



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

**MÉTODOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES
TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS PUROS**

Título: "Métodos de predicción de propiedades termofísicas de líquidos iónicos puros"

Autor: Andrés Membrado Royo

Director: Héctor Artigas Lafaja

Departamento: Departamento de Química Física

Lugar de trabajo: Laboratorio de investigación N°2 del departamento de Química Física (con acceso a fondos de la biblioteca universitaria)

Fecha de depósito: 16-09-2016

Resumen:

A lo largo de las últimas décadas ha existido un interés creciente en los Líquidos Iónicos, debido principalmente al aumento de su uso en el desarrollo de diferentes procesos y productos. Al mismo tiempo, y con el objetivo de poder diseñar eficientemente todos estos procedimientos, se han publicado un elevado número de trabajos que buscan establecer distintos modelos de predicción para determinar propiedades termofísicas (termodinámicas, volumétricas, de transporte y otras) de los Líquidos Iónicos, ya que su conocimiento es clave para poder llevar a cabo el correcto desarrollo de todos estos procesos.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado una revisión de diversos modelos presentando los que se han considerado de mayor interés en función del rango en el que son aplicables y de la fiabilidad de sus resultados. También se presenta una descripción de los métodos principales en los que se ha basado el desarrollo de estos modelos predictivos.

Abstract:

In the last decades there has been a growing interest about Ionic Liquids, due to its use in the development of different processes and products. At the same time, looking for being able to efficiently design these procedures, a large number of papers have been published describing predictive methods for the estimation of thermophysical properties (thermodynamic, volumetric and transport) of Ionic Liquids, because their knowledge is essential to carry out properly their development.

A review of models is reported in this work, showing those that seem to be more interesting because of the rank of applicability and the reliability of their results. We also report a description of the main methods in which the development of the predictive models have been based.

-Índice

1.- Introducción a los Líquidos Iónicos (LI).....	1
2.- Objetivos y planteamiento del Trabajo de Fin de Grado (TFG).....	2
3.- Métodos usados en la predicción de propiedades termofísicas de Líquidos Iónicos puros...3	
3.1.- Métodos teóricos.....	3
3.1.1.- Ecuaciones de Estado (Equations of State, EoS).....	3
3.1.2.- Técnicas de Simulación Molecular.....	6
3.1.3.- Teoría de los Estados Correspondientes (Corresponding State Theory, CST).....	6
3.2.- Métodos empíricos.....	6
3.2.1.- Métodos No Lineales.....	7
3.2.2.- Métodos Lineales.....	7
3.2.2.1- Métodos de Contribución de Grupos (Group Contribution, GC).....	7
3.2.2.2.- Métodos de Relaciones Cuantitativas Estructura-Propiedad (QSPR).....	8
3.2.2.3.- Índices de Conectividad (Conectivity Indexes, CI).....	8
3.2.2.4.- Paracor.....	9
4.- Propiedades Volumétricas.....	9
4.1.- Densidad.....	9
4.1.1.- Método <i>QSPR</i>	10
4.1.2.- Métodos Contribución de Grupos (GC).....	10
4.1.3.- Índices de Conectividad.....	11
4.1.4.- Ecuaciones de Estado (EoS).....	11
4.1.5.- Redes Neuronales.....	11
4.1.6.- Paracor.....	11
4.2.- Compresibilidad isotérmica.....	12
4.3.- Expansividad isobárica.....	12
5.- Propiedades de transporte.....	12
5.1.- Viscosidad.....	12
5.1.1.- Teoría de huecos.....	12
5.1.2.- Métodos de correlación.....	12
5.1.3.- Métodos de Contribución de Grupos (GC).....	13
5.1.4.- <i>QSPR</i>	13
5.1.5.- Redes Neuronales.....	14
5.2.- Conductividad eléctrica.....	14
5.2.1.- Técnicas de correlación.....	14
5.2.2.- Contribución de Grupos (GC).....	14
5.2.3.- Teoría de huecos.....	14
5.3.- Conductividad térmica.....	15
5.4.- Coeficientes de autodifusión.....	15
6.- Propiedades de Equilibrio de Fases.....	16
6.1.- Entalpía de vaporización.....	16
6.2.- Propiedades críticas.....	16
6.3.- Presiones de vapor.....	16
6.4.- Punto de fusión.....	17
6.4.1.- <i>QSPR</i>	17
6.4.2.- Métodos de Contribución de Grupos (GC).....	17
6.4.3.- Redes Neuronales (NN).....	17
6.5.- Entalpía de fusión.....	17

