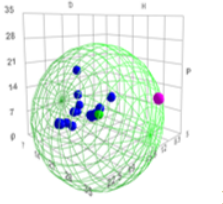
| Fixed parameter   | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out              | Core                    |
|---|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|----------|------------------------|-------------------------|
| Method used "Inside"  | 1  | 15.6       | 7.3        | 18.6       | 25.4         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 1 (Water)              | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
| Classic Hansen  | 2  | 15.8       | 7.6        | 19.2       | 26.0         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|  | 3  | 15.6       | 7.5        | 19.0       | 25.7         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.40, 1.20]$ |
|   | 4  | 15.8       | 7.5        | 18.9       | 25.7         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|   | 5  | 15.8       | 7.3        | 18.6       | 25.5         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 1 (Water)              | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|   | 6  | 15.6       | 7.4        | 18.8       | 25.5         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|   | 7  | 15.8       | 7.6        | 19.1       | 25.9         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.40, 1.20]$ |
|   | 8  | 15.8       | 7.5        | 18.9       | 25.8         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|   | 9  | 15.6       | 7.5        | 18.9       | 25.6         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.35, 1.20]$ |
|   | 10 | 15.8       | 7.3        | 18.7       | 25.5         | 19.9 | 19 | 3   | 22    | 0.754 | 0        | 2 (Water, Cyclohexane) | $\pm[1.20, 2.40, 1.20]$ |

Figura 34. Resultados com clássico de Hansen e "Inside" 4 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|----------|-----------|
| Method used "Inside" | 1  | 15.8       | 6.6        | 10.7       | 20.2         | 12.5 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
| Genetic Algorithm    | 4  | 15.9       | 6.9        | 10.4       | 20.2         | 12.4 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 3  | 16.7       | 7.3        | 10.8       | 21.2         | 13.2 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 4  | 15.9       | 6.8        | 10.6       | 20.3         | 12.5 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 5  | 15.8       | 6.8        | 10.7       | 20.2         | 12.6 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 6  | 15.7       | 7.2        | 10.3       | 20.1         | 12.5 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 7  | 15.8       | 6.6        | 11.0       | 20.3         | 12.7 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 8  | 15.9       | 6.9        | 10.8       | 20.4         | 12.7 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 9  | 16.1       | 7.2        | 10.5       | 20.5         | 12.6 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |
|                      | 10 | 16.1       | 7.0        | 10.5       | 20.4         | 12.4 | 19 | 3   | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water) |

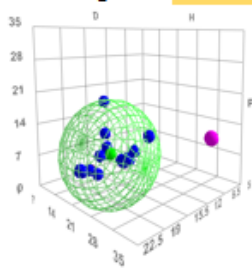


Figura 35. Resultados com algoritmo genético e “Inside” 4 – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out | Core                |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|----|-----|-------|-------|----------|-----------|---------------------|
| Method used "Inside" | 1  | 15.0       | 16.7       | 22.8       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.35, 0.30] |
| Classic Hansen       | 2  | 15.1       | 17.1       | 23.0       | 32.4         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.35] |
|                      | 3  | 14.7       | 16.9       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.30] |
|                      | 4  | 15.0       | 17.2       | 22.9       | 32.3         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.35] |
|                      | 5  | 15.0       | 16.8       | 22.9       | 32.1         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.35] |
|                      | 6  | 14.7       | 16.8       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.30] |
|                      | 7  | 14.8       | 16.7       | 23.0       | 32.0         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.35, 0.35] |
|                      | 8  | 14.4       | 16.9       | 22.9       | 31.9         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.35, 0.35] |
|                      | 9  | 14.8       | 16.1       | 22.9       | 31.7         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.30] |
|                      | 10 | 14.8       | 18.1       | 23.0       | 32.8         | 17.2 | 9  | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.30, 0.35] |

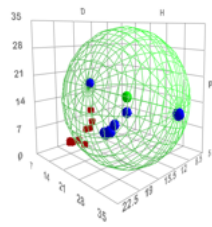
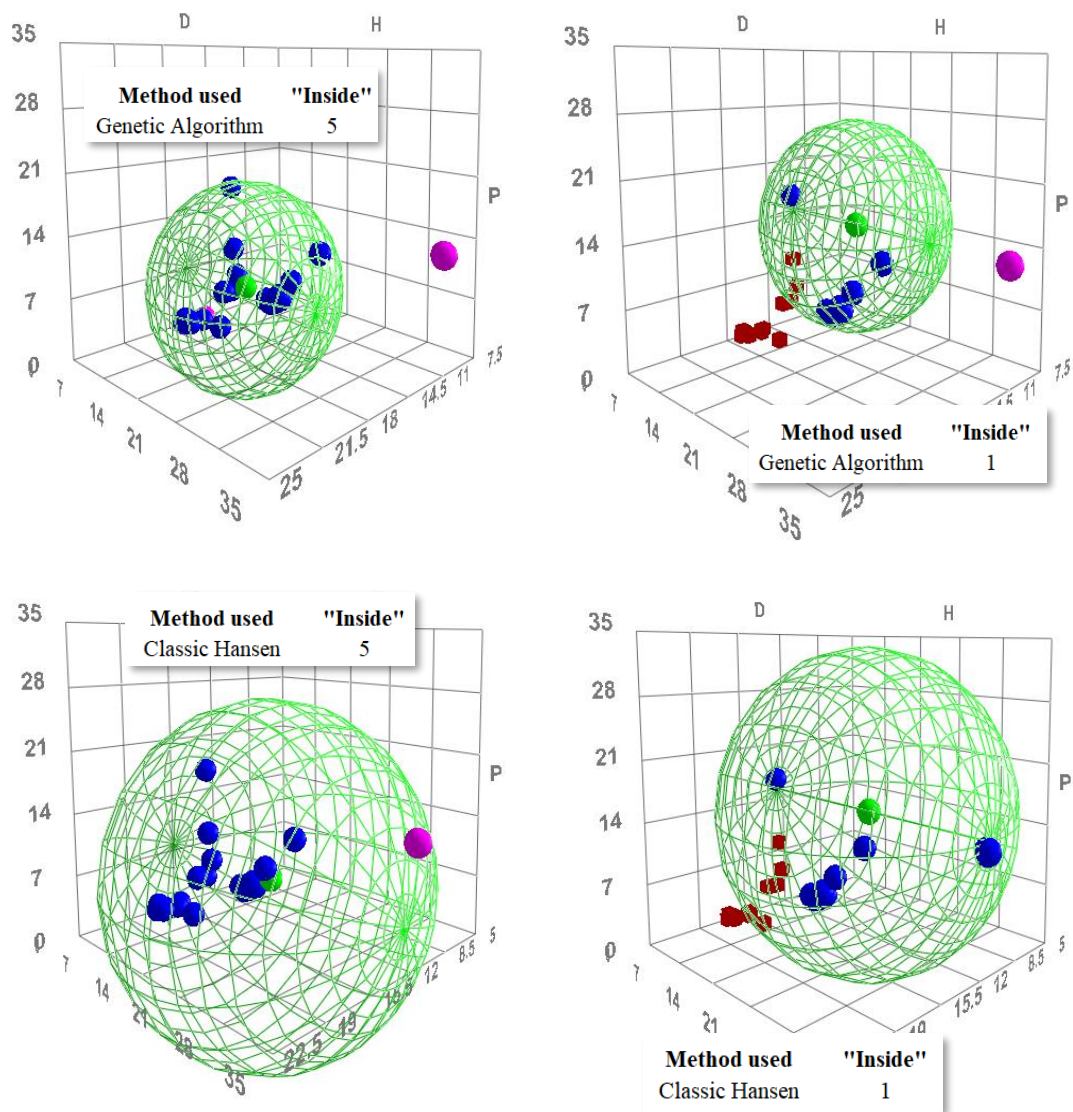


Figura 36. Resultados com clássico de Hansen e “Inside” Graded – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

Após a análise dos resultados obtidos por ambos os métodos, considerando os diferentes valores de “Inside”, observa-se que, para este caso específico, o algoritmo genético apresentou desempenho superior em comparação ao método clássico de Hansen. Verifica-se ainda que, ao utilizar o valor de “Inside” igual a 4, o soluto octano deixou de ser classificado como *Wrong Out*. Isso indica que a redução do valor de “Inside”, ou seja, diminuindo o tamanho da esfera, permitiu ao software “corrigir” a classificação do soluto octano. Essa modificação contribuiu para um ajuste mais preciso dos limites da esfera, reduzindo casos de *Wrong Out*, ou seja, solutos com “boa afinidade” que estavam sendo indevidamente excluídos.

A Figura 37, compara as esferas de solubilidade obtidas pelos dois métodos (Clássico e AG), utilizando os valores de “Inside” 1 e 5, permitindo uma análise visual do comportamento dos modelos em condições extremas.



**Figura 37.** Comparação das esferas de solubilidade com “Inside” 1 e 5 nos métodos clássico e AG.

Considerando as variações observadas entre os parâmetros obtidos por cada método, optou-se por refazer os cálculos para o mesmo sistema utilizando abordagem de classificação binária, com escala de 0 e 1, conforme apresentado na **Figura 38**. Os resultados das simulações estão apresentados nas **Figuras 39 e 40**.

| [C4mim]Cl           |        |                  |
|---------------------|--------|------------------|
| T (K)               | 333.15 |                  |
| T (C)               | 60     |                  |
| BINARY              |        |                  |
| Solute              | Gamma  | Estimate (0 - 1) |
| water               | 0.03   | 1                |
| Methanol            | 0.09   | 1                |
| Ethanol             | 0.18   | 1                |
| 1-Propanol          | 0.23   | 1                |
| 2-Propanol          | 0.30   | 1                |
| 2-Methyl-1-propanol | 0.30   | 1                |
| 1-Butanol           | 0.32   | 1                |
| 2-Butanol           | 0.41   | 1                |
| Acetonitrile        | 0.98   | 1                |
| Acetone             | 2.85   | 0                |
| 1,4-Dioxane         | 3.22   | 0                |
| Methyl acetate      | 4.56   | 0                |
| Tetrahydrofuran     | 5.62   | 0                |
| Toluene             | 7.23   | 0                |
| Ethyl acetate       | 8.88   | 0                |
| ethyl benzene       | 12.55  | 0                |
| p-Xylene            | 12.95  | 0                |
| Cyclohexane         | 66.22  | 0                |
| methyl cyclohexane  | 101.50 | 0                |
| n-Octane            | 422.72 | 0                |
| n-Nonane            | 597.90 | 0                |
| n-Decane            | 875.50 | 0                |

Figura 38. Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação binária (0-1) – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In   | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out               |           |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|------|-----|-------|-------|----------|-------------------------|-----------|
| Method used "Inside" | 1  | 15.3       | 8.8        | 18.2       | 25.3         | 5.6  | 9    | 13  | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Acetonitrile) |           |
| Genetic Algorithm    | 5  | 2          | 14.6       | 15.6       | 11.9         | 27.5 | 11.9 | 9   | 13    | 22    | 0.955    | 0                       | 1 (Water) |
|                      | 3  | 14.6       | 17.1       | 18.2       | 28.9         | 13.1 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 4  | 14.7       | 16.0       | 18.0       | 28.2         | 12.4 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 5  | 14.8       | 9.0        | 17.5       | 24.6         | 5.2  | 9    | 13  | 22    | 0.909 | 0        | 2 (Water, Acetonitrile) |           |
|                      | 6  | 16.8       | 17.1       | 18.2       | 30.1         | 13.2 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 7  | 14.9       | 15.6       | 17.6       | 27.8         | 12.0 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 8  | 14.3       | 16.8       | 17.8       | 28.2         | 12.2 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 9  | 14.7       | 15.5       | 17.4       | 27.5         | 11.9 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |
|                      | 10 | 14.2       | 16.5       | 17.7       | 28.1         | 12.6 | 9    | 13  | 22    | 0.955 | 0        | 1 (Water)               |           |

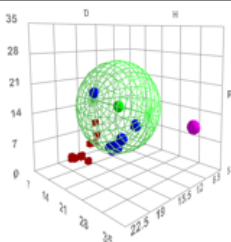


Figura 39. Resultados com algoritmo genético e escala binária – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

| Fixed parameter      | N  | $\delta D$ | $\delta P$ | $\delta H$ | $\delta Tot$ | R    | In   | Out | Total | Fit   | Wrong In | Wrong Out | Core                |                     |
|----------------------|----|------------|------------|------------|--------------|------|------|-----|-------|-------|----------|-----------|---------------------|---------------------|
| Method used "Inside" | 1  | 14.9       | 17.2       | 23.0       | 32.3         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.20, 0.35] |                     |
| Classic Hansen       | 5  | 2          | 14.5       | 16.3       | 22.9         | 31.6 | 17.2 | 9   | 13    | 22    | 1.000    | 0         | 0                   | ±[1.30, 2.20, 0.35] |
|                      | 3  | 14.9       | 16.5       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.15, 0.35] |                     |
|                      | 4  | 14.7       | 16.8       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.35, 2.20, 0.30] |                     |
|                      | 5  | 15.3       | 17.7       | 23.0       | 32.8         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.20, 0.35] |                     |
|                      | 6  | 14.6       | 16.5       | 22.9       | 31.8         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.35, 2.20, 0.30] |                     |
|                      | 7  | 15.1       | 17.3       | 23.0       | 32.5         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.15, 0.35] |                     |
|                      | 8  | 14.6       | 16.7       | 22.9       | 31.9         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.15, 0.30] |                     |
|                      | 9  | 14.6       | 16.1       | 22.8       | 31.5         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.30, 2.15, 0.30] |                     |
|                      | 10 | 15.1       | 16.5       | 22.9       | 32.0         | 17.2 | 9    | 13  | 22    | 1.000 | 0        | 0         | ±[1.35, 2.20, 0.35] |                     |

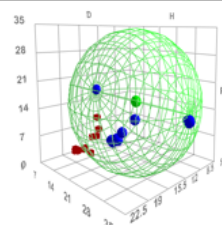


Figura 40. Resultados com clássico de Hansen e escala binária – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

Observa-se, pelos resultados apresentados nas Figuras 39 e 40, que os parâmetros obtidos por cada método apresentaram uma variação ainda maior nos valores de  $\delta_H$ , que passaram de 18,2

para 23,0. Isso indica que o ajuste não apresenta consistência, nem utilizando a escala binária (0-1), nem a escala percentil (1-5).

Dessa forma, diversas simulações foram realizadas para identificar a origem do problema e os motivos que resultaram em ajustes tão diversos. Para alcançar um bom ajuste e garantir resultados confiáveis, é fundamental considerar alguns critérios essenciais:

### 1. Coerência físico-química – especialmente a posição da água na esfera de Hansen

- Avaliar se o modelo representa corretamente a exclusão da água da esfera de solubilidade;
- A água é altamente polar e forma fortes ligações de hidrogênio. Se ela estiver fora da esfera, isso geralmente indica que o modelo respeita a lógica de “semelhante dissolve semelhante”.

### 2. Estabilização dos parâmetros

- Observar se os parâmetros se mantêm estáveis entre as iterações.

### 3. Erros de classificação (*Wrong In* e *Wrong Out*)

- Minimizar ambos os tipos de erros:
  - ***Wrong In***: Inclusão de solutos que não deveriam estar na esfera;
  - ***Wrong Out***: Exclusão de solutos que deveriam estar na esfera;
- Esses erros indicam falhas na capacidade do modelo de classificar adequadamente os solutos, prejudicando sua utilidade preditiva.

Com base neste entendimento, ao analisar a **Tabela 10**, observa-se que os solutos utilizados, como água, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 2-butanol (pertencem à família da água e dos álcoois), apresentam valores elevados de  $\delta_H$ . Isso justifica a grande variação observada nesse parâmetro, o que resultou num ajuste com maior incerteza.

Além disso, percebe-se a predominância de solutos pertencentes à categoria 1, conforme apresentado na **Figura 41**. Isso destaca que, independente do número total de solutos, é fundamental contar com um bom conjunto de solutos de diferentes famílias. Quanto maior o número de famílias representadas, desde que seja um bom conjunto de dados, mais equilibrada será a distribuição e, conseqüentemente, melhor será o ajuste.

| [C4mim]Cl         |                     |        | PERCENTILE       |
|-------------------|---------------------|--------|------------------|
| T (K)             |                     |        | 333,15           |
| T (°C)            |                     |        | 60               |
| Family            | Solute              | Gamma  | Estimate (0 - 5) |
| Water and alcohol | water               | 0,03   | 1                |
|                   | Methanol            | 0,09   | 1                |
|                   | Ethanol             | 0,18   | 1                |
|                   | 1-Propanol          | 0,23   | 1                |
|                   | 2-Propanol          | 0,30   | 1                |
|                   | 2-Methyl-1-propanol | 0,30   | 1                |
|                   | 1-Butanol           | 0,32   | 1                |
| Nitrile           | 2-Butanol           | 0,41   | 1                |
|                   | Acetonitrile        | 0,98   | 1                |
| Ketone            | Acetone             | 2,85   | 2                |
| Cyclic ether      | 1,4-Dioxane         | 3,22   | 2                |
| Ester             | Methyl acetate      | 4,56   | 2                |
| Cyclic ether      | Tetrahydrofuran     | 5,62   | 2                |
| Aromatic          | Toluene             | 7,23   | 3                |
| Ester             | Ethyl acetate       | 8,88   | 3                |
| Aromatic          | ethyl benzene       | 12,55  | 3                |
| Aromatic          | p-Xylene            | 12,95  | 4                |
| Cycloalkane       | Cyclohexane         | 66,22  | 4                |
| Cycloalkane       | methyl cyclohexane  | 101,50 | 4                |
| Alkane            | n-Octane            | 422,72 | 5                |
| Alkane            | n-Nonane            | 597,90 | 0                |
| Alkane            | n-Decane            | 875,50 | 0                |

Figura 41. Identificação das famílias químicas de cada soluto.

### *Estimativa dos PHS para os líquidos iônicos [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl em conjunto*

Desta forma, devido ao pequeno conjunto de solutos disponíveis para a combinação de [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl, foram utilizados valores de  $\gamma_{13}^{\infty}$  para os LIs [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl, conforme comentado anteriormente, pois essa combinação proporcionou uma maior variedade de solutos orgânicos. Conforme apresentado na **Figura 42**, que inclui um total de 36 solutos.

Nesta etapa final de estimativa, foram adotados os mesmos critérios previamente estabelecidos, com o objetivo de assegurar a coerência físico-química dos resultados, a estabilidade dos parâmetros ao longo das iterações e a minimização dos erros de classificação (*Wrong In e Wrong Out*).

| [C8mim]Cl              |        |                  |
|------------------------|--------|------------------|
| T (K)                  | 333,15 |                  |
| T (°C)                 | 60     |                  |
|                        |        | PERCENTIL        |
| Solute                 | Gamma  | Estimate (0 - 5) |
| water                  | 0,055  | 1                |
| Methanol               | 0,055  | 1                |
| Ethanol                | 0,055  | 1                |
| 1-Propanol             | 0,055  | 1                |
| 2-Propanol             | 0,055  | 1                |
| 2-Methyl-1-propanol    | 0,055  | 1                |
| 1-Butanol              | 0,055  | 1                |
| 2-Butanol              | 0,055  | 1                |
| 2-Methyl-2-propanol    | 0,055  | 1                |
| (-)-Isopulegol         | 0,055  | 1                |
| L(-)-menthol           | 0,055  | 1                |
| Linalool               | 0,055  | 1                |
| Acetonitrile           | 0,963  | 1                |
| Pyridine               | 0,973  | 1                |
| thiophene              | 1,080  | 2                |
| 1,4-Dioxane            | 2,120  | 2                |
| $\alpha$ -pinene oxide | 2,26   | 2                |
| Acetone                | 2,555  | 2                |
| Toluene                | 2,705  | 2                |
| Tetrahydrofuran        | 3,112  | 2                |
| Vinyl acetate          | 3,419  | 3                |
| Methyl acetate         | 3,651  | 3                |
| p-Xylene               | 3,858  | 3                |
| ethyl benzene          | 3,975  | 3                |
| Ethyl acetate          | 4,922  | 3                |
| menthone               | 5,92   | 4                |
| fenchone               | 6,81   | 4                |
| Eucalyptol             | 12,66  | 4                |
| $\beta$ -pinene        | 14,21  | 4                |
| $\alpha$ -pinene       | 20,82  | 4                |
| Diethyl ether          | 24,672 | 5                |
| Cyclohexane            | 41,088 | 5                |
| methyl cyclohexane     | 41,251 | 5                |
| n-Nonane               | 48,259 | 0                |
| n-Decane               | 49,64  | 0                |
| n-Octane               | 57,907 | 0                |

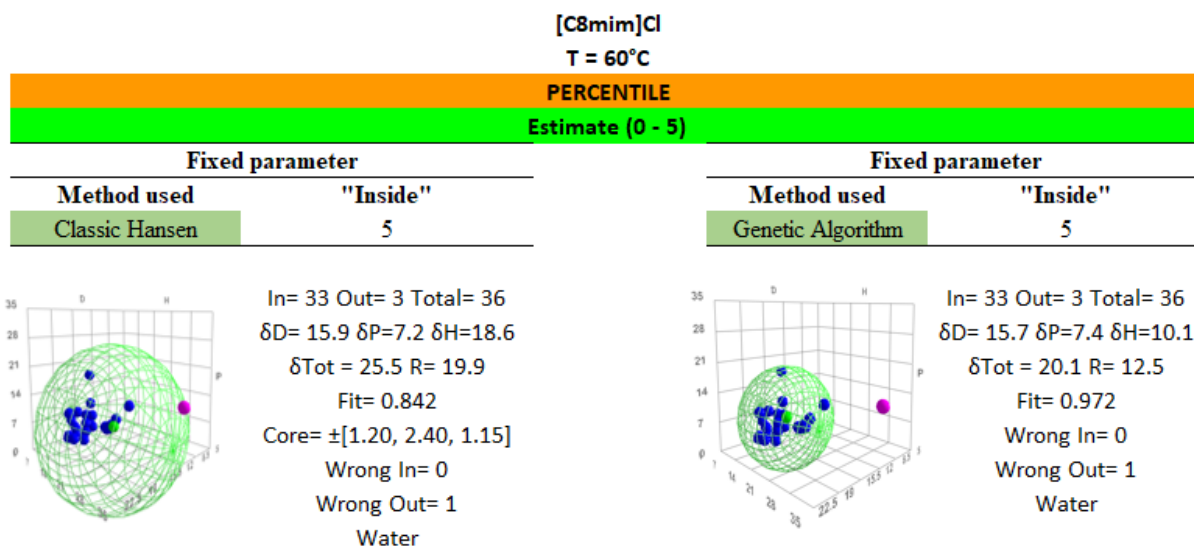
Figura 42. Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.

Na Figura 42, observa-se um conjunto de categorias, identificada pelas cores, onde cada soluto está associado à cor de sua categoria (0 a 5). Com base nisso, foram realizados testes e simulações para [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C. Vale ressaltar que os componentes 2-metil-2-propanol (CAS 75-65-0), (-)-isopulegol (CAS 89-79-2), L(-)-mentol (CAS 2216-51-5), mentona (CAS 10458-14-7),  $\beta$ -pineno (CAS 127-91-3) e  $\alpha$ -pineno (CAS 80-56-8) podem estar registrados no software *HSPiP* com nomes alternativos, sendo, portanto, mais prático e eficiente realizar a busca utilizando os respectivos números CAS. Ressalta-se também que, para componente óxido de  $\alpha$ -pineno, é necessário inseri-lo manualmente no software, conforme descrito anteriormente. Os parâmetros destes estão na Tabela 11, obtidos a partir do método AG, considerando o valor de “Inside” igual a 5.

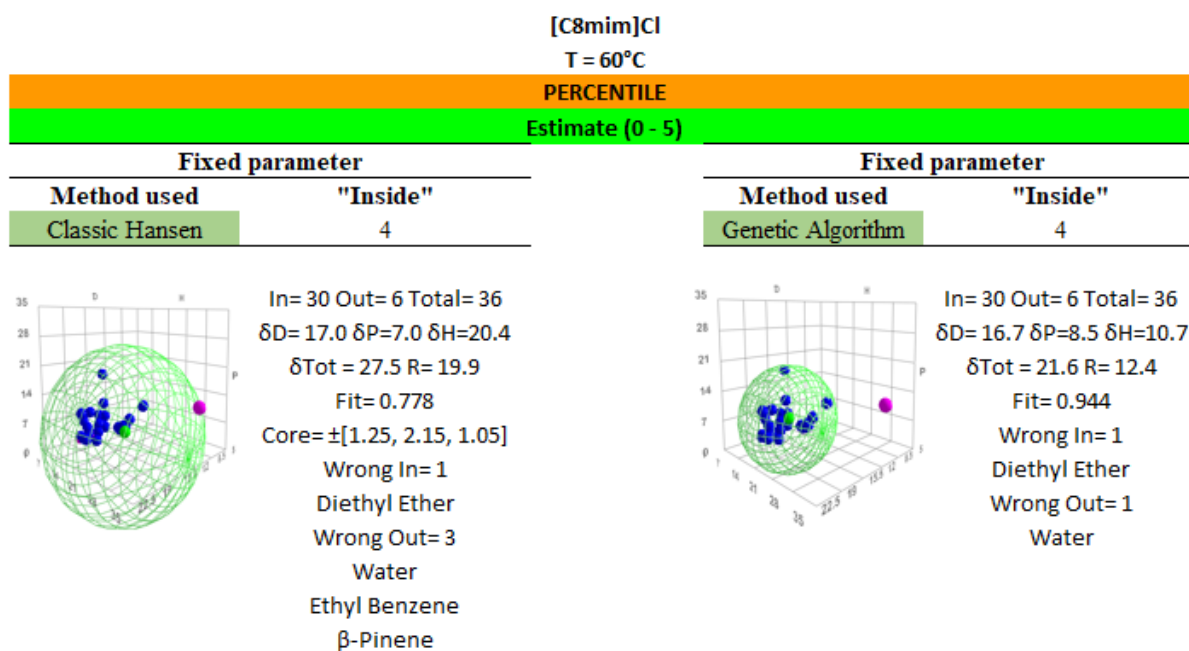
**Tabela 11.** Solutos selecionados no software *HSPiP* – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.**Legenda:** RED com \* indicam solutos classificados como *Wrong In* ou *Wrong Out* pelo *HSPiP*.

| No,   | Solute                 | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | Score | RED    | MVol    | CAS        |
|-------|------------------------|------------|------------|------------|-------|--------|---------|------------|
| 696   | Water                  | 15         | 15,8       | 40         | 1     | 2,475* | 18      | 7732-18-5  |
| 456   | Methanol               | 14,2       | 12,1       | 21,1       | 1     | 0,977  | 40,6    | 67-56-1    |
| 325   | Ethanol                | 15,3       | 8,7        | 18,3       | 1     | 0,653  | 58,6    | 64-17-5    |
| 569   | 1-Propanol             | 15,5       | 6,7        | 16,4       | 1     | 0,488  | 75,1    | 71-23-8    |
| 570   | 2-Propanol             | 15,3       | 6          | 15,5       | 1     | 0,428  | 76,9    | 67-63-0    |
| 431   | Isobutyl Alcohol       | 14,6       | 5,6        | 15         | 1     | 0,429  | 92,9    | 78-83-1    |
| 92    | 1-Butanol              | 15,5       | 5,6        | 14,9       | 1     | 0,388  | 92      | 71-36-3    |
| 93    | 2-Butanol              | 15,3       | 5,6        | 13,7       | 1     | 0,303  | 92      | 78-92-2    |
| 611   | t-Butyl Alcohol        | 14,7       | 5          | 13,9       | 1     | 0,368  | 95,8    | 75-65-0    |
| 17032 | Isopulegol             | 16,4       | 3,8        | 7,7        | 1     | 0,361  | 174,162 | 89-79-2    |
| 1132  | l-Menthol              | 15,5       | 4,6        | 8,5        | 1     | 0,252  | 177,5   | 2216-51-5  |
| 17042 | Linalool               | 15,9       | 2,8        | 6,3        | 1     | 0,476  | 183,177 | 78-70-6    |
| 633   | Thiophene              | 18,3       | 2,4        | 7,4        | 1     | 0,615  | 79,5    | 110-02-1   |
| 598   | Pyridine               | 18,4       | 8,7        | 5,6        | 2     | 0,592  | 80,9    | 110-86-1   |
| 10    | Acetonitrile           | 14,8       | 17,8       | 5,8        | 2     | 0,935  | 52,9    | 75-05-8    |
| 637   | Toluene                | 17,4       | 1,4        | 1,9        | 2     | 0,862  | 106,6   | 108-88-3   |
| 617   | Tetrahydrofuran (THF)  | 16,3       | 5,6        | 7,6        | 2     | 0,271  | 81,9    | 109-99-9   |
| 306   | 1,4-Dioxane            | 17         | 1,8        | 8,5        | 2     | 0,501  | 85,7    | 123-91-1   |
| 333   | Ethyl Benzene          | 17,3       | 0,6        | 1,3        | 2     | 0,93   | 122,8   | 100-41-4   |
| 697   | p-Xylene               | 17,3       | 1          | 2,9        | 3     | 0,814  | 121,1   | 106-42-3   |
| 9999  | $\alpha$ -pinene oxide | 16,3       | 3,4        | 2          | 3     | 0,737  | 153,4   | 1686-14-2  |
| 7     | Acetone                | 15         | 10,3       | 6,6        | 3     | 0,403  | 73,8    | 67-64-1    |
| 676   | Vinyl Acetate          | 15,5       | 7,1        | 5,6        | 3     | 0,378  | 92,9    | 108-05-4   |
| 464   | Methyl Acetate         | 15         | 7,1        | 7,2        | 3     | 0,271  | 79,8    | 79-20-9    |
| 328   | Ethyl Acetate          | 15,3       | 5,2        | 6,8        | 3     | 0,327  | 98,6    | 141-78-6   |
| 1130  | l-Menthone             | 16,5       | 8          | 4,2        | 4     | 0,512  | 172,3   | 10458-14-7 |
| 181   | Cyclohexane            | 16,3       | 0          | 0,2        | 4     | 0,996  | 108,9   | 110-82-7   |
| 7197  | $\beta$ -Pinene        | 15,7       | 0,9        | 1,6        | 4     | 0,858  | 149,198 | 127-91-3   |
| 477   | Methyl Cyclohexane     | 15,5       | 0          | 0,9        | 4     | 0,946  | 128,2   | 108-87-2   |
| 17637 | Fenchone               | 16,8       | 5,3        | 1,9        | 4     | 0,713  | 156,939 | 1195-79-5  |
| 900   | 2-Pinene (dl)          | 16,4       | 1,8        | 2,9        | 5     | 0,741  | 159     | 80-56-8    |
| 255   | Diethyl Ether          | 14,1       | 2,9        | 4,3        | 5     | 0,64   | 104,7   | 60-29-7    |
| 16993 | Eucalyptol             | 16,2       | 2,8        | 2,5        | 5     | 0,721  | 165,66  | 10008-91-0 |
| 540   | Octane                 | 15         | 0          | 0          | 0     | 1,01   | 163,4   | 111-65-9   |
| 537   | Nonane                 | 15,2       | 0          | 0          | 0     | 1,007  | 179,6   | 111-84-2   |
| 196   | Decane                 | 15,2       | 0          | 0          | 0     | 1,007  | 195,9   | 124-18-5   |

Com cada soluto devidamente inserido no software *HSPiP*, os resultados obtidos das simulações estão apresentados nas **Figuras 43, 44 e 45**.

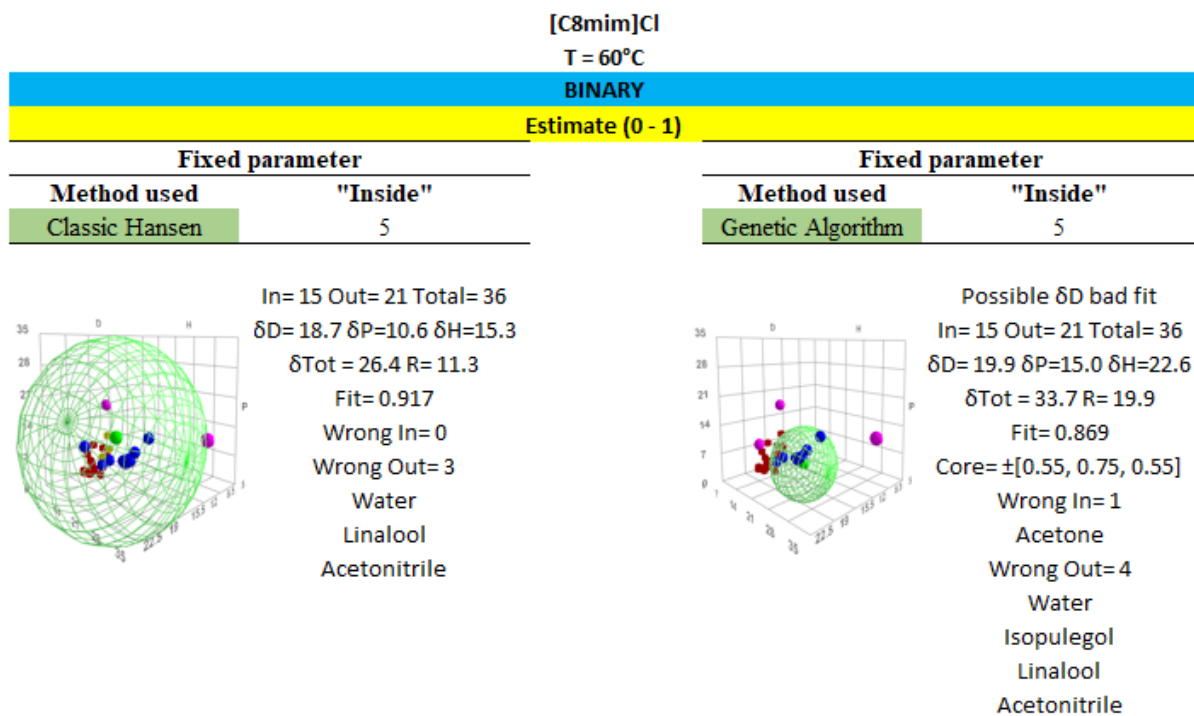


**Figura 43.** Resultados dos PSH de cada método (“*Inside*” 5) e classificação percentil (0-5) – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.



**Figura 44.** Resultados dos PSH de cada método (“*Inside*” 4) e classificação percentil (0-5) – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.

Observa-se, nas **Figura 43** e **44**, que, neste caso, o ajuste apresentou melhor desempenho com o valor de “*Inside*” igual a 5.



**Figura 45.** Resultados dos PSH de cada método e classificação binária (0-1) – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.

Na **Figura 45**, a aplicação da classificação binária (0-1) resultou em um ajuste inconsistente, evidenciando pela mensagem “Possible  $\delta_D$  bad fit”. Esse alerta sugere que o parâmetro  $\delta_D$  (componente de dispersão) não foi bem ajustada, o que pode afetar parcialmente o posicionamento da esfera no espaço tridimensional dos parâmetros de Hansen.

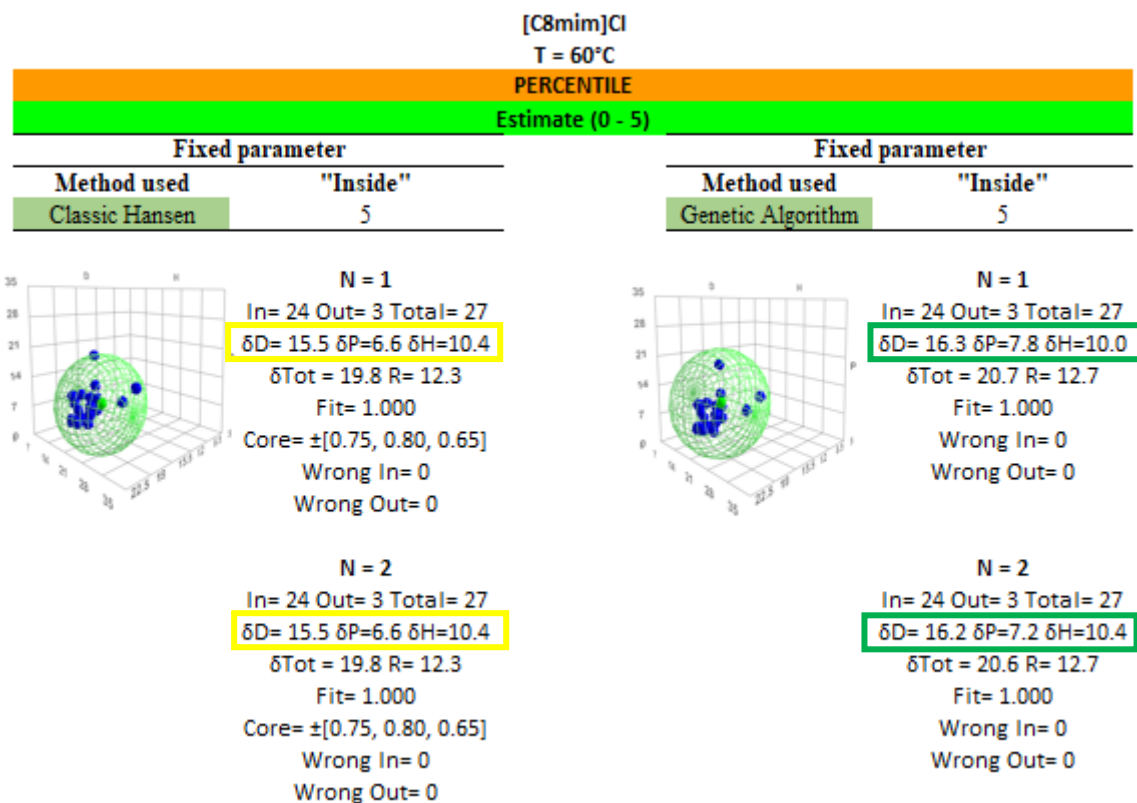
Com base na análise dos resultados e mantendo os dados orginais, observou-se que os ajustes apresentaram baixa consistência. Por isso, foram cuidadosamente removidos 9 solutos do conjunto referente ao [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C, com o intuito de garantir uma distribuição mais equilibrada entre as famílias.

Na **Figura 46**, observa-se que os solutos da mesma família, como mentona,  $\beta$ -pineno e fenchona, foram mantidos no conjunto, mesmo com a presença de outros três solutos (–) isopulegol, L(–)-mentol e linalol. Isso se deve ao fato de que mentona apresentou afinidade forte na escala 4, enquanto  $\beta$ -pineno e fenchona apresentaram afinidade forte na escala 5, contribuindo para um equilíbrio adequado na distribuição das escalas.

| [C8mim]Cl             |        |                             |
|-----------------------|--------|-----------------------------|
| T (K)                 | 333,15 |                             |
| T (°C)                | 60     |                             |
| Solute                | Gamma  | PERCENTILE Estimate (0 - 5) |
| water                 | 0,055  | 1                           |
| Methanol              | 0,055  | 1                           |
| Ethanol               | 0,055  | 1                           |
| 1-Propanol            | 0,055  | 1                           |
| 2-Propanol            | 0,055  | 1                           |
| 2-Methyl-1-propanol   | 0,055  | 1                           |
| 1-Butanol             | 0,055  | 1                           |
| 2-Butanol             | 0,055  | 1                           |
| 2-Methyl-2-propanol   | 0,055  | 1                           |
| (-)-Isopulegol        | 0,055  | 1                           |
| L(-)-menthol          | 0,055  | 1                           |
| Linalool              | 0,055  | 1                           |
| thiophene             | 0,808  | 1                           |
| Pyridine              | 1,033  | 2                           |
| Acetonitrile          | 1,174  | 2                           |
| Toluene               | 1,467  | 2                           |
| Tetrahydrofuran       | 1,668  | 2                           |
| 1,4-Dioxane           | 1,670  | 2                           |
| ethyl benzene         | 1,840  | 2                           |
| p-Xylene              | 1,875  | 3                           |
| <b>a-pinene oxide</b> | 1,893  | 3                           |
| Acetone               | 2,067  | 3                           |
| Vinyl acetate         | 2,463  | 3                           |
| Methyl acetate        | 2,496  | 3                           |
| Ethyl acetate         | 2,919  | 3                           |
| menthone              | 3,427  | 4                           |
| Cyclohexane           | 3,973  | 4                           |
| b-pinene              | 4,020  | 4                           |
| methyl cyclohexane    | 4,099  | 4                           |
| fenchone              | 4,230  | 4                           |
| <b>a-pinene</b>       | 4,441  | 5                           |
| Diethyl ether         | 4,797  | 5                           |
| <b>Eucalyptol</b>     | 4,846  | 5                           |
| n-Octane              | 5,961  | 0                           |
| n-Nonane              | 6,417  | 0                           |
| n-Decane              | 7,355  | 0                           |

Figura 46. Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) com remoção de 9 solutos destacados em vermelho – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.