6.6.- Temperatura de transición vítrea.....	17
7.- Otras propiedades de interés.....	18
7.1.- Velocidad del sonido.....	18
7.2.- Índice de refracción.....	18
7.3.- Tensión Superficial.....	18
7.3.1.- Paracor.....	19
7.3.2.- Métodos de correlación.....	19
7.3.3.- Teoría de los Estados Correspondientes (CST)	19
7.4.- Capacidad Calorífica.....	20
7.4.1.- Métodos de correlación.....	20
7.4.2.- Métodos de Contribución de Grupos (GC).....	20
7.4.3.- Índice de Conectividad de Masa (MCI).....	21
7.4.4.- Redes Neuronales (NN).....	21
8.- Conclusión.....	21

1.-Introducción a los Líquidos Iónicos (LI)

El término LI (o electrolitos líquidos, fluidos iónicos, sales líquidas...) se emplea para sales que forman líquidos estables. En la práctica se considera Líquido Iónico a cualquier sal líquida por debajo de los 100°C¹. Suelen estar formados por cationes orgánicos (amonios cuaternarios, imidazolio, piridinio, etc.) unidos con aniones de menor tamaño y mayor simetría ([Cl]⁻, [Br]⁻, [I]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [TfN]⁻...) aunque no sean raras otras combinaciones.

Su diversidad y potencial abundancia contribuye a la falta de clasificación oficial, aunque algunas veces se han catalogado en cinco grupos distintos² atendiendo a la estructura del catión. En la Tabla 1A, disponible en el Anexo, se muestran algunos LI representativos.

El interés por los LI se debe a sus propiedades fisicoquímicas, entre las que podemos destacar³:

- *Baja presión de vapor*: Los LI presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca su volatilización, por lo que tienen una presión de vapor muy baja. Una ventaja importante que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y que los convierte en sustitutos atractivos de los disolventes orgánicos volátiles. Además, permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido...etc
- *Amplio intervalo de estabilidad térmica*: Son estables hasta unos 350-400 °C, dependiendo de la naturaleza de los iones que conforman el LI.
- *Estabilidad química*: Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- *Bajo punto de fusión*: Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos llegar a -100°C. Depende en gran medida del tamaño del LI, su simetría, carga y distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión, en tanto un incremento en la simetría lo aumenta ya que permite su mejor empaquetamiento. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión.
- *Densidad superior a la del agua*: Los valores medidos suelen oscilar entre 1,12 y 2,24 g/cm³.
- *Viscosidad elevada*: Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.
- *Buenas propiedades electroquímicas*: Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales, y su buena conductividad eléctrica.
- *pH variable*: Podemos encontrar LI ácidos, básicos y neutros.
- *Elevado poder de disolución*: Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas

indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas. Su solubilidad en disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica de estos. Si es mayor de 6 suele ser miscible con el LI, exceptuando el caso del agua.

Todas estas propiedades hacen que los LI susciten un elevado interés tanto académica como industrialmente, con un elevado número de aplicaciones que incluye su uso como electrolitos en baterías y células de combustible, como lubricantes, fases estacionarias en cromatografía de gases... y, quizá ante todo, como sustitutos “verdes” de los disolventes orgánicos. Ya existen diversos procesos industriales basados en LI³, y el número de publicaciones y aplicaciones ha ido creciendo en los últimos años.