Os resultados dos parâmetros obtidos pelo método percentil (escala de 0 a 5) são apresentados na Figura 47. À esquerda, têm valores obtidos pelo método clássico de Hansen, e à direita, pelo método AG, ambos utilizando “Inside” = 5.



**Figura 47.** Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C<sub>8</sub>mim]Cl a 60 °C.

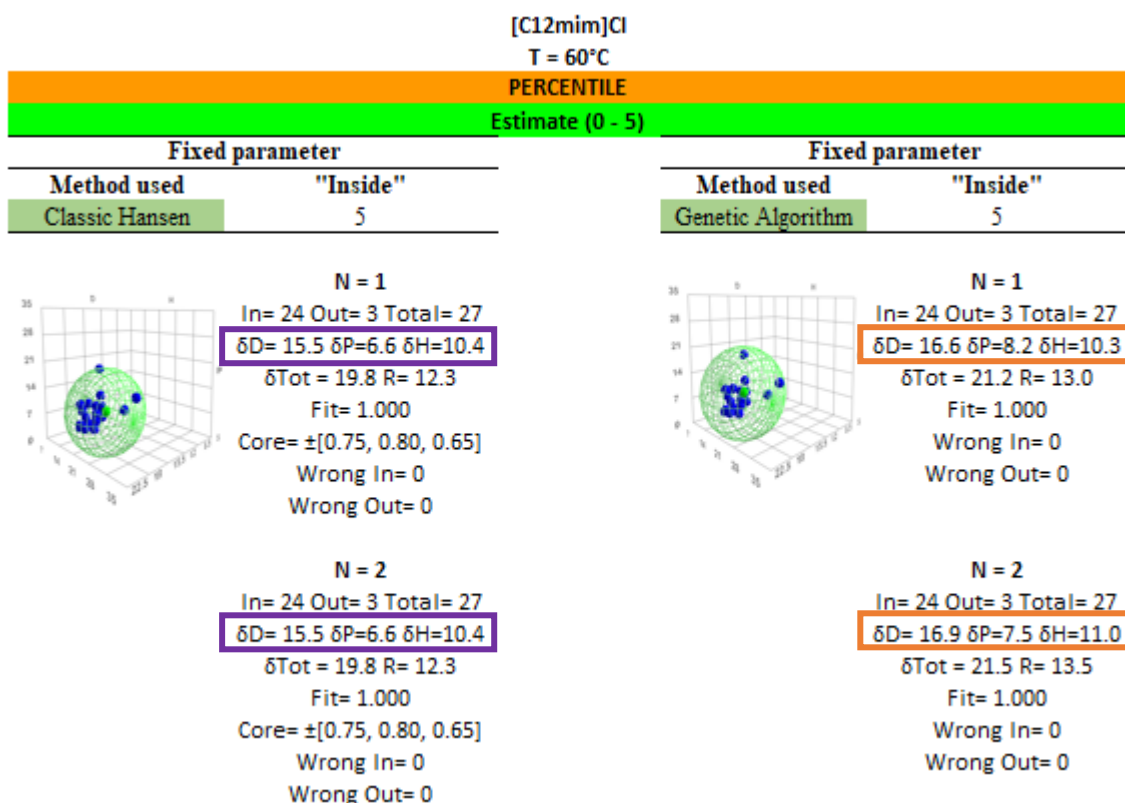
Na **Figura 47**, observa-se que foram realizadas duas iterações (N = 1 e N = 2). No método baseado em AG, houve pouca variação nos resultados entre as iterações, enquanto no método clássico de Hansen os valores permaneceram inalterado. Além disso, para N = 1, os parâmetros de solubilidade obtidos por ambos os métodos apresentaram valores próximos: pelo método clássico de Hansen foram obtidos  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$  MPa<sup>0.5</sup>, enquanto pelo AG os valores foram  $\delta_D = 16,3$ ;  $\delta_P = 7,8$ ;  $\delta_H = 10,0$  MPa<sup>0.5</sup>. Isso significa que os dois métodos apresentam boa concordância entre si, indicando consistência nos parâmetros obtidos e sugerindo que ambos podem ser utilizados de forma confiável para estimar os PSH do sistema analisado, desde que o conjunto de dados seja suficientemente representativo e constitua um bom conjunto de dados.

Para o [C<sub>12</sub>mim]Cl, foi adotado o mesmo procedimento, balanceando-se os conjuntos de solutos da mesma forma, conforme apresentado na **Figura 48**.

| [C12mim]Cl          |        |                             |
|---------------------|--------|-----------------------------|
| T (K)               | 333,15 |                             |
| T (°C)              | 60     |                             |
| Solute              | Gamma  | PERCENTILE Estimate (0 - 5) |
| water               | 0,055  | 1                           |
| Methanol            | 0,055  | 1                           |
| Ethanol             | 0,055  | 1                           |
| 1-Propanol          | 0,055  | 1                           |
| 2-Propanol          | 0,055  | 1                           |
| 2-Methyl-1-propanol | 0,055  | 1                           |
| 1-Butanol           | 0,055  | 1                           |
| 2-Butanol           | 0,055  | 1                           |
| 2-Methyl-2-propanol | 0,055  | 1                           |
| (-)-Isopulegol      | 0,055  | 1                           |
| L(-)-menthol        | 0,055  | 1                           |
| Linalool            | 0,055  | 1                           |
| thiophene           | 0,808  | 1                           |
| Pyridine            | 1,033  | 2                           |
| Acetonitrile        | 1,174  | 2                           |
| Toluene             | 1,467  | 2                           |
| Tetrahydrofuran     | 1,668  | 2                           |
| 1,4-Dioxane         | 1,670  | 2                           |
| ethyl benzene       | 1,840  | 2                           |
| p-Xylene            | 1,875  | 3                           |
| a-pinene oxide      | 1,893  | 3                           |
| Acetone             | 2,067  | 3                           |
| Vinyl acetate       | 2,463  | 3                           |
| Methyl acetate      | 2,496  | 3                           |
| Ethyl acetate       | 2,919  | 3                           |
| menthone            | 3,427  | 4                           |
| Cyclohexane         | 3,973  | 4                           |
| b-pinene            | 4,020  | 5                           |
| methyl cyclohexane  | 4,099  | 5                           |
| fenchone            | 4,230  | 5                           |
| a-pinene            | 4,441  | 5                           |
| Diethyl ether       | 4,797  | 5                           |
| Eucalyptol          | 4,846  | 5                           |
| n-Octane            | 5,961  | 0                           |
| n-Nonane            | 6,417  | 0                           |
| n-Decane            | 7,355  | 0                           |

Figura 48. Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) com remoção de 9 solutos destacados em vermelho – [C<sub>12</sub>mim]Cl a 60 °C.

Já para o sistema [C<sub>12</sub>mim]Cl, também foram realizadas iterações, e a variação entre elas pelo método AG foi mínima. Para N = 1, os parâmetros obtidos foram  $\delta_D = 16,6$ ;  $\delta_P = 8,2$ ;  $\delta_H = 10,3$  MPa<sup>0.5</sup> pelo método AG, e  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$  MPa<sup>0.5</sup> pelo método clássico de Hansen (Figura 49).



**Figura 49.** Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C<sub>12</sub>mim]Cl a 60 °C.

Na **Figura 49**, observa-se em todos os casos com o valor de *Fit* igual a 1, com *Wrong In* e *Wrong Out* igual a 0. Um possível motivo para esse bom desempenho pode ter sido a remoção da água do conjunto de solutos, já que, apesar de ser altamente polar ou altamente dominante, sua presença poderia rebalancear o sistema e comprometer a qualidade do ajuste.

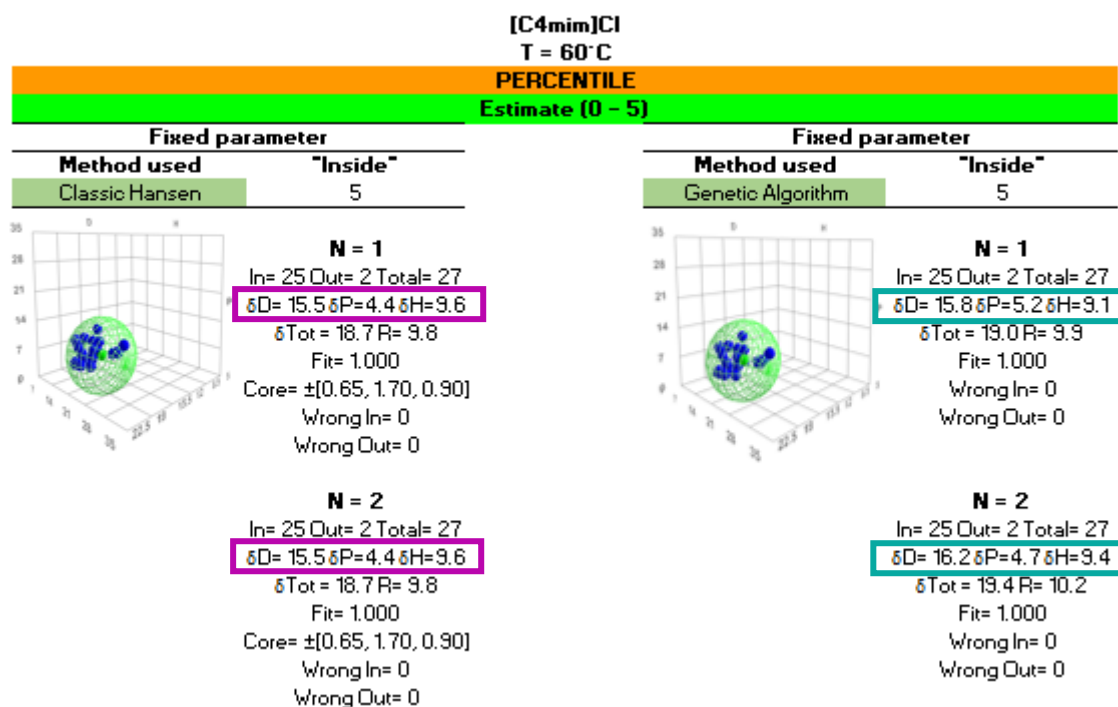
#### ***Estimativa dos PHS para os líquidos iônicos [C<sub>4</sub>mim]Cl e [C<sub>6</sub>mim]Cl***

Os PSH para o [C<sub>4</sub>mim]Cl e [C<sub>6</sub>mim]Cl, foram estimados adotando o mesmo procedimento realizado para estimar os PSH para [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl. Foram retirados alguns solutos conforme apresentado na **Figura 50**, para balancear cada conjunto de solutos e ter o melhor ajuste.

|    |  | [C4mim]Cl           |        |                  |   |                  |
|----|--|---------------------|--------|------------------|---|------------------|
| 6  |  |                     |        |                  |   |                  |
| 7  |  | T (K)               | 333,15 |                  |   |                  |
| 8  |  | T (°C)              | 60     |                  |   |                  |
| 9  |  |                     |        |                  |   |                  |
| 10 |  | Solute              | Gamma  | PERCENTILE       |   |                  |
| 11 |  | water               | 0,03   | Estimate (0 - 5) | 1 |                  |
| 12 |  | Methanol            | 0,09   |                  | 1 | Scale Percentile |
| 13 |  | Ethanol             | 0,18   |                  | 1 | 2 4,92 25%       |
| 14 |  | 1-Propanol          | 0,23   |                  | 1 | 3 12,95 50%      |
| 15 |  | 2-Propanol          | 0,30   |                  | 1 | 4 97,87 75%      |
| 16 |  | 2-Methyl-1-propanol | 0,30   |                  | 1 | 5 450,35 90%     |
| 17 |  | 1-Butanol           | 0,32   |                  | 1 | 0 450,35         |
| 18 |  | 2-Butanol           | 0,41   |                  | 1 |                  |
| 19 |  | 2-Methyl-2-propanol | 0,49   |                  | 1 |                  |
| 20 |  | Acetonitrile        | 0,98   |                  | 1 |                  |
| 21 |  | Pyridine            | 1,21   |                  | 2 |                  |
| 22 |  | thiophene           | 1,74   |                  | 2 |                  |
| 23 |  | Acetone             | 2,85   |                  | 2 |                  |
| 24 |  | 1,4-Dioxane         | 3,22   |                  | 2 |                  |
| 25 |  | Benzene             | 4,15   |                  | 2 |                  |
| 26 |  | (-)-Isopulegol      | 4,36   |                  | 2 |                  |
| 27 |  | Methyl acetate      | 4,56   |                  | 2 |                  |
| 28 |  | Vinyl acetate       | 5,28   |                  | 3 |                  |
| 29 |  | Tetrahydrofuran     | 5,62   |                  | 3 |                  |
| 30 |  | Toluene             | 7,23   |                  | 3 |                  |
| 31 |  | L(-)-menthol        | 7,49   |                  | 3 |                  |
| 32 |  | Ethyl acetate       | 8,88   |                  | 3 |                  |
| 33 |  | ethyl benzene       | 12,55  |                  | 3 |                  |
| 34 |  | p-Xylene            | 12,95  |                  | 3 |                  |
| 35 |  | Diethyl ether       | 20,22  |                  | 4 |                  |
| 36 |  | Linalool            | 23,48  |                  | 4 |                  |
| 37 |  | Cyclohexane         | 66,22  |                  | 4 |                  |
| 38 |  | a-pinene oxide      | 75,52  |                  | 4 |                  |
| 39 |  | fenchone            | 80,78  |                  | 4 |                  |
| 40 |  | menthone            | 94,24  |                  | 4 |                  |
| 41 |  | methyl cyclohexane  | 101,50 |                  | 5 |                  |
| 42 |  | Eucalyptol          | 205,88 |                  | 5 |                  |
| 43 |  | b-pinene            | 285,79 |                  | 5 |                  |
| 44 |  | n-Octane            | 422,72 |                  | 5 |                  |
| 45 |  | a-pinene            | 491,80 |                  | 0 |                  |
| 46 |  | n-Nonane            | 597,90 |                  | 0 |                  |
| 47 |  | n-Decane            | 875,50 |                  | 0 |                  |
| 48 |  |                     |        |                  |   |                  |

**Figura 50.** Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) com remoção de 10 solutos destacados em vermelho – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

Na **Figura 51** apresenta os PSH obtidos para o [C<sub>4</sub>mim]Cl. Foram realizadas duas iterações, com variação mínima entre os resultados pelo método AG e constância nos valores obtidos pelo método clássico de Hansen. Para N = 1, os parâmetros estimados pelo método clássico de Hansen foram  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 4,4$ ;  $\delta_H = 9,6 \text{ MPa}^{0,5}$ , enquanto pelo método AG foram  $\delta_D = 15,8$ ;  $\delta_P = 5,2$ ;  $\delta_H = 9,1 \text{ MPa}^{0,5}$ . Esses valores demonstram boa concordância entre os dois métodos, indicando consistência nos parâmetros obtidos.



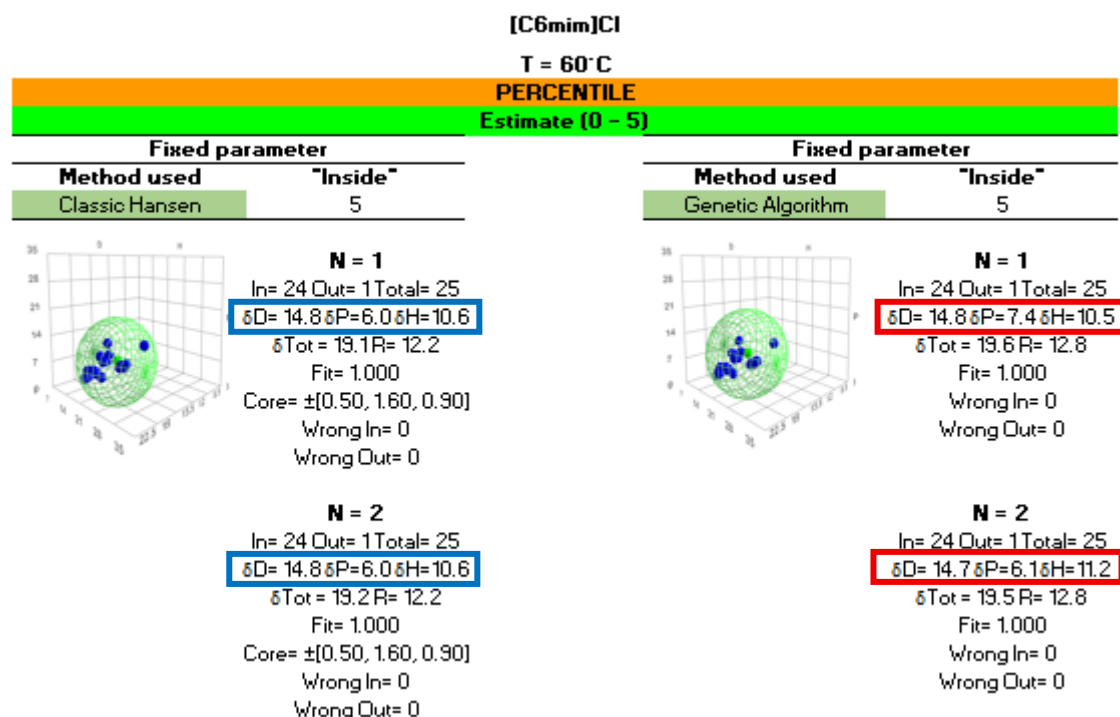
**Figura 51.** Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C<sub>4</sub>mim]Cl a 60 °C.

Para o [C<sub>6</sub>mim]Cl, foram removidos 10 solutos, mantendo-se 25 solutos para realizar os cálculos, conforme apresentado na **Figura 52**, a fim de balancear o conjunto de solutos e obter o melhor ajuste.

| [C6mim]Cl |                        |              |                         |                         |            |
|-----------|------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|------------|
|           | T (K)                  | 333,15       |                         |                         |            |
|           | T (°C)                 | 60           |                         |                         |            |
|           |                        |              | <b>PERCENTILE</b>       |                         |            |
|           | <b>Solute</b>          | <b>Gamma</b> | <b>Estimate (0 - 5)</b> | <b>Scale Percentile</b> |            |
|           | Methanol               | 0,1356       | 1                       | 2                       | 3,26 25%   |
|           | Ethanol                | 0,2357       | 1                       | 3                       | 7,27 50%   |
|           | Chloroform             | 0,2552       | 1                       | 4                       | 85,33 75%  |
|           | 1-Propanol             | 0,2678       | 1                       | 5                       | 118,67 90% |
|           | 2-Propanol             | 0,294        | 1                       | 0                       | 118,67     |
|           | 2-Methyl-1-propanol    | 0,3248       | 1                       |                         |            |
|           | 1-Butanol              | 0,3539       | 1                       |                         |            |
|           | 1-pentanol             | 0,4031       | 1                       |                         |            |
|           | Dichloromethane        | 0,4154       | 1                       |                         |            |
|           | 2-Butanol              | 0,4431       | 1                       |                         |            |
|           | Acetone                | 1,119        | 2                       |                         |            |
|           | Tetrachloromethane     | 1,913        | 2                       |                         |            |
|           | Styrene                | 2,438        | 2                       |                         |            |
|           | Methyl acetate         | 2,432        | 2                       |                         |            |
|           | Tetrahydrofuran        | 2,705        | 2                       |                         |            |
|           | 2-Methyl-1-butanol     | 3,058        | 2                       |                         |            |
|           | p-Xylene               | 3,259        | 2                       |                         |            |
|           | Ethyl acetate          | 3,387        | 3                       |                         |            |
|           | Acetonitrile           | 3,772        | 3                       |                         |            |
|           | Benzene                | 4,864        | 3                       |                         |            |
|           | 1,4-Dioxane            | 5,343        | 3                       |                         |            |
|           | ethyl benzene          | 6,598        | 3                       |                         |            |
|           | Toluene                | 7,27         | 3                       |                         |            |
|           | m-Xylene               | 7,673        | 4                       |                         |            |
|           | o-Xylene               | 7,918        | 4                       |                         |            |
|           | cyclohexene            | 14,34        | 4                       |                         |            |
|           | Cyclohexane            | 28,87        | 4                       |                         |            |
|           | methyl cyclohexane     | 39,01        | 4                       |                         |            |
|           | n-Hexane               | 85,33        | 4                       |                         |            |
|           | n-Heptane              | 93,48        | 5                       |                         |            |
|           | n-Octane               | 99,26        | 5                       |                         |            |
|           | 2,2,4-trimethylpentane | 112,86       | 5                       |                         |            |
|           | n-Nonane               | 122,54       | 0                       |                         |            |
|           | n-Decane               | 158,39       | 0                       |                         |            |
|           | Diethyl ether          | 302,5        | 0                       |                         |            |

**Figura 52.** Valores experimentais de  $\gamma_{13}^{\infty}$  e classificação percentil (0-5) com remoção de 10 solutos destacados em vermelho – [C<sub>6</sub>mim]Cl a 60 °C.

Na **Figura 53** apresenta os PSH obtidos para o [C<sub>6</sub>mim]Cl. Pelo método clássico de Hansen, os valores permaneceram constantes entre as iterações, resultando em  $\delta_D = 14,8$ ;  $\delta_P = 6,0$ ;  $\delta_H = 10,6 \text{ MPa}^{0.5}$ . Já pelo método AG, observou-se uma variação mínima, resultando em  $\delta_D = 14,8$ ;  $\delta_P = 7,4$ ;  $\delta_H = 10,5 \text{ MPa}^{0.5}$ . A semelhança entre os resultados evidencia a concordância entre os métodos utilizados.



**Figura 53.** Resultados dos PSH de cada método e classificação percentil (0-5) – [C<sub>6</sub>mim]Cl a 60 °C.

#### 4.4. Investigação da variação na estrutura do catião imidazólio influenciam os PSH, mantendo o anião constante

A estrutura do catião imidazólio, particularmente o comprimento da cadeia lateral alquílica, desempenha um papel crucial nas interações intermoleculares dos LIs. A análise dos PSH a partir de dados de cromatografia gasosa inversa para LIs da série [C<sub>n</sub>mim]Cl (n = 4, 6, 8, 12), foi realizada nas temperaturas de 60 °C e 100 °C. A **Tabela 12** apresenta os valores obtidos a 60 °C, enquanto a **Tabela 13** mostra os mesmos LIs avaliados a 100 °C.

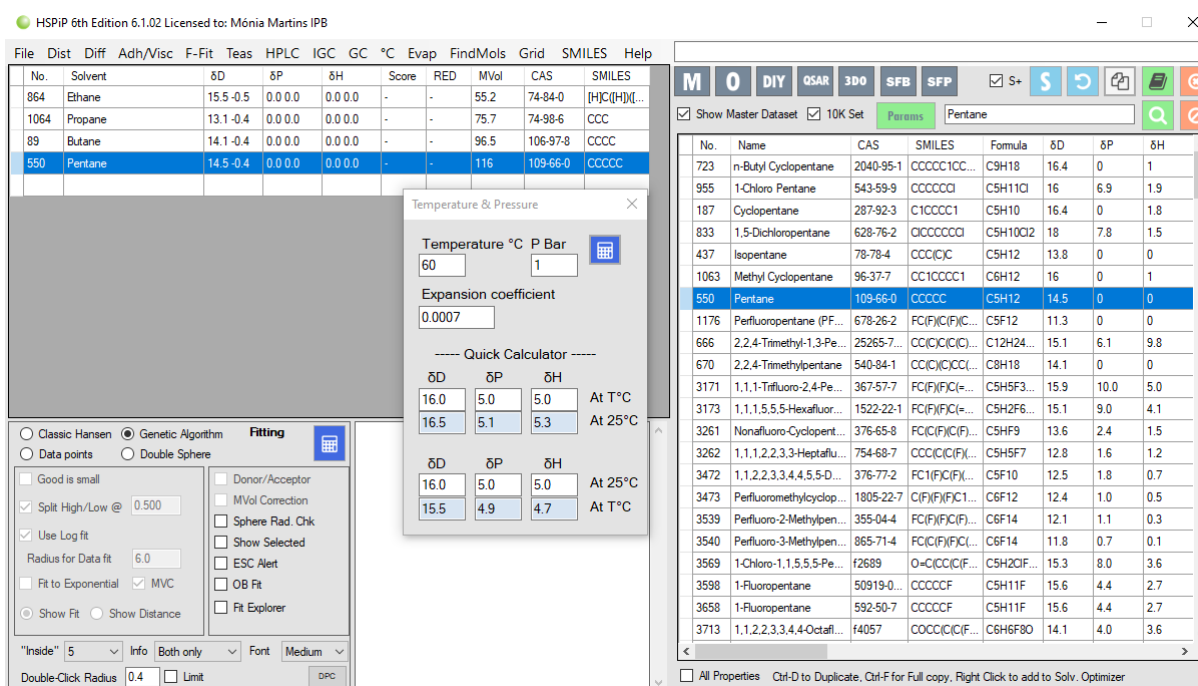
**Tabela 12.** Comparação dos resultados dos PSH dos LIs à 60 °C.

| IL                      | T (°C) | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ |
|-------------------------|--------|------------|------------|------------|----------------|
| [C <sub>4</sub> mim]Cl  | 60     | 14,9       | 7,2        | 18,6       | 24,9           |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl  | 60     | 14,9       | 7,2        | 18,6       | 24,9           |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl  | 60     | 15,0       | 7,4        | 18,4       | 24,9           |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 60     | 14,9       | 7,2        | 18,6       | 24,9           |

**Tabela 13.** Comparação dos resultados dos PSH dos LIs à 100 °C.

| IL                      | T (°C) | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ |
|-------------------------|--------|------------|------------|------------|----------------|
| [C <sub>4</sub> mim]Cl  | 100    | 14,4       | 7,8        | 18,3       | 24,6           |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl  | 100    | 14,4       | 7,6        | 18,4       | 24,6           |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl  | 100    | 14,4       | 7,8        | 18,2       | 24,5           |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 100    | 14,4       | 7,7        | 18,3       | 24,6           |

Contrariamente ao que é esperado, observa-se que a variação no comprimento da cadeia lateral do catião imidazólio não resultou em alterações significativas nos parâmetros  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ , mantendo o anião cloreto constante. Como forma de comparação, foram analisados solventes puramente apolares, etanos, propanos, butanos e pentanos), como apresentado nas **Tabelas 14 e 15** e nas **Figuras 54 e 55**, cujos valores de PSH variam com o tamanho da cadeia carbônica.



**Figura 54.** Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 60 °C no *HSPiP*.

**Tabela 14.** Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 60 °C.

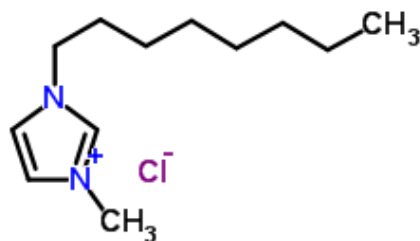
| Solvent | T (°C) | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ |
|---------|--------|------------|------------|------------|
| Ethane  | 60     | 15,0       | 0          | 0          |
| Propane | 60     | 12,7       | 0          | 0          |
| Butane  | 60     | 13,7       | 0          | 0          |
| Pentane | 60     | 14,1       | 0          | 0          |

Figura 55. Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 100 °C no HSPiP.

Tabela 15. Parâmetros de solubilidade do etano, propano, butano e pentano a 100 °C.

| Solvent | $T$ (°C) | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ |
|---------|----------|------------|------------|------------|
| Ethane  | 100      | 14,5       | 0          | 0          |
| Propane | 100      | 12,2       | 0          | 0          |
| Butane  | 100      | 13,2       | 0          | 0          |
| Pentane | 100      | 13,5       | 0          | 0          |

A comparação entre LIs e os alcanos evidencia que, enquanto nos solventes apolares há somente sensibilidade do  $\delta_D$  com o aumento da cadeia, nos LIs a variação estrutural do catião, especificamente na parte da cauda, não impacta de forma expressiva os PSH, reforçando o papel dominante do anel imidazólio, como representado na Figura 56.



**Figura 56.** Estrutura do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio (adaptada da referência [55]).

#### 4.5. Proposta de PSH para LIs e comparação com a literatura

A partir da análise dos dados e resultados, bem como da aplicação dos procedimentos metodológicos adotados na estimativa dos PSH para os quatro LIs, verificou-se que o método clássico de Hansen, utilizando “*Inside*” = 5 e o método de percentil com a escala de 0 a 5, apresentou os resultados mais consistentes. A proposta dos valores de PSH específicos para os LIs [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl encontra-se apresentada na **Tabela 16**.

**Tabela 16.** Resultados dos PSH para o [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

| IL                      | T (°C) | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | R    | In | Out | Total | Fit   | Core                |
|-------------------------|--------|------------|------------|------------|----------------|------|----|-----|-------|-------|---------------------|
| [C <sub>4</sub> mim]Cl  | 60     | 15,5       | 4,4        | 9,6        | 18,7           | 9,8  | 25 | 2   | 27    | 1,000 | ±[0,65; 1,70; 0,90] |
| [C <sub>6</sub> mim]Cl  | 60     | 14,8       | 6,0        | 10,6       | 19,1           | 12,2 | 24 | 1   | 25    | 1,000 | ±[0,50; 1,60; 0,90] |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl  | 60     | 15,5       | 6,6        | 10,4       | 19,8           | 12,3 | 24 | 3   | 27    | 1,000 | ±[0,75; 0,8; 0,65]  |
| [C <sub>12</sub> mim]Cl | 60     | 15,5       | 6,6        | 10,4       | 19,8           | 12,3 | 24 | 3   | 27    | 1,000 | ±[0,75; 0,80; 0,65] |

Ao comparar os dados obtidos com os dados da literatura para o [C<sub>4</sub>mim]Cl, conforme os valores dos parâmetros de solubilidade a 25°C apresentados na **Tabela 17**, observa-se que o estudo de Shekaari et al. (2022) estimou valores mais altos ( $\delta_D = 20,118$ ;  $\delta_P = 10,634$ ;  $\delta_{Tot} = 24,612 \text{ MPa}^{1/2}$ ), com o objetivo de prever solventes compatíveis com curcuminoides, um contexto distinto deste estudo. Já os autores Yusuke Agata e Hideki Yamamoto (2018), estimaram os PSH para [C<sub>4</sub>mim]Cl ou [Bmim]Cl, utilizando o método de esfera dupla baseado em classificação binária, o que resultou em dois conjuntos de valores para cada parâmetro, considerando tanto o domínio iônico quanto o domínio neutro.

**Tabela 17.** Dados da literatura para o [C<sub>4</sub>mim]Cl.

| IL                     | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | Domínio | T (°C) | Referência adaptada |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|---------|--------|---------------------|
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 20,118     | 10,634     | 9,376      | 24,612         |         | 25     | [56]                |
| [C <sub>4</sub> mim]Cl | 18,7       | 22,8       | 14,8       | 33,0           | Iônico  | 25     | [25]                |
|                        | 15,7       | 10,6       | 17,9       | 26,1           | Neutro  | 25     |                     |

A comparação entre os dados obtidos e aqueles disponíveis na literatura para o [C<sub>6</sub>mim]Cl, **Tabela 18**, referentes aos parâmetros de solubilidade a 25 °C, revela diferenças significativas nos valores de  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$ . No estudo citado, os PSH foram estimados também com o intuito de prever solventes compatíveis com curcuminoides, o que representa um contexto distinto do abordado nesta pesquisa. Além disso, observa-se diferenças significativas comparando com os dados da literatura para o [C<sub>8</sub>mim]Cl, principalmente nos valores de  $\delta_P$  e  $\delta_H$ . Os autores F. Rexhepi et al. (2023) estimaram valores mais baixos ( $\delta_P=3,1$ ;  $\delta_P=8,24$  MPa<sup>1/2</sup>), validados com base em observações experimentais da dissolução de óxidos metálicos (ZnO) em LIs, utilizando uma abordagem binária simples, solúvel ou insolúvel, para a classificação de solubilidade. Já Shekaari et al. (2022) reportaram valores mais elevados ( $\delta_D=18,94$ ;  $\delta_{Tot}=21,52$  MPa<sup>1/2</sup>), também com o objetivo de prever solventes compatíveis com curcuminoides, novamente, um contexto distinto deste estudo.

Para o [C<sub>12</sub>mim]Cl, não foram encontrados dados disponíveis na literatura referentes aos PSH, de modo que os valores propostos neste estudo preenchem uma lacuna importante no entendimento desse composto.

As variações entre os trabalhos reforçam como a metodologia adotada, incluindo o tipo de dado experimental, a forma de classificação e a diversidade dos solutos, influencia diretamente os resultados dos PSH.

**Tabela 18.** Dados da literatura para o [C<sub>6</sub>mim]Cl e [C<sub>8</sub>mim]Cl.

| IL                     | $\delta_D$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $\delta_{Tot}$ | T (°C) | Referência adaptada |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|--------|---------------------|
| [C <sub>6</sub> mim]Cl | 19,402     | 8,359      | 8,313      | 24,612         | 25     | [56]                |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 15,25      | 3,1        | 8,24       | 17,61          | 25     | [57]                |
| [C <sub>8</sub> mim]Cl | 18,938     | 6,885      | 7,545      | 21,517         | 25     | [56]                |

Uma alternativa adicional para fins comparativos consiste na utilização da equação 1, anteriormente apresentada no início deste relatório. Para facilitar a compreensão, essa equação é retomada a seguir:

$$\delta_T = \left( \frac{E}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

onde  $\delta_T$  é o parâmetro de solubilidade total de Hildebrand [ $\text{MPa}^{1/2}$ ],  $E$  é a energia de coesão [ $\text{J mol}^{-1}$ ] de um componente ou a energia molar de vaporização, e  $V_m$  é o volume molar [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ].

Com base na equação 1, calculou-se o valor de  $\delta_T$  do líquido iônico  $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ , foram utilizados os seguintes valores da literatura: a energia molar de vaporização ( $E$ ) foi considerada como  $166.100 \text{ J/mol}$ , valor estimado a  $289 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) conforme o estudo de Verevkin et al. [58]. A massa molar ( $M$ ) do composto é de  $230,78 \text{ g/mol}$ , equivalente a  $0,23078 \text{ kg/mol}$ . A densidade ( $\rho$ ) adotada foi de  $1,00938 \text{ g/cm}^3$ , que corresponde a  $1009,38 \text{ kg/m}^3$  [59].

O volume molar foi calculado pela relação:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{0,23078 \text{ kg/mol}}{1009,38 \text{ kg/m}^3} = 0,000228635 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Substituindo os valores de  $V_m$  e  $E$  na equação 1 e convertendo para unidades usuais, obteve-se o parâmetro de solubilidade total em aproximadamente  $26,95 \text{ MPa}^{1/2}$ .

O valor de  $\delta_T$  estimado via ajuste no software *HSPiP*, por sua vez, foi de  $19,8 \text{ MPa}^{1/2}$ . Essa estimativa foi obtida a partir de dados experimentais de  $\gamma_{13}^\infty$ , que representam a inovação deste relatório ao utilizar tais coeficientes para estimar os PSH para LIs. O valor teórico de  $26,95 \text{ MPa}^{1/2}$  serve como comparação, uma vez que considera a energia total de coesão, enquanto o ajuste do software *HSPiP* reflete a contribuição dos componentes individuais de dispersão ( $\delta_D$ ), polaridade ( $\delta_P$ ) e ligações de hidrogénio ( $\delta_H$ ).

## 5. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

Este trabalho teve como principal objetivo propor parâmetros de solubilidade de Hansen representativos para uma série de líquidos iônicos composta por catiões imidazólio com diferentes comprimentos de cadeia alquílica ( $[C_4mim]Cl$ ,  $[C_6mim]Cl$ ,  $[C_8mim]Cl$  e  $[C_{12}mim]Cl$ ) e pelo anião cloreto (constante), usando para tal uma compilação de dados de coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos da literatura.

Os PSH foram inicialmente determinados com base em todos os dados experimentais disponíveis de  $\gamma_{13}^{\infty}$  em função da temperatura, para cada LI. No entanto, devido à variabilidade dos resultados experimentais e à ausência de  $\gamma_{13}^{\infty}$  em determinadas temperaturas, verificou-se a necessidade de padronizar esses dados através de interpolações, de forma a garantir consistência nos ajustes ao longo da análise.

Seguidamente, foi realizada uma análise comparativa entre os métodos estatísticos, a qual evidenciou que, embora o método de intervalo interquartil tenha sido útil na identificação de *outliers*, este apresentou limitações em relação aos objetivos da escala de solubilidade adotada. Por outro lado, o método percentil demonstrou uma maior eficiência e aplicabilidade, destacando-se pela sensibilidade em capturar graduações de afinidade entre os solutos e os LIs de forma coerente. Essa característica possibilitou uma aplicação mais abrangente, o que justificou a sua adoção como principal critério de classificação neste estudo.

Relativamente aos métodos usados, a classificação em escala graduada de 0 a 5, com base no método percentil, demonstrou ser a mais eficiente na representação da afinidade entre os componentes quando comparada à escala binária, pois permitiu uma distribuição mais gradual e realista das interações observadas.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que, embora múltiplos fatores influenciem o ajuste e a previsão no software *HSPiP*, um padrão relevante que se destaca é que a qualidade e diversidade do conjunto de dados utilizados. A seleção criteriosa de componentes pertencentes a diferentes famílias químicas mostrou-se essencial, uma vez que o software apresenta sensibilidade significativa à composição do sistema estudado. Dessa forma, mais do que a quantidade de solutos ou solventes, o que se mostrou determinante foi a representatividade e o equilíbrio entre os diferentes grupos funcionais e tipos de interações intermoleculares presentes.

Uma das limitações encontradas foi o fato de o procedimento não ter permitido relacionar os PSH com o tamanho da cadeia alquílica dos LIs. Isto pode dever-se à complexidade estrutural dos LIs, que apresentam uma variedade significativa de interações específicas além das forças de dispersão, polaridade e ligações de hidrogénio tradicionais. Além disso, o modelo utilizado pelo software *HSPiP* pode não capturar com precisão essas nuances estruturais, resultando em limitações na capacidade de prever tendências sistemáticas baseadas apenas no comprimento da cadeia alquílica.

A proposta final para os PSH dos LIs analisados é: para [C<sub>4</sub>mim]Cl,  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 4,4$ ;  $\delta_H = 9,6$ ; e  $\delta_{Tot} = 18,7 \text{ MPa}^{0.5}$ ; para [C<sub>6</sub>mim]Cl,  $\delta_D = 14,8$ ;  $\delta_P = 6,0$ ;  $\delta_H = 10,6$ ; e  $\delta_{Tot} = 19,1 \text{ MPa}^{0.5}$ ; para [C<sub>8</sub>mim]Cl,  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$ ; e  $\delta_{Tot} = 19,8 \text{ MPa}^{0.5}$ ; e para [C<sub>12</sub>mim]Cl,  $\delta_D = 15,5$ ;  $\delta_P = 6,6$ ;  $\delta_H = 10,4$ ; e  $\delta_{Tot} = 19,8 \text{ MPa}^{0.5}$ .

No futuro, será importante determinar experimentalmente os PSH para LIs representativos, a fim de comparar esses valores com os valores estimados por modelos teóricos e, assim, ajudar a validar as metodologias de cálculo utilizadas. Além disso, recomenda-se explorar outras propriedades termodinâmicas para prever os PSH, em substituição aos coeficientes de atividade a diluição infinita, o que pode ampliar a robustez e a aplicabilidade dos modelos propostos.

## REFERÊNCIAS

- [1] ‘HSP for Beginners | Hansen Solubility Parameters’. Accessed: Sep. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/for-beginners.php>
- [2] T. De, D. Anne, C. Belusso, and P. Alegre, ‘Estudo da interação de líquidos iônicos com solventes orgânicos e água [Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Engenharia Departamento de Engenharia Química programa de pós-graduação em Engenharia Química]’, 2022.
- [3] F. Mutelet, V. Butet, and J. N. Jaubert, ‘Application of inverse gas chromatography and regular solution theory for characterization of ionic liquids’, *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 11, pp. 4120–4127, May 2005, doi: 10.1021/ie048806L.
- [4] S. Bapat, S. O. Kilian, H. Wiggers, and D. Segets, ‘Towards a framework for evaluating and reporting Hansen solubility parameters: applications to particle dispersions’, *Nanoscale Adv*, vol. 3, no. 15, pp. 4400–4410, Jul. 2021, doi: 10.1039/D1NA00405K.
- [5] M. A. R. Martins, J. A. P. Coutinho, S. P. Pinho, and U. Domańska, ‘Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes and water on polar imidazolium-based ionic liquids’, *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 91, pp. 194–203, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jct.2015.07.042.
- [6] T. Welton, ‘Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis’, *Chem Rev*, vol. 99, no. 8, pp. 2071–2083, 1999, doi: 10.1021/cr980032t.
- [7] S. S. de Jesus and R. Maciel Filho, ‘Are ionic liquids eco-friendly?’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 157, p. 112039, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.RSER.2021.112039.
- [8] V. C. da Silva, ‘Solventes verdes para biopolímeros: síntese e aplicação de líquidos iônicos na derivatização de celulose’, Oct. 2011, doi: 10.11606/T.46.2011.TDE-05092012-081610.
- [9] ‘Líquidos Iônicos: Propiedades y potencial extraordinarios con infinidad de aplicaciones CIC energiGUNE’. Accessed: Sep. 27, 2024. [Online]. Available: <https://cicenergigune.com/es/blog/liquidos-ionicos-propiedades-y-potencial-para-generar-hidrogeno-y-almacenar-energia-termica>
- [10] N. Ambrósio, J. L. Bernardi, R. Dallago, M. Luis, and M. Prof, ‘Brazilian Journal of Development Remoção de metais pesados de efluentes utilizando líquidos iônicos: uma revisão Removal of heavy metals from effluents using ionic liquids: a review’, *Brazilian Journal of Development*, no. 5, pp. 50189–50209, 2021, doi: 10.34117/bjdv7n5-426.