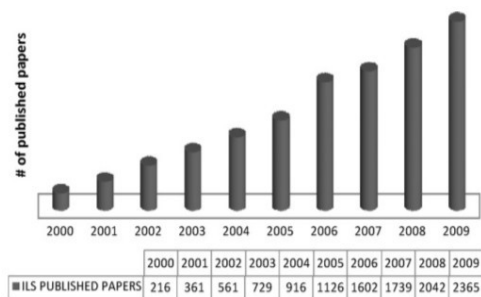


Fig 1. Número de publicaciones sobre LI publicados en revistas incluidas en la lista de Web of Science, por años, en la década pasada⁴

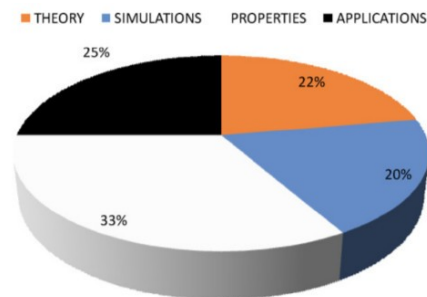


Fig 2. Distribución de temáticas según los artículos sobre LI en el 17º Simposio Internacional de Propiedades Termofísicas⁴

Estas aplicaciones dependen, evidentemente, de sus propiedades físicas, que a su vez dependen de su composición⁵. El diseño de productos y procesos requiere el conocimiento de las propiedades termofísicas y de transporte de los LI implicados y, dado el elevado número de candidatos potenciales, la caracterización experimental de las distintas alternativas resulta inviable. Por tanto, en los últimos años se han venido desarrollando un elevado número de estudios que buscan lograr métodos de predicción de diferentes propiedades termofísicas de los LI, teniendo como objetivo final la caracterización total de uno desconocido antes de su síntesis en el laboratorio.

2.-Objetivos y planteamiento del Trabajo de Fin de Grado (TFG)

El objetivo de este TFG es llevar a cabo una revisión de los estudios sobre predicción de propiedades termofísicas de LI puros, centrándonos en los métodos, su fundamento y su grado de aplicación. Con este fin, se ha realizado una extensa consulta de artículos recientes, en base a los cuales se decidió estructurar el trabajo en los siguientes apartados:

- Sección 3: Un pequeño repaso a los métodos más extendidos en la predicción de propiedades

termofísicas de Líquidos Iónicos Puros, en el que buscaremos establecer los principios básicos de estas metodologías pues en la mayoría de los casos quedan fuera de las competencias del Grado.

- Sección 4: Resultados sobre propiedades volumétricas: Densidad, Compresibilidad Isotérmica, Expansividad Isobárica.
- Sección 5: Resultados sobre propiedades de transporte: Viscosidad, Conductividad eléctrica, Conductividad térmica, Coeficientes de autodifusión.
- Sección 6: Resultados sobre propiedades de equilibrio de fases: Entalpía de Vaporización, Propiedades Críticas, Presión de Vapor, Punto de Fusión, Entalpía de Fusión, Temperaturas de Transición Vítreas.
- Sección 7: Otras propiedades de interés: Velocidad de Sonido, Índice de Refracción, Tensión Superficial, Capacidad Calorífica.
- Sección 8: Una conclusión final al Trabajo de Fin de Grado.

Dentro de las propiedades de estudio, hemos dejado fuera algunas como los coeficientes mecánicos o el punto de ebullición normal debido a que se superaba el número límite de hojas de la memoria. A las primeras se las suele describir con un valor común para todos los LI^{6,7} mientras que para la segunda, dado que los LI no son estables por encima de sus puntos de ebullición, su determinación es ante todo especulativa.

3.- Métodos usados en la predicción de propiedades termofísicas de Líquidos Iónicos puros.

Se han desarrollado muchas aproximaciones diferentes para el desarrollo de estos métodos predictivos. En la figura 1A, disponible en el Anexo, podemos ver un esquema general de los mismos.

Existen dos tipos principales de modelos⁸: el más extendido corresponde a aproximaciones empíricas, en las que a partir de una serie de resultados experimentales se desarrollan distintas correlaciones entre los datos obtenidos y la estructura del Líquido Iónico. El segundo tipo es el modelo teórico, en el que se intentan calcular sus propiedades a partir de una estructura dada.

Veamos, para dar una idea general de estos métodos, los principios básicos de cada uno.

3.1.-Métodos teóricos

Usan cuatro enfoques principales:

3.1.1.-Ecuaciones de Estado (Equations of State, EoS)

Las ecuaciones de estado⁹ tienen una base teórica que las hace buenas candidatas para la predicción de propiedades termofísicas como la densidad, la presión de vapor, la entalpía de vaporización, tensión

superficial...

Su primera aplicación con LI fue usando EoS cúbicas. En estos casos, el LI se considera una molécula con un volumen y una energía de cohesión determinadas, pero sin tener en cuenta ni su estructura ni sus efectos de asociación.

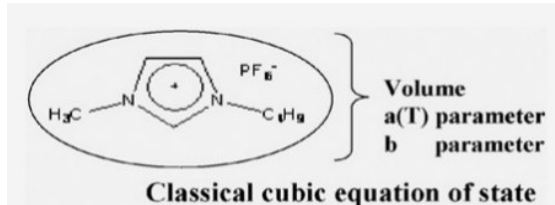


Fig 3. Esquema de una molécula considerada mediante una EoS cúbica.

En consecuencia las EoS son fáciles de usar, pues no consideran una parte importante de la naturaleza física de los LI. Aunque consideremos a los cationes y aniones como pares neutros, no tenemos en cuenta factores como la polarizabilidad, la aparición de puentes de hidrógeno... Su principal inconveniente es que requieren *parámetros críticos* que sólo pueden obtenerse indirectamente y con incertidumbres elevadas. Este hecho limita la capacidad predictiva de las EoS y reduce su uso actual a la correlación de datos experimentales.

En ocasiones pueden usarse en combinación con otras metodologías, buscando técnicas más versátiles que permitan adaptarse mejor a la resolución de un problema determinado. Es el caso de la aproximación de la Ecuación de Estado de Contribución de Grupos (Group Contribution EoS, GC-EoS). Este método, desarrollado en los 80 por Skjold-Jørgensen¹⁰, difiere de los métodos previos en la propia aplicación del concepto. En este método, los parámetros de la EoS se evalúan usando una “regla de mezcla”. Las ventajas y desventajas que presenta esta metodología son similares a otros métodos de Contribución de Grupos. Por una parte, una vez que los grupos funcionales han sido establecidos tenemos una vía directa para el cálculo de mezclas multicomponentes. Por otra deben fijarse un alto número de parámetros y, en consecuencia, se requiere una amplia base de datos experimentales.

Otra combinación que merece la pena destacar es la ecuación de estado soft-SAFT, una aplicación de la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (Statistical Associating Fluid Theory, SAFT)¹¹ desarrollada a principios de la década de los 90 y que aportaba algunas ventajas:

- Permite modelar fluidos que presentan interacciones intermoleculares de corto alcance y altamente direccionales. Es capaz por tanto de tratar agregados moleculares.
- Usa parámetros que tienen significado físico. Es posible estimar valores de parámetros para nuevos compuestos a partir de sistemas modelados previamente.
- Tiene en cuenta la no esfericidad de las moléculas, lo que amplía el rango susceptible de ser modelado.

Existen numerosas versiones de esta teoría, pero en esencia se basa en el uso de un fluido de referencia que incorpora no sólo la forma de las moléculas sino también su asociación. El modelo usa una serie de parámetros basándose en:

- Número de esferas que forman la molécula (longitud de la cadena)
- Tipo de interacción entre las esferas (potencial de interacción)
- Número de sitios de asociación
- Tipos de interacción entre los sitios

Se pretende así capturar mejor los efectos que las moléculas no esféricas y susceptibles de asociación pueden ocasionar en el comportamiento de fase y termodinámico.