- [11] A. Stark and K. R. Seddon, ‘Ionic Liquids’, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Jan. 2007, doi: 10.1002/0471238961.IONISEDD.A01.
- [12] R. J. Bernot, M. A. Brueseke, M. A. Evans-White, and G. A. Lamberti, ‘Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*’, *Environ Toxicol Chem*, vol. 24, no. 1, pp. 87–92, Jan. 2005, doi: 10.1897/03-635.1.
- [13] A. R. P. Gonçalves, X. Paredes, A. F. Cristino, F. J. V. Santos, and C. S. G. P. Queirós, ‘Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms’, *International Journal of Molecular Sciences 2021, Vol. 22, Page 5612*, vol. 22, no. 11, p. 5612, May 2021, doi: 10.3390/IJMS22115612.
- [14] A. J. Greer, J. Jacquemin, and C. Hardacre, ‘Industrial Applications of Ionic Liquids’, Nov. 01, 2020, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules25215207.
- [15] Z. Lei, B. Chen, Y. M. Koo, and D. R. Macfarlane, ‘Introduction: Ionic Liquids’, *Chem Rev*, vol. 117, no. 10, pp. 6633–6635, May 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00246.
- [16] D. R. Macfarlane *et al.*, ‘Energy applications of ionic liquids’, *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 1, pp. 232–250, Dec. 2014, doi: 10.1039/C3EE42099J.
- [17] ‘Solventes verdes’. Accessed: Sep. 28, 2024. [Online]. Available: <https://agencia.fapesp.br/solventes-verdes/8501>
- [18] ‘Líquidos Iônicos | Solventes Verdes e Aplicações Eletroquímicas’. Accessed: Sep. 28, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermal-engineering.org/pt-br/liquidos-ionicos-solventes-verdes-e-aplicacoes-eletoquimicas/>
- [19] T. Zhou *et al.*, ‘Energy Applications of Ionic Liquids: Recent Developments and Future Prospects’, *Chem Rev*, vol. 123, no. 21, pp. 12170–12253, Nov. 2023, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.3C00391.
- [20] ‘Lixea plans commercial-scale demo plant and builds towards a greener world | Imperial News | Imperial College London’. Accessed: May 22, 2025. [Online]. Available: <https://www.imperial.ac.uk/news/260134/lixea-plans-commercial-scale-demo-plant-builds/>
- [21] A. C. Blaga, A. Tucaliuc, and L. Klotzer, ‘Applications of Ionic Liquids in Carboxylic Acids Separation’, *Membranes 2022, Vol. 12, Page 771*, vol. 12, no. 8, p. 771, Aug. 2022, doi: 10.3390/MEMBRANES12080771.
- [22] A. del P. Sánchez-Camargo, M. Bueno, F. Parada-Alfonso, A. Cifuentes, and E. Ibáñez, ‘Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents’, *TrAC Trends*

- in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 227–237, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2019.05.046.
- [23] C. Bordes *et al.*, ‘Determination of poly( $\epsilon$ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process’, *Int J Pharm*, vol. 383, no. 1–2, pp. 236–243, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.09.023.
- [24] S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, and R. Ramprasad, ‘Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers’, *J Chem Inf Model*, 2019, doi: 10.1021/ACS.JCIM.9B00656.
- [25] Y. Agata and H. Yamamoto, ‘Determination of Hansen solubility parameters of ionic liquids using double-sphere type of Hansen solubility sphere method’, *Chem Phys*, vol. 513, pp. 165–173, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.CHEMPHYS.2018.04.021.
- [26] ‘Applications of the Hansen solubility parameter for cellulose :: BioResources’. Accessed: Sep. 30, 2024. [Online]. Available: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/applications-of-the-hansen-solubility-parameter-for-cellulose/>
- [27] S. Bapat, S. O. Kilian, H. Wiggers, and D. Segets, ‘Towards a framework for evaluating and reporting Hansen solubility parameters: applications to particle dispersions’, *Nanoscale Adv*, vol. 3, no. 15, pp. 4400–4410, Jul. 2021, doi: 10.1039/D1NA00405K.
- [28] Y. Kobayashi, S. Tokishita, and H. Yamamoto, ‘Determination of Hansen Solubility Parameters of Ionic Liquids by Using Walden Plots’, *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, no. 32, pp. 14217–14223, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACS.IECR.0C01947.
- [29] ‘Hansen Solubility Parameters A User’s Handbook Second Edition’, 2007.
- [30] B. Nunes Zambujal Chicharo and M. E. Química Bioorgânica, ‘Modificação química sustentável da celulose em condições homogêneas’.
- [31] ‘HSP para líquidos iônicos (Como atribuir HSP a novos materiais)’. Accessed: Sep. 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.pirika.com/ENG/HSP/E-Book/Chap20.html>
- [32] A. M. Elias, ‘Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Instituto de tecnologia departamento de Engenharia Química Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita de compostos orgânicos em líquido iônico por HS-SPME/GC’, 2015.
- [33] Fernanda Da Silva Oliveira, ‘Universidade federal da paraíba centro de tecnologia programa de pós-graduação em engenharia química Fernanda da Silva Oliveira desenvolvimento de aplicativo Excel/VBA para estimativas de propriedades físicas e termodinâmicas utilizando grupos funcionais’, 2017.

- [34] G. M. Foco, S. B. Bottini, N. Quezada, J. C. De La Fuente, and C. J. Peters, ‘Activity coefficients at infinite dilution in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids’, *J Chem Eng Data*, vol. 51, no. 3, pp. 1088–1091, May 2006, doi: 10.1021/JE050544M.
- [35] P. Doutora, M. J. Medeiros E Da, M. M. Silva, and P. Silva, ‘João Pedro Sampaio Mendes’, 2014.
- [36] S. M. Vilas-Boas *et al.*, ‘Ionic liquids as entrainers for terpenes fractionation and other relevant separation problems’, *J Mol Liq*, vol. 323, p. 114647, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2020.114647.
- [37] T. Brouwer, S. R. A. Kersten, G. Bargeman, and B. Schuur, ‘trends in solvent impact on infinite dilution activity coefficients of solutes reviewed and visualized using an algorithm to support selection of solvents for greener fluid separations’, *Sep Purif Technol*, vol. 272, p. 118727, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.118727.
- [38] S. Singh, I. Bahadur, P. Naidoo, G. Redhi, and D. Ramjugernath, ‘Application of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid for the different types of separations problem: Activity coefficients at infinite dilution measurements using gas-liquid chromatography technique’, *J Mol Liq*, vol. 220, pp. 33–40, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.04.059.
- [39] M. A. R. Martins, U. Domańska, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, and S. P. Pinho, ‘Selection of Ionic Liquids to be Used as Separation Agents for Terpenes and Terpenoids’, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 2, pp. 548–556, Feb. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01357.
- [40] M. M. Junqueira and F. A. Maximiano, ‘Interações intermoleculares e o fenômeno da solubilidade: explicações de graduandos em química’, *Quim. Nova*, vol. 43, no. 1, pp. 106–117, 2020, doi: 10.21577/0100-4042.20170449.
- [41] ‘Practical Determination and Application of HSP for the Paints and Coatings Industry’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://coatings.specialchem.com/tech-library/article/practical-determination-and-application-of-hsp-for-the-paints-and-coatings-industry>
- [42] S. , H. C. M. , & Y. H. Abbott, *Hansen Solubility Parameters in Practice [Software e eBook]*. , 6th ed. HSPiP Team. <https://www.hansen-solubility.com/>, 2025.
- [43] ‘HSPiPの概要 – <http://www.pirika.com/wp/>’. Accessed: Sep. 28, 2024. [Online]. Available: <https://www.pirika.com/wp/chemistry-at-pirika-com/hsp/hspip/hspip-abs>

- [44] ‘Algoritmos Genéticos’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://sites.icmc.usp.br/andre/research/genetic/>
- [45] C. Y. Huang, C. Y. Lai, and K. T. Cheng, ‘Fundamentals of algorithms’, *Electronic Design Automation*, pp. 173–234, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-0-12-374364-0.50011-4.
- [46] ‘HSP and Temperature | Hansen Solubility Parameters’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/HSP-T.php>
- [47] M. Wlazło, M. Karpińska, and U. Domańska, ‘Thermodynamics and selectivity of separation based on activity coefficients at infinite dilution of various solutes in 1-allyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide ionic liquid’, *J Chem Thermodyn*, vol. 102, pp. 39–47, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCT.2016.06.028.
- [48] S. M. Vilas-Boas *et al.*, ‘Imidazolium Chloride Ionic Liquid Mixtures as Separating Agents: Fuel Processing and Azeotrope Breaking’, *Energy and Fuels*, vol. 36, no. 15, pp. 8552–8561, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c01724.
- [49] S. M. Vilas-Boas, A. Z. Coelho, M. A. R. Martins, J. A. P. Coutinho, O. Ferreira, and S. P. Pinho, ‘Evaluation of Ionic Liquids for the Sustainable Fractionation of Essential Oils’, *Ind Eng Chem Res*, vol. 62, no. 17, pp. 6749–6758, May 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.2c04637.
- [50] A. del P. Sánchez-Camargo, M. Bueno, F. Parada-Alfonso, A. Cifuentes, and E. Ibáñez, ‘Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents’, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 227–237, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2019.05.046.
- [51] ‘FAIC Teas Chart Tutorial’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://cool.culturalheritage.org/conservation-science-tutorials/tutorials/teas.html#/19>
- [52] U. Domańska, M. Wlazło, and M. Karpińska, ‘Activity coefficients at infinite dilution of organic solvents and water in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide. A literature review of hexane/hex-1-ene separation’, *Fluid Phase Equilib*, vol. 417, pp. 50–61, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.FLUID.2016.02.004.
- [53] ‘HSPiP FAQ | Hansen Solubility Parameters’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/faq.php>
- [54] ‘Optimal Fitting | Hansen Solubility Parameters’. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: <https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/Optimal-Fitting.php>
- [55] ‘Customized 3-methyl-1-octylimidazolium Chloride [omim]cl Cas No.64697-40-1 Manufacturers, Suppliers - Good Price - ALLGREEN’. Accessed: May 24, 2025.

- [Online]. Available: <https://www.allgreenchems.com/Ionic-liquids/3-methyl-1-octylimidazolium-chloride-omim-cl.html>
- [56] H. Shekaari, M. T. Zafarani-Moattar, and M. Mokhtarpour, 'Effective ultrasonic-assisted extraction and solubilization of curcuminoids from turmeric by using natural deep eutectic solvents and imidazolium-based ionic liquids', *J Mol Liq*, vol. 360, p. 119351, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.119351.
- [57] F. Rexhepi, M. Woolever, J. Nabity, and S. Banerjee, 'Metal oxide solvation with ionic liquids: A solubility parameter analysis', *J Mol Liq*, vol. 385, p. 122314, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2023.122314.
- [58] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'Yanenko, R. V. Ralys, A. V. Yermalayeu, and C. Schick, 'Does alkyl chain length really matter? Structure–property relationships in thermochemistry of ionic liquids', *Thermochim Acta*, vol. 562, pp. 84–95, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.TCA.2013.04.003.
- [59] L. Bai, S. N. Li, Q. G. Zhai, Y. C. Jiang, and M. C. Hu, 'Study of the Physicochemical and Excess Properties of Binary Systems Composed of Ionic Liquids ([Cnmim]Cl, n = 6, 8) and Three Dipolar Aprotic Solvents at T = 288.15–333.15 K', *Chem Eng Commun*, vol. 203, no. 7, pp. 985–993, Jul. 2016, doi: 10.1080/00986445.2015.1114477.
- [60] T. Shida, Y. Hiraga, T. Sugiyama, Y. Sato, M. Watanabe, and R. L. Smith, 'Measurement and modeling of infinite dilution activity coefficients of organic compounds in an equimolar ionic liquid mixture of [Bmim]Cl and [Bmim][Tf2N]', *Fluid Phase Equilib*, vol. 488, pp. 72–78, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.FLUID.2019.01.028.
- [61] A. Zambom, S. M. Vilas-Boas, L. P. Silva, M. A. R. Martins, O. Ferreira, and S. P. Pinho, 'The Role of the Anion in Imidazolium-Based Ionic Liquids for Fuel and Terpenes Processing', *Molecules*, vol. 28, no. 6, Mar. 2023, doi: 10.3390/molecules28062456.
- [62] X. Li, Q. Wang, L. Li, L. Deng, Z. Zhang, and L. Tian, 'Determination of the thermodynamic parameters of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride by inverse gas chromatography', *J Mol Liq*, vol. 200, no. PB, pp. 139–144, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2014.10.015.
- [63] M. Zhang, Z. Z. He, R. X. Kang, and M. L. Ge, 'Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic compounds in the ionic liquid 1-hexyl-3-

- methylimidazolium chloride’, *J Chem Thermodyn*, vol. 128, pp. 187–194, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.JCT.2018.08.028.
- [64] F. Mutelet, V. Butet, and J. N. Jaubert, ‘Application of inverse gas chromatography and regular solution theory for characterization of ionic liquids’, *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 11, pp. 4120–4127, May 2005, doi: 10.1021/ie048806L.
- [65] W. David, T. M. Letcher, D. Ramjugernath, and J. D. Raal, ‘Activity coefficients of hydrocarbon solutes at infinite dilution in the ionic liquid, 1-methyl-3-octyl-imidazolium chloride from gas–liquid chromatography’, *J Chem Thermodyn*, vol. 35, no. 8, pp. 1335–1341, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0021-9614(03)00091-0.

## APÊNDICES

**Apêndice A** – Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

**Tabela A1.** Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C<sub>4</sub>mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [5, 39, 60, 61].

| Líquido iônico |                    | [C <sub>4</sub> MIM]Cl  |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |  |
|----------------|--------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--|
| Temperatura    |                    | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  |  |
|                |                    | <i>T</i> (°C)   | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) |  |
|                |                    | 60  | 70            | 80            | 85            | 90            | 95            | 100           | 105           | 110           | 115           | 125           | 135           | 145           | 155           |  |
| Família        | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |  |
| Água e álcool  | Água               | 0,03  | 0,04          | 0,04          |               | 0,05          |               | 0,05          |               | 0,06          |               | 0,070         | 0,077         | 0,085         | 0,094         |  |
|                | Metanol            | 0,09  | 0,10          | 0,11          |               | 0,12          |               | 0,13          |               | 0,14          | 0,191         | 0,156         | 0,166         | 0,176         | 0,191         |  |
|                |                    | 0,104   | 0,109         | 0,115         |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |  |
|                | Etanol             | 0,18  | 0,20          | 0,22          |               | 0,23          |               | 0,25          |               | 0,27          | 0,353         | 0,297         | 0,313         | 0,332         | 0,353         |  |
|                |                    | 0,213   | 0,22          | 0,229         |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |  |
|                | 1-Propanol         | 0,23  | 0,25          | 0,28          |               | 0,31          |               | 0,33          |               | 0,36          | 0,501         | 0,408         | 0,434         | 0,464         | 0,501         |  |
|                |                    | 0,286   | 0,292         | 0,301         |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |  |
|                | 2-Propanol         | 0,30  | 0,34          | 0,37          |               | 0,41          |               | 0,44          |               | 0,48          | 0,668         | 0,542         | 0,577         | 0,003         | 0,668         |  |
|                | 2-Metil-1-propanol | 0,30  | 0,33          | 0,37          |               | 0,40          |               | 0,44          |               | 0,48          | 0,665         | 0,540         | 0,576         | 0,615         | 0,665         |  |
|                | 1-Butanol          | 0,32  | 0,35          | 0,39          |               | 0,42          |               | 0,46          |               | 0,50          | 0,680         | 0,558         | 0,594         | 0,635         | 0,680         |  |
|                | 2-Butanol          | 0,41  | 0,45          | 0,50          |               | 0,55          |               | 0,61          |               | 0,66          | 0,931         | 0,749         | 0,804         | 0,865         | 0,931         |  |
|                | 2-Metil-2-propanol | 0,49  | 0,55          | 0,62          |               | 0,70          |               | 0,77          |               | 0,85          | 1,269         | 0,987         | 1,067         | 1,159         | 1,269         |  |
|                | Acetonitrila       | 0,98  | 1,03          | 1,09          | 1,12          | 1,14          | 1,16          | 1,19          | 1,21          | 1,25          | 1,28          | 1,32          | 1,37          | 1,43          | 1,48          |  |