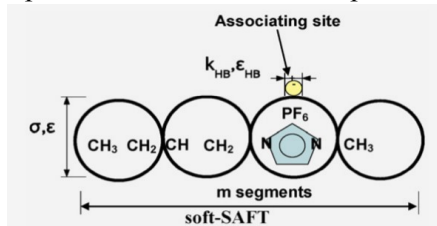


Fig 4. Esquema de una molécula considerada mediante una soft-SAFT EoS

Las moléculas se modelan a partir de partículas de gas ideal, el modelo más sencillo posible dado que no tenemos en cuenta ni el volumen ni las posibles interacciones entre ellas, usando un procedimiento de perturbación en cinco pasos:

- 1: Gas ideal: El fluido se asimila a un gas ideal formado por partículas que no interaccionan entre ellas y separadas una distancia infinita las unas de las otras.
- 2: Esferas duras: Como primer paso para corregir el modelo básico de gas ideal, las partículas pasan a ser esferas duras de igual tamaño y diámetro σ .
- 3: Fuerzas atractivas: Mediante el potencial intermolecular adecuado, se añade la atracción entre las esferas.
- 4: Sitios de cadena: Los sitios proporcionan un mecanismo para que las esferas puedan unirse las unas a las otras y formar así cadenas de m esferas, que se asimilan a las moléculas.
- 5: Sitios de asociación: Corresponde a los sitios que permiten la asociación molecular, y por tanto, la formación de agregados moleculares.

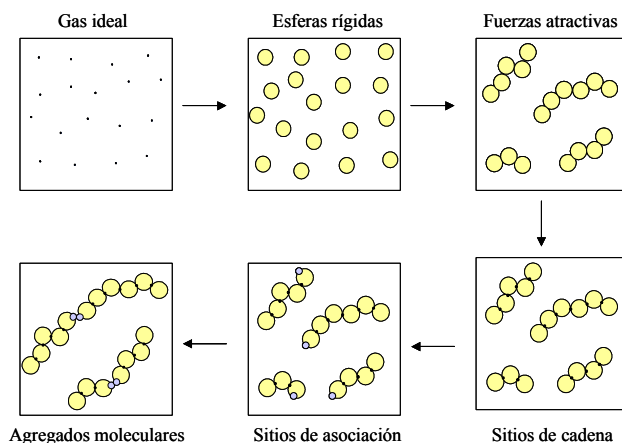


Fig 5. Mecanismo de perturbación mediante el cual se obtienen agregados moleculares a partir del modelo de gas ideal según SAFT.

Soft-SAFT supone que cada uno de estos pasos es una contribución a la energía del sistema, y la ecuación de estado viene dada en forma de energía Helmholtz, A , teniendo en cuenta todos estos efectos:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{id}}{NkT} + \frac{A^{er}}{NkT} + \frac{A^{int}}{NkT} + \frac{A^{cad}}{NkT} + \frac{A^{asoc}}{NkT} \quad (1)$$

Ideal
Esfera rígida
Interacción entre esferas
Formación de cadenas
Formación de agregados

Contribución Monómero

que aplicada a líquidos iónicos, también en términos de energía total Helmholtz del sistema, queda de la siguiente forma:

$$\frac{a^{res}(T, \rho)}{RT} = \frac{a^{LJ}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{cad}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{asoc}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{polar}(T, \rho)}{RT} \quad (2)$$

3.1.2.-Técnicas de Simulación Molecular

El otro grupo principal de métodos teóricos son las técnicas de simulación molecular, de cierto éxito en la descripción de propiedades termofísicas y de equilibrio de fase^{12,13} aunque su éxito en la predicción de propiedades de transporte haya sido menor. Su uso y desarrollo es una tarea larga y compleja y, a pesar de su indudable interés, no son aún una herramienta habitual para el modelado de nuevas técnicas y productos.

Aún con todo, y a pesar de sus dificultades, las técnicas de simulación de dinámica molecular (Molecular Dynamic Simulations, MDS) se están desarrollando para calcular la dependencia con la presión y la temperatura, y propiedades como la densidad, volumen molar... propiedades que son consecuencia natural de la estructura del LI, y que pueden ser calculadas con mucha precisión de este modo. Los numerosos cálculos al incluir el tamaño de los iones, la rigidez de los anillos aromáticos, la longitud de las cadenas alquílicas que pueden formar parte de los cationes, las interacciones coulombimétricas fuertes entre iones, su movilidad relativamente baja y otros factores hacen que el tiempo requerido para las simulaciones sea elevado.