|   |                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Nitrila e amina aromática</b>            | <b>Piridina</b>                  | 1,21   | 1,31   | 1,41   | 1,47   | 1,51   | 1,55   | 1,61   | 1,64   | 1,71   | 1,78   | 1,87   | 1,97   | 2,07   | 2,18   |
| <b>Cetona e aldeído</b>                     | <b>Acetona</b>                   | 2,85   | 2,93   | 3,01   | 3,05   | 3,08   | 3,12   | 3,15   | 3,17   | 3,22   | 3,27   | 3,32   | 3,39   | 3,45   | 3,51   |
|   | <b>2-Pentanona</b>               | 7,21   | 7,36   | 7,50   | 7,59   | 7,64   | 7,71   | 7,78   | 7,78   | 7,91   | 8,01   | 8,09   | 8,21   | 8,32   | 8,43   |
|   | <b>3-Pentanona</b>               | 7,27   | 7,40   | 7,53   | 7,60   | 7,65   | 7,72   | 7,77   | 7,78   | 7,88   | 7,97   | 8,05   | 8,15   | 8,25   | 8,35   |
|   | <b>Butiraldeído</b>              | 4,95   | 5,06   | 5,17   | 5,24   | 5,28   | 5,31   | 5,38   | 5,43   | 5,48   | 5,54   | 5,63   | 5,72   | 5,81   | 5,89   |
| <b>Éster</b>                                | <b>Acetato de metila</b>         | 4,56   | 4,66   | 4,76   | 4,82   | 4,86   | 4,89   | 4,95   | 5,01   | 5,05   | 5,09   | 5,18   | 5,26   | 5,34   | 5,42   |
|   | <b>Acetato de vinila</b>         | 5,28   | 5,43   | 5,57   | 5,66   | 5,70   | 5,74   | 5,83   | 5,86   | 5,96   | 6,05   | 6,14   | 6,26   | 6,37   | 6,48   |
|   | <b>Acetato de etila</b>          | 8,88   | 8,94   | 8,99   | 9,02   | 9,04   | 9,06   | 9,09   | 9,10   | 9,13   | 9,16   | 9,20   | 9,24   | 9,27   | 9,31   |
|   | <b>Propanoato de metila</b>      | 7,70   | 7,82   | 7,94   | 8,00   | 8,05   | 8,09   | 8,15   | 8,20   | 8,25   | 8,31   | 8,40   | 8,49   | 8,58   | 8,66   |
|   | <b>Butanoato de metila</b>       | 11,93  | 12,08  | 12,23  | 12,30  | 12,37  | 12,43  | 12,50  | 12,57  | 12,63  | 12,69  | 12,81  | 12,93  | 13,04  | 13,14  |
| <b>Éter</b>                                 | <b>1,4-Dioxano</b>               | 3,22   | 3,32   | 3,42   | 3,47   | 3,51   | 3,55   | 3,60   | 3,65   | 3,69   | 3,74   | 3,82   | 3,90   | 3,98   | 4,06   |
|   | <b>Tetraidrofurano</b>           | 5,62   | 5,64   | 5,65   | 5,66   | 5,66   | 5,67   | 5,68   | 5,67   | 5,69   | 5,7    | 5,71   | 5,72   | 5,73   | 5,74   |
| <b>Éter simples</b>                         | <b>Éter dietílico</b>            | 20,22  | 19,80  | 19,41  | 19,27  | 19,06  | 18,93  | 18,72  | 18,36  | 18,41  | 18,39  | 17,98  | 17,72  | 17,48  | 17,24  |
|   | <b>Éter metil-terc-butílico</b>  | 26,41  | 25,60  | 24,85  | 24,61  | 24,17  | 23,80  | 23,54  | 23,02  | 22,96  | 22,85  | 22,17  | 21,68  | 21,23  | 20,81  |
|   | <b>Éter metil-terc-pentílico</b> | 35,92  | 35,05  | 34,24  | 33,96  | 33,49  | 33,14  | 32,80  | 32,18  | 32,16  | 32,06  | 31,28  | 30,74  | 30,24  | 29,77  |
|   | <b>Éter di-n-propílico</b>       | 63,36  | 60,74  | 58,36  | 57,40  | 56,21  | 55,26  | 54,24  | 52,78  | 52,44  | 51,93  | 50,01  | 48,54  | 47,19  | 45,93  |
|   | <b>Éter etil-terc-butílico</b>   | 77,56  | 71,67  | 66,52  | 64,78  | 61,99  | 59,34  | 57,99  | 55,67  | 54,44  | 53,32  | 49,81  | 47,12  | 44,69  | 42,49  |
|   | <b>Éter di-isopropílico</b>      | 104,26 | 92,71  | 82,99  | 78,53  | 74,75  | 71,67  | 67,70  | 63,98  | 61,63  | 59,12  | 54,01  | 49,73  | 45,97  | 42,65  |
|   | <b>Éter di-n-butílico</b>        | 145,51 | 138,72 | 132,60 | 130,04 | 127,07 | 124,82 | 122,05 | 118,31 | 117,48 | 116,17 | 111,33 | 107,65 | 104,26 | 101,13 |
| <b>Nitrocomposto</b>                        | <b>1-Nitropropano</b>            | 2,26   | 2,36   | 2,46   | 2,51   | 2,56   | 2,61   | 2,65   | 2,69   | 2,75   | 2,8    | 2,89   | 2,98   | 3,06   | 3,15   |
| <b>Furano e derivados</b>                   | <b>Furano</b>                    | 1,56   | 1,66   | 1,75   | 1,80   | 1,85   | 1,89   | 1,94   | 1,99   | 2,04   | 2,08   | 2,18   | 2,27   | 2,36   | 2,45   |
|   | <b>2-Metilfurano</b>             | 3,84   | 3,96   | 4,08   | 4,14   | 4,19   | 4,25   | 4,31   | 4,36   | 4,42   | 4,47   | 4,57   | 4,67   | 4,77   | 4,87   |
|   | <b>2-Etilfurano</b>              | 6,12   | 6,23   | 6,41   | 6,47   | 6,53   | 6,60   | 6,67   | 6,73   | 6,79   | 6,86   | 6,98   | 7,10   | 7,21   | 7,32   |
|   | <b>2,5-Dimetilfurano</b>         | 9,61   | 9,64   | 9,76   | 9,78   | 9,81   | 9,85   | 9,88   | 9,91   | 9,94   | 9,97   | 10,03  | 10,09  | 10,14  | 10,19  |
| <b>Tiofeno</b>                              | <b>Tiofeno</b>                   | 1,74   | 1,86   | 1,98   | 2,04   | 2,10   | 2,16   | 2,22   | 2,27   | 2,34   | 2,41   | 2,52   | 2,64   | 2,76   | 2,88   |
| <b>Hidrocarboneto aromático e derivados</b> | <b>Clorobenzeno</b>              | 3,71   | 3,82   | 3,96   | 4,01   | 4,07   | 4,13   | 4,19   | 4,25   | 4,30   | 4,36   | 4,47   | 4,58   | 4,68   | 4,78   |
|   | <b>Benzeno</b>                   | 4,15   | 4,15   | 4,12   | 4,51   | 4,55   | 4,59   | 4,66   | 4,72   | 4,77   | 4,82   | 4,97   | 5,10   | 5,22   | 5,35   |
|   | <b>Estireno</b>                  | 4,30   | 4,56   | 4,81   | 4,96   | 5,07   | 5,18   | 5,32   | 5,42   | 5,58   | 5,73   | 5,95   | 6,20   | 6,45   | 6,69   |
|   |                                  |        | 4,21   | 4,33   | 4,44   | 4,50   | 4,55   | 4,60   | 4,66   | 4,71   | 4,76   | 4,81   | 4,91   | 5,00   | 5,10   |

|                                   |  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                   | <b>Tolueno</b>                           | 7,23   | 7,3    | 7,38   | 7,78   | 7,85   | 7,91   | 8,04   | 8,09   | 8,23   | 8,36   | 8,53   | 8,72   | 8,91   | 9,09   |
|                                   |  | 7,23   | 7,44   | 7,65   | 7,75   | 7,85   | 7,95   | 8,04   | 8,14   | 8,23   | 8,33   | 8,51   | 8,68   | 8,85   | 9,02   |
|                                   | <b><math>\alpha</math>-Metilestireno</b> | 7,82   | 8,28   | 8,73   | 9,01   | 9,18   | 9,33   | 9,63   | 9,83   | 10,07  | 10,34  | 10,73  | 11,17  | 11,60  | 12,02  |
|                                   | <b>o-Xileno</b>                          | 10,86  | 11,12  | 11,38  | 11,55  | 11,63  | 11,72  | 11,88  | 11,93  | 12,11  | 12,28  | 12,45  | 12,66  | 12,87  | 13,07  |
|                                   | <b>Etilbenzeno</b>                       | 12,4   | 12,4   | 12,4   | 13,15  | 13,21  | 13,25  | 13,41  | 13,51  | 13,61  | 13,73  | 14,00  | 14,24  | 14,47  | 14,70  |
|                                   |  | 12,55  | 12,78  | 13,00  | 13,11  | 13,21  | 13,31  | 13,42  | 13,51  | 13,61  | 13,71  | 13,89  | 14,07  | 14,24  | 14,41  |
|                                   | <b>p-Xileno</b>                          | 12,95  | 13,20  | 13,45  | 13,63  | 13,69  | 13,72  | 13,92  | 14     | 14,14  | 14,29  | 14,45  | 14,65  | 14,85  | 15,03  |
|                                   | <b>m-Xileno</b>                          | 13,64  | 13,90  | 14,16  | 14,31  | 14,40  | 14,5   | 14,64  | 14,69  | 14,86  | 15,02  | 15,19  | 15,39  | 15,59  | 15,78  |
| <b>Cicloalcano e cicloalceno</b>  | <b>Ciclopentano</b>                      | 46,97  | 43,32  | 40,14  | 38,69  | 37,35  | 36,24  | 34,89  | 33,5   | 32,71  | 31,83  | 29,87  | 28,22  | 26,73  | 25,39  |
|                                   | <b>Ciclo-hexano</b>                      | 66,22  | 61,09  | 56,61  | 54,69  | 52,69  | 50,9   | 49,22  | 47,36  | 46,15  | 44,92  | 42,15  | 39,82  | 37,73  | 35,83  |
|                                   | <b>Ciclo-heptano</b>                     | 72,83  | 68,27  | 64,23  | 62,67  | 60,63  | 58,82  | 57,41  | 55,41  | 54,52  | 53,57  | 50,70  | 48,44  | 46,39  | 44,51  |
|                                   | <b>Ciclo-octano</b>                      | 91,95  | 86,49  | 81,65  | 79,55  | 77,32  | 75,4   | 73,43  | 71,1   | 69,92  | 68,62  | 65,28  | 62,53  | 60,02  | 57,72  |
|                                   | <b>Metilciclo-hexano</b>                 | 101,50 | 93,88  | 87,21  | 84,25  | 81,35  | 79     | 76,17  | 73,02  | 71,56  | 69,85  | 65,55  | 62,05  | 58,89  | 56,02  |
|                                   | <b>Ciclo-hexeno</b>                      | 24,51  | 23,79  | 23,13  | 22,84  | 22,52  | 22,3   | 21,96  | 21,48  | 21,44  | 21,31  | 20,73  | 20,30  | 19,89  | 19,52  |
| <b>Alcano, alceno e alquino</b>   | <b>1-Pentino</b>                         | 4,19   | 4,48   | 4,77   | 4,89   | 5,06   | 5,25   | 5,36   | 5,51   | 5,65   | 5,78   | 6,09   | 6,39   | 6,68   | 6,97   |
|                                   | <b>1-Hexino</b>                          | 6,32   | 6,74   | 7,16   | 7,33   | 7,57   | 7,85   | 7,99   | 8,19   | 8,41   | 8,61   | 9,04   | 9,46   | 9,87   | 10,28  |
|                                   | <b>1-Heptino</b>                         | 10,25  | 10,82  | 11,38  | 11,63  | 11,95  | 12,3   | 12,50  | 12,74  | 13,06  | 13,33  | 13,87  | 14,41  | 14,94  | 15,47  |
|                                   | <b>1-Octino</b>                          | 16,56  | 17,30  | 18,02  | 18,32  | 18,73  | 19,2   | 19,43  | 19,73  | 20,12  | 20,45  | 21,13  | 21,79  | 22,43  | 23,06  |
|                                   | <b>1-Hexeno</b>                          | 72,99  | 67,97  | 63,54  | 61,71  | 59,63  | 57,87  | 56,14  | 53,94  | 53,03  | 51,97  | 48,94  | 46,54  | 44,37  | 42,39  |
|                                   | <b>1-Hepteno</b>                         | 101,70 | 95,93  | 90,79  | 88,9   | 86,18  | 83,76  | 82,04  | 79,33  | 78,30  | 77,17  | 73,32  | 70,37  | 67,67  | 65,19  |
|                                   | <b>1-Octeno</b>                          | 164,02 | 154,20 | 145,47 | 141,84 | 137,68 | 134,44 | 130,69 | 125,75 | 124,40 | 122,5  | 116,05 | 111,12 | 106,62 | 102,50 |
|                                   | <b>1-Deceno</b>                          | 375,59 | 352,25 | 331,57 | 322,82 | 313,14 | 305,86 | 296,65 | 284,63 | 281,82 | 277,46 | 262,22 | 250,65 | 240,11 | 230,47 |
|                                   | <b>n-Octano</b>                          | 422,72 | 380,73 | 344,95 | 330,66 | 314,23 | 302,07 | 287,68 | 268,5  | 264,59 | 258,36 | 235,23 | 218,53 | 203,74 | 190,58 |
|                                   | <b>n-Nonano</b>                          | 597,90 | 541,96 | 494,00 | 475,82 | 452,59 | 432,95 | 416,60 | 393,64 | 385,14 | 375,5  | 344,86 | 321,84 | 301,35 | 283,03 |
|                                   | <b>n-Decano</b>                          | 875,50 | 795,82 | 727,31 | 704,04 | 668,00 | 637,87 | 616,33 | 579,72 | 571,06 | 560,12 | 512,97 | 479,67 | 449,97 | 423,37 |
| <b>Terpeno e composto natural</b> | <b>(-)-borneol</b>                       | 9,42   | 8,01   | 6,88   | 6,40   | 5,96   | 5,56   | 5,20   | 4,87   | 4,78   | 4,29   | 3,60   | 3,32   | 3,06   | 2,84   |
|                                   | <b>Geraniol</b>                          | 3,65   | 3,96   | 4,15   | 4,42   | 4,60   | 4,74   | 5,08   | 5,06   | 5,57   | 5,39   | 5,26   | 5,84   | 6,44   | 6,92   |
|                                   | <b>(-)-Isopulegol</b>                    | 4,36   | 4,83   | 5,32   | 5,57   | 5,83   | 6,09   | 6,35   | 6,62   | 6,78   | 7,17   | 7,87   | 8,42   | 8,97   | 9,34   |
|                                   | <b>DL-citronelol</b>                     | 5,75   | 6,08   | 6,29   | 6,59   | 6,77   | 6,92   | 7,27   | 7,25   | 7,77   | 7,58   | 7,45   | 8,04   | 8,63   | 9,04   |
|                                   | <b>L(-)-mentol</b>                       | 7,49   | 7,93   | 8,23   | 8,59   | 8,84   | 9,02   | 9,46   | 9,45   | 10,10  | 9,88   | 9,68   | 10,44  | 11,17  | 11,90  |

|                |  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                | <b>(S)-(+)-carvona</b>                     | 32,83  | 33,56  | 34,27  | 34,62  | 34,95  | 35,29  | 35,61  | 35,93  | 35,70  | 36,56  | 37,64  | 38,20  | 38,70  | 38,10  |
|                | <b>Cânfora</b>                             | 51,15  | 51,20  | 51,23  | 51,28  | 51,30  | 51,32  | 51,36  | 51,37  | 51,42  | 51,41  | 51,43  | 51,46  | 51,49  | 51,58  |
|                | <b>Fenchona</b>                            | 80,78  | 77,56  | 74,63  | 73,27  | 71,97  | 70,73  | 69,54  | 68,40  | 67,88  | 66,26  | 63,56  | 62,09  | 61,24  | 59,35  |
|                | <b>Mentona</b>                             | 94,24  | 93,63  | 93,06  | 92,79  | 92,52  | 92,27  | 92,02  | 91,78  | 92,79  | 91,32  | 91,42  | 91,53  | 91,08  | 90,86  |
|                | <b>Eucaliptol</b>                          | 205,88 | 197,57 | 189,63 | 186,54 | 182,98 | 180,00 | 176,90 | 174,02 | 171,33 | 168,53 | 163,23 | 160,88 | 155,07 | 148,60 |
|                | <b>Linalol</b>                             | 23,48  | 30,93  | 36,17  | 45,44  | 51,90  | 57,72  | 73,11  | 72,38  | 101,26 | 89,72  | 85,73  | 118,63 | 161,79 | 213,13 |
|                | <b><math>\beta</math>-pineno</b>           | 285,79 | 270,55 | 256,84 | 250,62 | 244,63 | 238,99 | 233,60 | 228,47 | 223,61 | 218,92 | 210,73 | 201,65 | 195,20 | 188,20 |
|                | <b><math>\alpha</math>-pineno</b>          | 491,80 | 450,30 | 414,66 | 398,18 | 383,21 | 368,88 | 355,64 | 343,12 | 331,35 | 320,35 | 301,13 | 279,40 | 266,50 | 252,23 |
| <b>Epóxido</b> | <b>Óxido de <math>\alpha</math>-pineno</b> | 75,52  | 78,04  | 79,52  | 81,70  | 83,01  | 84,06  | 86,45  | 86,36  | 89,86  | 88,60  | 88,60  | 91,21  | 94,04  | 99,10  |

Tabela A2. Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C<sub>6</sub>mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [62, 63].

| Líquido iônico |                    | [C <sub>6</sub> MIM]Cl  |        |        |        |        |        |        |
|----------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |
| Temperatura    |                    | 313,15  | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 |
|                |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                |                    | 40  | 50     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    |
| Família        | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |        |        |
| Água e álcool  | Água               |   |        |        |        |        |        |        |
|                | Metanol            | 0,146   | 0,1404 | 0,1356 | 0,1324 | 0,129  | 0,1264 |        |
|                | Etanol             | 0,2713  | 0,251  | 0,2357 | 0,1278 | 0,1327 | 0,1376 | 0,1426 |
|                |                    |   |        |        | 0,2242 | 0,2138 | 0,207  |        |
|                | 1-Propanol         | 0,3096  | 0,2862 | 0,2678 | 0,2531 | 0,2427 | 0,2328 |        |
|                | 2-Propanol         | 0,3412  | 0,3161 | 0,294  | 0,2786 | 0,2637 | 0,2517 |        |
|                | 2-Metil-1-propanol | 0,3768  | 0,3506 | 0,3248 | 0,305  | 0,2867 | 0,2735 |        |
|                | 1-Butanol          | 0,4225  | 0,3854 | 0,3539 | 0,3279 | 0,3096 | 0,2921 |        |
|                | 2-Butanol          | 0,5439  | 0,4918 | 0,4431 | 0,4087 | 0,3764 | 0,3561 |        |
|                | 1-pentanol         | 0,4855  | 0,4403 | 0,4031 | 0,3695 | 0,3414 | 0,3238 |        |
|                | 2-Metil-1-butanol  | 3,199   | 3,123  | 3,058  | 2,999  | 2,943  | 2,902  | 2,849  |

|                                  |                          |                              |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Nitrila</b>                   | <b>Acetonitrila</b>      | 3,962                        | 3,862  | 3,772  | 3,681  | 3,582  | 3,48   | 3,423  |
| <b>Cetona</b>                    | <b>Acetona</b>           | 1,223                        | 1,169  | 1,119  | 1,087  | 1,062  | 1,036  | 2,108  |
|                                  |                          | 1,566                        | 1,649  | 1,732  | 1,816  | 1,888  | 1,976  | 2,051  |
| <b>Éster</b>                     | <b>Acetato de metila</b> | 2,331                        | 2,413  | 2,492  | 2,574  | 2,65   | 2,682  | 2,807  |
|                                  | <b>Acetato de etila</b>  | 3,027                        | 3,208  | 3,387  | 3,573  | 3,743  | 3,896  | 4,109  |
| <b>Éter</b>                      | <b>1,4-Dioxano</b>       | 5,058                        | 5,201  | 5,343  | 5,488  | 5,632  | 5,77   | 5,893  |
|                                  | <b>Tetraidrofurano</b>   | 2,637                        | 2,681  | 2,705  | 2,745  | 2,789  | 2,849  | 2,868  |
| <b>Éteres simples</b>            | <b>Éter dietílico</b>    | 416,1                        | 353,1  | 302,5  | 264,7  | 230,8  | 188,4  | 184,1  |
| <b>Composto halogenado</b>       | <b>Clorofórmio</b>       | 0,239                        | 0,2477 | 0,2552 | 0,1419 | 0,1634 | 0,1864 | 0,2129 |
|                                  |                          | 0,2245                       | 0,2373 | 0,2499 | 0,2627 | 0,2739 | 0,2873 | 0,2989 |
|                                  | <b>Diclorometano</b>     | 0,3548                       | 0,3826 | 0,4154 | 0,3577 | 0,3967 | 0,4388 | 0,4834 |
|                                  |                          | 0,3488                       | 0,3799 | 0,4115 | 0,4439 | 0,4762 | 0,5098 | 0,5431 |
|                                  |                          | <b>Tetracloro de carbono</b> | 1,739  | 1,817  | 1,913  | 1,215  | 1,331  | 1,456  |
| 1,684                            | 1,796                    |                              | 1,908  | 2,019  | 2,135  | 2,242  | 2,354  |        |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b>  | <b>Benzeno</b>           | 5,307                        | 5,071  | 4,864  | 4,658  | 4,472  | 4,28   | 4,147  |
|                                  | <b>Estireno</b>          | 2,337                        | 2,384  | 2,438  | 2,476  | 2,536  | 2,59   | 2,627  |
|                                  | <b>Tolueno</b>           | 8,033                        | 7,605  | 7,27   | 2,723  | 2,816  | 2,924  | 3,05   |
|                                  |                          | 7,910                        | 7,567  | 7,258  | 6,981  | 6,721  | 6,496  | 6,282  |
|                                  | <b>o-Xileno</b>          | 8,705                        | 8,329  | 7,918  | 7,631  | 7,308  | 7,069  | 6,812  |
|                                  | <b>Etilbenzeno</b>       | 7,337                        | 6,944  | 6,598  | 6,304  | 6,009  | 5,761  | 5,533  |
|                                  | <b>p-Xileno</b>          | 3,424                        | 3,334  | 3,259  | 3,195  | 3,151  | 3,118  | 3,052  |
|                                  | <b>m-Xileno</b>          | 8,41                         | 8,021  | 7,673  | 4,193  | 4,207  | 4,255  | 4,347  |
| 8,321                            | 7,955                    | 7,626                        | 7,325  | 7,065  | 6,809  | 6,588  |        |        |
| <b>Cicloalcano e cicloalceno</b> | <b>Ciclohexano</b>       | 31,74                        | 30,25  | 28,87  | 13,03  | 12,84  | 12,79  | 12,62  |
|                                  |                          | 29,82                        | 29,13  | 28,49  | 27,93  | 27,29  | 26,88  | 26,38  |
|                                  | <b>Metilciclohexano</b>  | 44,56                        | 41,59  | 39,01  | 37     | 35,21  | 33,91  | 32,11  |
|                                  | <b>Ciclohexeno</b>       | 15,9                         | 15,11  | 14,34  | 13,76  | 13,29  | 12,9   | 12,37  |
| <b>Alcano</b>                    | <b>n-Hexano</b>          | 88,98                        | 87,08  | 85,33  | 83,75  | 82,17  | 80,87  | 79,55  |
|                                  | <b>n-Heptano</b>         | 98,98                        | 96,11  | 93,48  | 91,27  | 88,44  | 87,01  | 84,91  |

|                               |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>n-Octano</b>               | 105,77 | 102,36 | 99,26  | 96,6   | 93,49  | 91,61  | 89,23  |
| <b>2,2,4-Trimethylpentano</b> | 124,72 | 117,82 | 112,86 | 107,51 | 102,54 | 100,41 | 95,82  |
| <b>n-Nonano</b>               | 135,42 | 128,62 | 122,54 | 117,19 | 111,92 | 107,79 | 103,61 |
| <b>n-Decano</b>               | 184,89 | 170,25 | 158,39 | 148,69 | 138,46 | 130,17 | 122,89 |

**Tabela A3.** Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C<sub>8</sub>mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [64, 65].

| Líquido iônico             |                    | [C <sub>8</sub> MIM]Cl  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura                |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |
|                            |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                            |                    | 25  | 35     | 40     | 45     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    | 110    | 120    | 130    | 140    | 150    |
| Família                    | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Água e álcool              | Água               | 0,055   | 0,060  | 0,067  | 0,073  | 0,079  | 0,085  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | Metanol            |   |        | 0,08   |        |        |        | 0,086  | 0,090  | 0,096  | 0,101  | 0,106  | 0,114  |        |        |
|                            | Etanol             |   |        | 0,12   |        |        |        | 0,135  | 0,141  | 0,149  | 0,155  | 0,163  | 0,170  |        |        |
|                            | 1-Propanol         |   |        | 0,12   |        |        |        | 0,150  | 0,158  | 0,169  | 0,179  | 0,190  | 0,202  |        |        |
|                            | 2-Propanol         |   |        | 0,25   |        |        |        | 0,199  | 0,212  | 0,224  | 0,237  | 0,252  | 0,270  |        |        |
|                            | 2-Metil-1-propanol |   |        | 0,54   |        |        |        | 0,162  | 0,174  | 0,185  | 0,196  | 0,209  | 0,224  |        |        |
|                            | 1-Butanol          |   |        | 0,89   |        |        |        | 0,170  | 0,179  | 0,191  | 0,202  | 0,215  | 0,228  |        |        |
|                            | 2-Butanol          |   |        |        |        |        |        | 0,222  | 0,237  | 0,259  | 0,280  | 0,298  | 0,324  |        |        |
|                            | 2-Metil-2-propanol |   |        |        |        |        |        | 0,315  | 0,340  | 0,374  | 0,403  | 0,438  | 0,479  |        |        |
| Composto halogenado        | Clorofórmio        |   |        | 0,09   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | Diclorometano      |   |        | 0,22   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Terpeno e composto natural | (-)-Isopulegol     |   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,79   | 0,88   |
|                            | L(-)-mentol        |   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,75   |
|                            | Linalol            |   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,71   | 0,78   |
| Nitrila e amina aromática  | Acetonitrila       |   |        | 0,86   |        | 0,963  | 0,961  | 0,960  | 0,959  | 0,955  | 0,953  |        |        |        |        |
|                            | Piridina           | 0,934   | 0,946  | 0,951  | 0,957  | 0,973  | 0,982  | 0,992  | 0,999  | 1,009  | 1,018  | 1,025  | 1,032  | 1,040  | 1,046  |

|                            |                           |         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cetona e aldeído           | Acetona                   | 3,064   | 2,893  | 2,815  | 2,741  | 2,555  | 2,434  | 2,312  | 2,218  | 2,139  | 2,086  | 1,997  | 1,931  | 1,871  | 1,815  |
|                            | 2-Butanona                | 2,956   | 2,883  | 2,849  | 2,816  | 2,739  | 2,670  | 2,612  | 2,565  | 2,525  | 2,508  | 2,454  | 2,418  | 2,385  | 2,354  |
| Éster                      | Acetato de metila         | 4,357   | 4,117  | 4,007  | 3,904  | 3,651  | 3,465  | 3,296  | 3,156  | 3,076  | 2,976  | 2,856  | 2,763  | 2,678  | 2,600  |
|                            | Acetato de vinila         | 3,755   | 3,646  | 3,596  | 3,547  | 3,419  | 3,336  | 3,256  | 3,190  | 3,120  | 3,083  | 3,017  | 2,966  | 2,918  | 2,873  |
|                            | Acetato de etila          | 5,623   | 5,385  | 5,275  | 5,171  | 4,922  | 4,698  | 4,558  | 4,418  | 4,293  | 4,209  | 4,075  | 3,975  | 3,881  | 3,794  |
| Éter                       | 1,4-Dioxano               | 2,209   | 2,176  | 2,160  | 2,145  | 2,120  | 2,068  | 2,040  | 2,032  | 2,008  | 2,002  | 1,973  | 1,956  | 1,939  | 1,924  |
|                            | Tetraidrofurano           | 3,623   | 3,452  | 3,374  | 3,300  | 3,112  | 2,987  | 2,857  | 2,761  | 2,684  | 2,623  | 2,530  | 2,460  | 2,395  | 2,335  |
| Éter simples               | Éter dietílico            | 37,065  | 32,541 | 30,586 | 28,804 | 24,672 | 21,780 | 19,703 | 17,790 | 16,533 | 15,458 | 14,056 | 13,035 | 12,132 | 11,330 |
| Tiofeno                    | Tiofeno                   | 0,965   | 0,998  | 1,014  | 1,031  | 1,080  | 1,108  | 1,136  | 1,158  | 1,186  | 1,227  | 1,244  | 1,269  | 1,293  | 1,316  |
| Hidrocarboneto aromático   | Tolueno                   | 2,546   | 2,594  | 2,616  | 2,639  | 2,705  | 2,746  | 2,773  | 2,820  | 2,850  | 2,893  | 2,921  | 2,952  | 2,982  | 3,011  |
|                            | Etilbenzeno               | 3,801   | 3,855  | 3,881  | 3,907  | 3,975  | 4,029  | 4,067  | 4,112  | 4,145  | 4,186  | 4,223  | 4,257  | 4,290  | 4,322  |
|                            | p-Xyleno                  | 3,173   | 3,304  | 3,369  | 3,432  | 3,858  | 3,929  | 3,970  | 3,959  | 3,964  | 4,032  | 4,290  | 4,392  | 4,491  | 4,587  |
| Cicloalcano                | Ciclohexano               | 10,5    | 9,71   | 8,86   | 9,56   | 41,088 | 34,909 | 30,205 | 26,477 | 23,569 | 20,473 | 18,329 | 16,414 | 14,777 | 13,370 |
|                            | Metilciclohexano          | 68,734  | 58,475 | 54,144 | 50,256 | 41,251 | 35,602 | 31,291 | 27,869 | 25,423 | 22,935 | 20,618 | 18,774 | 17,173 | 15,775 |
| Alcano                     | n-Heptano                 | 103,859 | 92,457 | 87,478 | 82,911 | 72,468 | 65,034 | 57,437 | 54,628 | 51,097 | 47,199 | 43,676 | 40,829 | 38,293 | 36,024 |
|                            | n-Octano                  | 75,869  | 69,692 | 66,931 | 64,361 | 57,907 | 53,72  | 50,495 | 47,17  | 44,635 | 42,815 | 40,303 | 38,368 | 36,613 | 35,015 |
|                            | n-Nonano                  | 56,217  | 53,563 | 52,344 | 51,190 | 48,259 | 46,25  | 44,375 | 42,823 | 41,727 | 40,552 | 39,211 | 38,127 | 37,124 | 36,193 |
|                            | n-Decano                  | 55,617  | 53,450 | 52,449 | 51,497 | 49,64  | 46,968 | 45,499 | 44,258 | 43,692 | 42,743 | 41,368 | 40,426 | 39,550 | 38,733 |
| Terpeno e composto natural | Fenchona                  | 6,66    | 6,70   | 6,72   | 6,75   | 6,81   | 6,85   | 6,88   | 6,92   | 6,94   | 6,99   | 7,01   | 7,04   | 7,06   | 7,09   |
|                            | Mentona                   | 5,48    | 5,61   | 5,67   | 5,74   | 5,92   | 6,03   | 6,15   | 6,25   | 6,38   | 6,46   | 6,51   | 6,61   | 6,76   | 6,83   |
|                            | p-cimeno                  | 7,84    | 7,94   | 7,99   | 8,03   | 8,16   | 8,25   | 8,32   | 8,40   | 8,50   | 8,54   | 8,57   | 8,61   | 8,73   | 8,82   |
|                            | $\gamma$ -terpineno       | 8,57    | 8,74   | 8,82   | 8,90   | 9,14   | 9,28   | 9,43   | 9,56   | 9,66   | 9,84   | 9,94   | 10,07  | 10,17  | 10,24  |
|                            | Eucaliptol                | 14,67   | 14,02  | 13,72  | 13,43  | 12,66  | 12,21  | 11,79  | 11,41  | 11,14  | 10,71  | 10,40  | 10,16  | 9,92   | 9,74   |
|                            | Limoneno                  | 14,11   | 13,76  | 13,60  | 13,44  | 13,01  | 12,75  | 12,52  | 12,29  | 12,10  | 11,89  | 11,68  | 11,51  | 11,49  | 11,19  |
|                            | Mirceno                   | 9,26    | 9,69   | 9,91   | 10,12  | 10,74  | 11,14  | 11,54  | 11,92  | 12,26  | 12,81  | 12,96  | 13,31  | 13,64  | 14,16  |
|                            | $\beta$ -pineno           | 15,52   | 15,11  | 14,91  | 14,72  | 14,21  | 13,90  | 13,62  | 13,35  | 13,17  | 12,89  | 12,62  | 12,36  | 12,28  | 12,19  |
| $\alpha$ -pineno           | 23,86                     | 22,87   | 22,42  | 21,99  | 20,82  | 20,13  | 19,49  | 18,91  | 18,27  | 18,13  | 17,36  | 16,92  | 16,68  | 16,26  |        |
| Epóxido                    | Óxido de $\alpha$ -pineno | 1,77    | 1,91   | 1,98   | 2,05   | 2,26   | 2,40   | 2,54   | 2,68   | 2,76   | 2,96   | 3,13   | 3,3    | 3,54   | 3,32   |

**Tabela A4.** Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para o [C<sub>12</sub>mim]Cl. Artigo principal: [37], dados retirados de [48, 49].

| Líquido iônico             |                    | [C <sub>12</sub> MIM]Cl   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura                |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |        |
|                            |                    | 333,15  | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 | 383,15 | 393,15 | 403,15 | 413,15 | 423,2  |        |
|                            |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                            |                    | 60  | 70     | 80     | 90     | 100    | 110    | 120    | 130    | 140    | 150    |        |
| Família                    | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Água e álcool              | Água               | 0,055   | 0,060  | 0,065  | 0,069  | 0,076  | 0,089  |        |        |        |        |        |
|                            | Metanol            |   |        |        |        | 0,089  | 0,091  | 0,095  | 0,098  | 0,103  | 0,106  |        |
|                            | Etanol             |   |        |        |        | 0,129  | 0,134  | 0,137  | 0,142  | 0,146  | 0,152  |        |
|                            | 1-Propanol         |   |        |        |        | 0,130  | 0,142  | 0,140  | 0,148  | 0,157  | 0,168  |        |
|                            | 2-Propanol         |   |        |        |        | 0,171  | 0,176  | 0,183  | 0,195  | 0,207  | 0,217  |        |
|                            | 2-Metil-1-propanol |   |        |        |        | 0,131  | 0,139  | 0,147  | 0,156  | 0,164  | 0,175  |        |
|                            | 1-Butanol          |   |        |        |        | 0,135  | 0,145  | 0,150  | 0,159  | 0,169  | 0,181  |        |
|                            | 2-Butanol          |   |        |        |        | 0,179  | 0,191  | 0,202  | 0,215  | 0,228  | 0,245  |        |
|                            | 2-Metil-2-propanol |   |        |        |        | 0,232  | 0,252  | 0,255  | 0,274  | 0,297  | 0,320  |        |
| Terpeno e composto natural | (-)-Isopulegol     |   |        |        |        |        |        |        |        | 0,50   | 0,54   |        |
|                            | L(-)-mentol        |   |        |        |        |        |        |        |        | 0,41   | 0,45   |        |
|                            | Linalol            |   |        |        |        |        |        |        |        | 0,42   | 0,47   |        |
| Nitrila e amina aromática  | Acetonitrila       | 1,174   | 1,159  | 1,151  | 1,138  | 1,118  | 1,100  | 1,094  | 1,083  | 1,072  | 1,062  |        |
|                            | Piridina           | 1,033   | 1,037  | 1,039  | 1,042  | 1,043  | 1,046  | 1,048  | 1,050  | 1,052  | 1,054  |        |
| Cetona e aldeído           | Acetona            | 2,067   | 1,989  | 1,941  | 1,897  | 1,856  | 1,813  | 1,773  | 1,737  | 1,703  | 1,672  |        |
|                            | 2-Butanona         | 2,113   | 2,093  | 2,058  | 2,043  | 2,029  | 2,021  | 1,998  | 1,983  | 1,969  | 1,956  |        |
| Éster                      | Acetato de metila  | 2,496   | 2,448  | 2,397  | 2,350  | 2,315  | 2,275  | 2,239  | 2,206  | 2,175  | 2,145  |        |

|                                   |                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   | <b>Acetato de vinila</b> | 2,463 | 2,432 | 2,397 | 2,395 | 2,353 | 2,331 | 2,313 | 2,293 | 2,274 | 2,256 |
|                                   | <b>Acetato de etila</b>  | 2,919 | 2,866 | 2,851 | 2,800 | 2,777 | 2,772 | 2,734 | 2,710 | 2,688 | 2,667 |
| <b>Éter</b>                       | <b>1,4-Dioxano</b>       | 1,670 | 1,660 | 1,644 | 1,630 | 1,619 | 1,608 | 1,597 | 1,587 | 1,578 | 1,569 |
|                                   | <b>Tetraidrofurano</b>   | 1,668 | 1,637 | 1,625 | 1,588 | 1,574 | 1,556 | 1,536 | 1,519 | 1,503 | 1,487 |
| <b>Éter simples</b>               | <b>Éter dietílico</b>    | 4,797 | 4,646 | 4,481 | 4,319 | 4,106 | 4,072 | 3,921 | 3,812 | 3,711 | 3,617 |
| <b>Tiofeno</b>                    | <b>Tiofeno</b>           | 0,808 | 0,834 | 0,857 | 0,881 | 0,916 | 0,935 | 0,959 | 0,982 | 1,005 | 1,027 |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b>   | <b>Benzeno</b>           | 1,214 | 1,239 | 1,261 | 1,281 | 1,302 | 1,318 | 1,339 | 1,357 | 1,374 | 1,390 |
|                                   | <b>Tolueno</b>           | 1,467 | 1,504 | 1,556 | 1,586 | 1,672 | 1,695 | 1,741 | 1,784 | 1,826 | 1,866 |
|                                   | <b>Etilbenzeno</b>       | 1,840 | 1,903 | 1,936 | 2,000 | 2,069 | 2,096 | 2,151 | 2,198 | 2,243 | 2,288 |
|                                   | <b>p-Xileno</b>          | 1,875 | 1,942 | 1,988 | 2,037 | 2,128 | 2,161 | 2,218 | 2,270 | 2,321 | 2,370 |
| <b>Cicloalcano</b>                | <b>Ciclohexano</b>       | 3,973 | 3,809 | 3,802 | 3,624 | 3,665 | 3,558 | 3,495 | 3,437 | 3,383 | 3,333 |
|                                   | <b>Metilciclohexano</b>  | 4,099 | 4,059 | 4,028 | 4,044 | 4,020 | 3,977 | 3,972 | 3,956 | 3,941 | 3,926 |
| <b>Alcano</b>                     | <b>n-Heptano</b>         | 5,784 | 5,821 | 5,911 | 6,017 | 6,100 | 6,219 | 6,268 | 6,343 | 6,416 | 6,486 |
|                                   | <b>n-Octano</b>          | 5,961 | 5,973 | 6,144 | 6,119 | 6,279 | 6,238 | 6,334 | 6,389 | 6,442 | 6,493 |
|                                   | <b>n-Nonano</b>          | 6,417 | 6,529 | 6,714 | 6,767 | 6,965 | 7,032 | 7,160 | 7,270 | 7,376 | 7,479 |
|                                   | <b>n-Decano</b>          | 7,355 | 7,382 | 7,490 | 7,521 | 7,545 | 7,698 | 7,707 | 7,759 | 7,810 | 7,859 |
| <b>Terpeno e composto natural</b> | <b>Fenchona</b>          | 4,23  | 4,19  | 4,15  | 4,12  | 4,06  | 4,06  | 4,06  | 4,02  | 3,97  | 3,93  |
|                                   | <b>Mentona</b>           | 3,43  | 3,45  | 3,47  | 3,49  | 3,50  | 3,52  | 3,54  | 3,55  | 3,56  | 3,58  |
|                                   | <b>p-Cimeno</b>          | 3,64  | 3,69  | 3,75  | 3,80  | 3,84  | 3,92  | 3,95  | 4,00  | 4,03  | 4,08  |
|                                   | <b>γ-terpineno</b>       | 2,85  | 3,00  | 3,15  | 3,29  | 3,38  | 3,59  | 3,75  | 3,91  | 4,01  | 4,04  |
|                                   | <b>Eucaliptol</b>        | 4,85  | 4,67  | 4,52  | 4,38  | 4,21  | 4,14  | 4,07  | 3,89  | 3,79  | 3,73  |
|                                   | <b>Limoneno</b>          | 3,93  | 3,98  | 4,04  | 4,09  | 4,13  | 4,17  | 4,24  | 4,25  | 4,30  | 4,34  |
|                                   | <b>Mirceno</b>           | 3,77  | 3,97  | 4,18  | 4,38  | 4,56  | 4,77  | 5,01  | 5,14  | 5,40  | 5,50  |
|                                   | <b>β-pineno</b>          | 4,02  | 4,05  | 4,08  | 4,10  | 4,12  | 4,15  | 4,18  | 4,20  | 4,21  | 4,23  |
|                                   | <b>α-pineno</b>          | 4,44  | 4,56  | 4,67  | 4,78  | 4,88  | 4,97  | 5,09  | 5,21  | 5,24  | 5,36  |
| <b>Epóxido</b>                    | <b>Óxido de α-pineno</b> | 1,89  | 2,08  | 2,27  | 2,46  | 2,73  | 2,86  | 3,04  | 3,18  | 3,39  | 3,92  |

**Apêndice B** – Tabela comparativa dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>4</sub>mim]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl, [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

**Tabela B1.** Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>4</sub>mim]Cl e [C<sub>6</sub>mim]Cl.

| Líquido iônico |                    | [C <sub>4</sub> MIM]Cl  |        |        |        |        | [C <sub>6</sub> MIM]Cl |        |        |        |        |
|----------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura    |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)                  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |
|                |                    | 333,15  | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 | 333,15                 | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 |
|                |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C)                 | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                |                    | 60  | 70     | 80     | 90     | 100    | 60                     | 70     | 80     | 90     | 100    |
| Família        | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |                        |        |        |        |        |
| Água e álcool  | Água               | 0,03  | 0,04   | 0,04   | 0,05   | 0,05   |                        |        |        |        |        |
|                | Metanol            | 0,09  | 0,10   | 0,11   | 0,12   | 0,13   | 0,1356                 | 0,1324 | 0,129  | 0,1264 |        |
|                | Etanol             | 0,18  | 0,20   | 0,22   | 0,23   | 0,25   | 0,2357                 | 0,1278 | 0,1327 | 0,1376 | 0,1426 |
|                | 1-Propanol         | 0,23  | 0,25   | 0,28   | 0,31   | 0,33   | 0,2678                 | 0,2531 | 0,2427 | 0,2328 |        |
|                | 2-Propanol         | 0,30  | 0,34   | 0,37   | 0,41   | 0,44   | 0,294                  | 0,2786 | 0,2637 | 0,2517 |        |
|                | 2-Metil-1-propanol | 0,30  | 0,33   | 0,37   | 0,40   | 0,44   | 0,3248                 | 0,305  | 0,2867 | 0,2735 |        |
|                | 1-Butanol          | 0,32  | 0,35   | 0,39   | 0,42   | 0,46   | 0,3539                 | 0,3279 | 0,3096 | 0,2921 |        |
|                | 2-Butanol          | 0,41  | 0,45   | 0,50   | 0,55   | 0,61   | 0,4431                 | 0,4087 | 0,3764 | 0,3561 |        |
| Nitrila        | Acetonitrila       | 0,98  | 1,03   | 1,09   | 1,14   | 1,19   | 3,772                  | 3,681  | 3,582  | 3,48   | 3,423  |
| Cetona         | Acetona            | 2,85  | 2,93   | 3,01   | 3,08   | 3,15   | 1,119                  | 1,087  | 1,062  | 1,036  | 2,108  |
| Éster          | Acetato de metila  | 4,56  | 4,66   | 4,76   | 4,86   | 4,95   | 2,492                  | 2,574  | 2,65   | 2,682  | 2,807  |
|                | Acetato de etila   | 8,88  | 8,94   | 8,99   | 9,04   | 9,09   | 3,387                  | 3,573  | 3,743  | 3,896  | 4,109  |
| Éter           | 1,4-Dioxano        | 3,22  | 3,32   | 3,42   | 3,51   | 3,60   | 5,343                  | 5,488  | 5,632  | 5,77   | 5,893  |
|                | Tetrahidrofurano   | 5,62  | 5,64   | 5,65   | 5,66   | 5,68   | 2,705                  | 2,745  | 2,789  | 2,849  | 2,868  |
|                | Tolueno            | 7,23  | 7,3    | 7,38   | 7,85   | 8,04   | 7,27                   | 2,723  | 2,816  | 2,924  | 3,05   |

|                          |                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Hidrocarboneto aromático | Etilbenzeno     | 12,55  | 12,78  | 13,00  | 13,21  | 13,41  | 6,598  | 6,304  | 6,009  | 5,761  | 5,533  |
|                          | p-Xileno        | 12,95  | 13,20  | 13,45  | 13,69  | 13,92  | 7,626  | 7,325  | 7,065  | 6,809  | 6,588  |
| Cicloalcano              | Cicloexano      | 66,22  | 61,09  | 56,61  | 52,69  | 49,22  | 28,49  | 27,93  | 27,29  | 26,88  | 26,38  |
|                          | Metilcicloexano | 101,50 | 93,88  | 87,21  | 81,35  | 76,17  | 39,01  | 37     | 35,21  | 33,91  | 32,11  |
| Alcano                   | n-Octano        | 422,72 | 380,73 | 344,95 | 314,23 | 287,68 | 99,26  | 96,60  | 93,49  | 91,61  | 89,23  |
|                          | n-Nonano        | 597,90 | 541,96 | 494,00 | 452,59 | 416,60 | 122,54 | 117,19 | 111,92 | 107,79 | 103,61 |
|                          | n-Decano        | 875,50 | 795,82 | 727,31 | 668,00 | 616,33 | 158,39 | 148,69 | 138,46 | 130,17 | 122,89 |

Tabela B2. Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

| Líquido iônico |                    | [C <sub>8</sub> MIM]Cl  |        |        |        |        | [C <sub>12</sub> MIM]Cl |        |        |        |        |
|----------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)                   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |
| Temperatura    |                    | 333,15  | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 | 333,15                  | 343,15 | 353,15 | 363,15 | 373,15 |
|                |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C)                  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                |                    | 60  | 70     | 80     | 90     | 100    | 60                      | 70     | 80     | 90     | 100    |
| Família        | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |                         |        |        |        |        |
| Água e álcool  | Água               | 0,055   | 0,060  | 0,067  | 0,073  | 0,079  | 0,055                   | 0,060  | 0,065  | 0,069  | 0,076  |
|                | Metanol            |   |        |        |        | 0,086  |                         |        |        |        | 0,089  |
|                | Etanol             |   |        |        |        | 0,135  |                         |        |        |        | 0,129  |
|                | 1-Propanol         |   |        |        |        | 0,150  |                         |        |        |        | 0,130  |
|                | 2-Propanol         |   |        |        |        | 0,199  |                         |        |        |        | 0,171  |
|                | 2-Metil-1-propanol |   |        |        |        | 0,162  |                         |        |        |        | 0,131  |
|                | 1-Butanol          |   |        |        |        | 0,170  |                         |        |        |        | 0,135  |
|                | 2-Butanol          |   |        |        |        | 0,222  |                         |        |        |        | 0,179  |
| Nitrila        | Acetonitrila       | 0,963   | 0,961  | 0,960  | 0,959  | 0,955  | 1,174                   | 1,159  | 1,151  | 1,138  | 1,118  |
| Cetona         | Acetona            | 2,555   | 2,434  | 2,312  | 2,218  | 2,139  | 2,067                   | 1,989  | 1,941  | 1,897  | 1,856  |
| Éster          | Acetato de metila  | 3,651   | 3,465  | 3,296  | 3,156  | 3,076  | 2,496                   | 2,448  | 2,397  | 2,350  | 2,315  |
|                | Acetato de etila   | 4,922   | 4,698  | 4,558  | 4,418  | 4,293  | 2,919                   | 2,866  | 2,851  | 2,800  | 2,777  |
| Éter           | 1,4-Dioxano        | 2,120   | 2,068  | 2,040  | 2,032  | 2,008  | 1,670                   | 1,660  | 1,644  | 1,630  | 1,619  |

|                                 |                         |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                 | <b>Tetrahidrofurano</b> | 3,112  | 2,987  | 2,857  | 2,761  | 2,684  | 1,668 | 1,637 | 1,625 | 1,588 | 1,574 |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b> | <b>Tolueno</b>          | 2,705  | 2,746  | 2,773  | 2,820  | 2,850  | 1,467 | 1,504 | 1,556 | 1,586 | 1,672 |
|                                 | <b>Etilbenzeno</b>      | 3,975  | 4,029  | 4,067  | 4,112  | 4,145  | 1,840 | 1,903 | 1,936 | 2,000 | 2,069 |
|                                 | <b>p-Xileno</b>         | 3,858  | 3,929  | 3,970  | 3,959  | 3,964  | 1,875 | 1,942 | 1,988 | 2,037 | 2,128 |
| <b>Cicloalcano</b>              | <b>Cicloexano</b>       | 41,088 | 34,909 | 30,205 | 26,477 | 23,569 | 3,973 | 3,809 | 3,802 | 3,624 | 3,665 |
|                                 | <b>Metilcicloexano</b>  | 41,251 | 35,602 | 31,291 | 27,869 | 25,423 | 4,099 | 4,059 | 4,028 | 4,044 | 4,020 |
| <b>Alcano</b>                   | <b>n-Octano</b>         | 57,907 | 53,72  | 50,495 | 47,17  | 44,635 | 5,961 | 5,973 | 6,144 | 6,119 | 6,279 |
|                                 | <b>n-Nonano</b>         | 48,259 | 46,25  | 44,375 | 42,823 | 41,727 | 6,417 | 6,529 | 6,714 | 6,767 | 6,965 |
|                                 | <b>n-Decano</b>         | 49,64  | 46,968 | 45,499 | 44,258 | 43,692 | 7,355 | 7,382 | 7,490 | 7,521 | 7,545 |

**Apêndice C** – Tabela comparativa dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>8</sub>mim]Cl e [C<sub>12</sub>mim]Cl.

**Tabela C1.** Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>8</sub>mim]Cl.

| Líquido iônico             |                    | [C <sub>8</sub> MIM]Cl  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|--------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatura                |                    | T (K)   | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  | T (K)  |
|                            |                    | T (°C)  | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) |
|                            |                    | 60  | 70     | 80     | 90     | 100    | 110    | 120    | 130    | 140    | 150    |
| Família                    | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Água e álcool              | Água               | 0,055   | 0,060  | 0,067  | 0,073  | 0,079  | 0,085  |        |        |        |        |
|                            | Metanol            |   |        |        |        | 0,086  | 0,09   | 0,096  | 0,101  | 0,106  | 0,114  |
|                            | Etanol             |   |        |        |        | 0,135  | 0,141  | 0,149  | 0,155  | 0,163  | 0,17   |
|                            | 1-Propanol         |   |        |        |        | 0,150  | 0,158  | 0,169  | 0,179  | 0,19   | 0,202  |
|                            | 2-Propanol         |   |        |        |        | 0,199  | 0,212  | 0,224  | 0,237  | 0,252  | 0,27   |
|                            | 2-Metil-1-propanol |   |        |        |        | 0,162  | 0,174  | 0,185  | 0,196  | 0,209  | 0,224  |
|                            | 1-Butanol          |   |        |        |        | 0,170  | 0,179  | 0,191  | 0,202  | 0,215  | 0,228  |
|                            | 2-Butanol          |   |        |        |        | 0,222  | 0,237  | 0,259  | 0,28   | 0,298  | 0,324  |
|                            | 2-Metil-2-propanol |   |        |        |        | 0,315  | 0,34   | 0,374  | 0,403  | 0,438  | 0,479  |
| Terpeno e composto natural | (-)-Isopulegol     |   |        |        |        |        |        |        |        | 0,79   | 0,88   |
|                            | L(-)-mentol        |   |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,75   |
|                            | Linalol            |   |        |        |        |        |        |        |        | 0,71   | 0,78   |
| Nitrila e amina aromática  | Acetonitrila       | 0,963   | 0,961  | 0,960  | 0,959  | 0,955  | 0,953  |        |        |        |        |
|                            | Piridina           | 0,973   | 0,982  | 0,992  | 0,999  | 1,009  | 1,018  | 1,025  | 1,032  | 1,040  | 1,046  |
| Cetona                     | Acetona            | 2,555   | 2,434  | 2,312  | 2,218  | 2,139  | 2,086  | 1,997  | 1,931  | 1,871  | 1,815  |
| Éster                      | Acetato de metila  | 3,651   | 3,465  | 3,296  | 3,156  | 3,076  | 2,976  | 2,856  | 2,763  | 2,678  | 2,600  |
|                            | Acetato de vinila  | 3,419   | 3,336  | 3,256  | 3,190  | 3,120  | 3,083  | 3,017  | 2,966  | 2,918  | 2,873  |

|                                   |                          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                   | <b>Acetato de etila</b>  | 4,922  | 4,698  | 4,558  | 4,418  | 4,293  | 4,209  | 4,075  | 3,975  | 3,881  | 3,794  |
| <b>Éter</b>                       | <b>1,4-Dioxano</b>       | 2,120  | 2,068  | 2,040  | 2,032  | 2,008  | 2,002  | 1,973  | 1,956  | 1,939  | 1,924  |
|                                   | <b>Tetraidrofurano</b>   | 3,112  | 2,987  | 2,857  | 2,761  | 2,684  | 2,623  | 2,530  | 2,460  | 2,395  | 2,335  |
| <b>Éter simples</b>               | <b>Éter dietílico</b>    | 24,672 | 21,780 | 19,703 | 17,790 | 16,533 | 15,458 | 14,056 | 13,035 | 12,132 | 11,330 |
| <b>Tiofeno</b>                    | <b>Tiofeno</b>           | 1,080  | 1,108  | 1,136  | 1,158  | 1,186  | 1,227  | 1,244  | 1,269  | 1,293  | 1,316  |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b>   | <b>Tolueno</b>           | 2,705  | 2,746  | 2,773  | 2,820  | 2,850  | 2,893  | 2,921  | 2,952  | 2,982  | 3,011  |
|                                   | <b>Etilbenzeno</b>       | 3,975  | 4,029  | 4,067  | 4,112  | 4,145  | 4,186  | 4,223  | 4,257  | 4,290  | 4,322  |
|                                   | <b>p-Xileno</b>          | 3,858  | 3,929  | 3,970  | 3,959  | 3,964  | 4,032  | 4,290  | 4,392  | 4,491  | 4,587  |
| <b>Cicloalcano</b>                | <b>Ciclo-hexano</b>      | 41,088 | 34,909 | 30,205 | 26,477 | 23,569 | 20,473 | 18,329 | 16,414 | 14,777 | 13,370 |
|                                   | <b>Metilciclo-hexano</b> | 41,251 | 35,602 | 31,291 | 27,869 | 25,423 | 22,935 | 20,618 | 18,774 | 17,173 | 15,775 |
| <b>Alcano</b>                     | <b>n-Octano</b>          | 57,907 | 53,72  | 50,495 | 47,17  | 44,635 | 42,815 | 40,303 | 38,368 | 36,613 | 35,015 |
|                                   | <b>n-Nonano</b>          | 48,259 | 46,25  | 44,375 | 42,823 | 41,727 | 40,552 | 39,211 | 38,127 | 37,124 | 36,193 |
|                                   | <b>n-Decano</b>          | 49,64  | 46,968 | 45,499 | 44,258 | 43,692 | 42,743 | 41,368 | 40,426 | 39,55  | 38,733 |
| <b>Terpeno e composto natural</b> | <b>Fenchona</b>          | 6,81   | 6,85   | 6,88   | 6,92   | 6,94   | 6,99   | 7,01   | 7,04   | 7,06   | 7,09   |
|                                   | <b>Mentona</b>           | 5,92   | 6,03   | 6,15   | 6,25   | 6,38   | 6,46   | 6,51   | 6,61   | 6,76   | 6,83   |
|                                   | <b>Eucaliptol</b>        | 12,66  | 12,21  | 11,79  | 11,41  | 11,14  | 10,71  | 10,40  | 10,16  | 9,92   | 9,74   |
|                                   | <b>β-pineno</b>          | 14,21  | 13,90  | 13,62  | 13,35  | 13,17  | 12,89  | 12,62  | 12,36  | 12,28  | 12,19  |
|                                   | <b>α-pineno</b>          | 20,82  | 20,13  | 19,49  | 18,91  | 18,27  | 18,13  | 17,36  | 16,92  | 16,68  | 16,26  |
| <b>Epóxido</b>                    | <b>Óxido de α-Pineno</b> | 2,26   | 2,40   | 2,54   | 2,68   | 2,76   | 2,96   | 3,13   | 3,30   | 3,54   | 3,32   |

Tabela C2. Valores de coeficientes de atividade a diluição infinita para [C<sub>12</sub>mim]Cl.

| Líquido iônico             |                    | [C <sub>12</sub> MIM]Cl   |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|----------------------------|--------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Temperatura                |                    | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  | <i>T</i> (K)  |
|                            |                    | <i>T</i> (°C)   | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) | <i>T</i> (°C) |
|                            |                    | 60  | 70            | 80            | 90            | 100           | 110           | 120           | 130           | 140           | 150           |
| Família                    | Soluto             | Coeficiente de atividade a diluição infinita ( $\gamma_{13}^{\infty}$ ) |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Água e álcool              | Água               | 0,055   | 0,060         | 0,065         | 0,069         | 0,076         | 0,089         |               |               |               |               |
|                            | Metanol            |   |               |               |               | 0,089         | 0,091         | 0,095         | 0,098         | 0,103         | 0,106         |
|                            | Etanol             |   |               |               |               | 0,129         | 0,134         | 0,137         | 0,142         | 0,146         | 0,152         |
|                            | 1-Propanol         |   |               |               |               | 0,130         | 0,142         | 0,14          | 0,148         | 0,157         | 0,168         |
|                            | 2-Propanol         |   |               |               |               | 0,171         | 0,176         | 0,183         | 0,195         | 0,207         | 0,217         |
|                            | 2-Metil-1-propanol |   |               |               |               | 0,131         | 0,139         | 0,147         | 0,156         | 0,164         | 0,175         |
|                            | 1-Butanol          |   |               |               |               | 0,135         | 0,145         | 0,15          | 0,159         | 0,169         | 0,181         |
|                            | 2-Butanol          |   |               |               |               | 0,179         | 0,191         | 0,202         | 0,215         | 0,228         | 0,245         |
|                            | 2-Metil-2-propanol |   |               |               |               | 0,232         | 0,252         | 0,255         | 0,274         | 0,297         | 0,32          |
| Terpeno e composto natural | (-)-Isopulegol     |   |               |               |               |               |               |               |               | 0,50          | 0,54          |
|                            | L(-)-mentol        |   |               |               |               |               |               |               |               | 0,41          | 0,45          |
|                            | Linalol            |   |               |               |               |               |               |               |               | 0,42          | 0,47          |
| Nitrila e amina aromática  | Acetonitrila       | 1,174   | 1,159         | 1,151         | 1,138         | 1,118         | 1,100         | 1,094         | 1,083         | 1,072         | 1,062         |
|                            | Piridina           | 1,033   | 1,037         | 1,039         | 1,042         | 1,043         | 1,046         | 1,048         | 1,050         | 1,052         | 1,054         |
| Cetona                     | Acetona            | 2,067   | 1,989         | 1,941         | 1,897         | 1,856         | 1,813         | 1,773         | 1,737         | 1,703         | 1,672         |
| Éster                      | Acetato de metila  | 2,496   | 2,448         | 2,397         | 2,350         | 2,315         | 2,275         | 2,239         | 2,206         | 2,175         | 2,145         |
|                            | Acetato de vinila  | 2,463   | 2,432         | 2,397         | 2,395         | 2,353         | 2,331         | 2,313         | 2,293         | 2,274         | 2,256         |
|                            | Acetato de etila   | 2,919   | 2,866         | 2,851         | 2,800         | 2,777         | 2,772         | 2,734         | 2,710         | 2,688         | 2,667         |
| Éter                       | 1,4-Dioxano        | 1,670   | 1,660         | 1,644         | 1,630         | 1,619         | 1,608         | 1,597         | 1,587         | 1,578         | 1,569         |
|                            | Tetraidrofurano    | 1,668   | 1,637         | 1,625         | 1,588         | 1,574         | 1,556         | 1,536         | 1,519         | 1,503         | 1,487         |

|                                   |                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Éter simples</b>               | <b>Éter dietílico</b>    | 4,797 | 4,646 | 4,481 | 4,319 | 4,106 | 4,072 | 3,921 | 3,812 | 3,711 | 3,617 |
| <b>Tiofeno</b>                    | <b>Tiofeno</b>           | 0,808 | 0,834 | 0,857 | 0,881 | 0,916 | 0,935 | 0,959 | 0,982 | 1,005 | 1,027 |
| <b>Hidrocarboneto aromático</b>   | <b>Tolueno</b>           | 1,467 | 1,504 | 1,556 | 1,586 | 1,672 | 1,695 | 1,741 | 1,784 | 1,826 | 1,866 |
|                                   | <b>Etilbenzeno</b>       | 1,840 | 1,903 | 1,936 | 2,000 | 2,069 | 2,096 | 2,151 | 2,198 | 2,243 | 2,288 |
|                                   | <b>p-Xileno</b>          | 1,875 | 1,942 | 1,988 | 2,037 | 2,128 | 2,161 | 2,218 | 2,270 | 2,321 | 2,370 |
| <b>Cicloalcano</b>                | <b>Ciclo-hexano</b>      | 3,973 | 3,809 | 3,802 | 3,624 | 3,665 | 3,558 | 3,495 | 3,437 | 3,383 | 3,333 |
|                                   | <b>Metilciclo-hexano</b> | 4,099 | 4,059 | 4,028 | 4,044 | 4,020 | 3,977 | 3,972 | 3,956 | 3,941 | 3,926 |
| <b>Alcano</b>                     | <b>n-Octano</b>          | 5,961 | 5,973 | 6,144 | 6,119 | 6,279 | 6,238 | 6,334 | 6,389 | 6,442 | 6,493 |
|                                   | <b>n-Nonano</b>          | 6,417 | 6,529 | 6,714 | 6,767 | 6,965 | 7,032 | 7,160 | 7,270 | 7,376 | 7,479 |
|                                   | <b>n-Decano</b>          | 7,355 | 7,382 | 7,490 | 7,521 | 7,545 | 7,698 | 7,707 | 7,759 | 7,810 | 7,859 |
| <b>Terpeno e composto natural</b> | <b>Fenchona</b>          | 4,230 | 4,190 | 4,154 | 4,119 | 4,06  | 4,06  | 4,06  | 4,02  | 3,97  | 3,93  |
|                                   | <b>Mentona</b>           | 3,427 | 3,448 | 3,467 | 3,485 | 3,50  | 3,52  | 3,54  | 3,55  | 3,56  | 3,58  |
|                                   | <b>Eucaliptol</b>        | 4,846 | 4,675 | 4,518 | 4,376 | 4,21  | 4,14  | 4,07  | 3,89  | 3,79  | 3,73  |
|                                   | <b>β-pineno</b>          | 4,020 | 4,048 | 4,076 | 4,101 | 4,12  | 4,15  | 4,18  | 4,20  | 4,21  | 4,23  |
|                                   | <b>α-pineno</b>          | 4,441 | 4,557 | 4,669 | 4,777 | 4,88  | 4,97  | 5,09  | 5,21  | 5,24  | 5,36  |
| <b>Epóxido</b>                    | <b>Óxido de α-Pineno</b> | 1,893 | 2,077 | 2,266 | 2,461 | 2,73  | 2,86  | 3,04  | 3,18  | 3,39  | 3,92  |