3.1.3.- Teoría de los Estados Correspondientes (Corresponding State Theory, CST)

Los métodos CST fueron propuestos inicialmente por van der Waals para fluidos simples esféricos¹⁴. Este método predictivo fue posteriormente desarrollado por Pitzer¹⁵.

Estos métodos han evolucionado basándose en una formulación empírica para tratar de predecir moléculas no esféricas y polares. Su éxito se debe a la precisión que se obtiene en amplios rangos de temperatura y presión. Tienen una base teórica muy fuerte¹⁶⁻²², y emplean cálculos matemáticos relativamente simples usando una cantidad de datos experimentales pequeña. Se han aplicado para la predicción de presión de vapor²³, densidad²⁴ o tensión superficial²⁵.

Estos serían los principales métodos teóricos, aunque existen otros específicos que se han aplicado a propiedades concretas.

3.2.-Métodos empíricos

Este tipo de métodos son los más habituales, aunque su generalización sea compleja. Podemos clasificarlos en lineales y no-lineales:

3.2.1.-Métodos No Lineales

Son métodos de desarrollo más actual, basados en algoritmos de aprendizaje automático. Destacan dentro de ellos las redes neuronales (Neural Networks, NN)^{26,27,28}, que han tenido cierto éxito en los últimos años. Su principal ventaja es que es posible modelar relaciones complejas no lineales sin realizar suposiciones sobre la forma del modelo. Así, son más flexibles que los métodos lineales y, en general, tienen un error menor. Existen varios artículos en los que se comparan predicciones mediante métodos lineales y NN²⁹⁻³⁵. Valderrama publicó un artículo en el que detalla cómo se desarrolla un método predictivo para la densidad mediante NN³⁵. En general, son métodos que aún no están plenamente implementados, y con los que los investigadores tienen aún cierta falta de familiaridad.

3.2.2.-Métodos Lineales

Tenemos cuatro grupos principales:

3.2.2.1-Métodos de Contribución de Grupos (Group Contribution, GC)

Los métodos de contribución de grupos (GC)³⁶ están muy extendidos ya que presentan una buena capacidad predictiva y una base teórica sencilla y de fácil manejo. El punto de partida se basa en considerar cada molécula que forma parte de la mezcla, en este caso nuestro LI, como un agregado de grupos funcionales, y se asume que las propiedades de la mezcla son el resultado de la suma de las contribuciones de los distintos grupos. Con estas suposiciones se acepta implícitamente que las interacciones entre los distintos grupos dependen más de su propia naturaleza que de la molécula portadora. Otra de sus ventajas es que, dado que los métodos de contribución de grupos únicamente se refieren al modo en que se establecen las interacciones entre las moléculas, no invalidan otros modelos teóricos propuestos que siguen siendo aplicables, proporcionando un atractivo modo de enfocar sistemas complicados. Es, pues, un método muy útil para LI, siendo de los modelos más extendidos para la predicción de sus propiedades termofísicas. Por ejemplo, Gardas y Coutinho publicaron una serie de artículos para la predicción de distintas propiedades como densidad³⁷, tensión superficial³⁸, viscosidad³⁹, velocidad del sonido⁴⁰, capacidad calorífica⁴¹ y propiedades de transporte⁴².

Una de sus principales desventajas es que dependen de una cantidad de datos experimentales elevada.

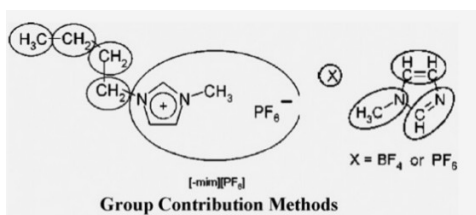


Fig6. Esquema de una molécula considerada mediante un método de Contribución de Grupos.

3.2.2.2.-Métodos de Relaciones Cuantitativas Estructura-Propiedad (*Quantitative Structure-Property Relationships, QSPR*)

Los métodos QSPR^{43,44,45} es otra de las técnicas que se ha usado con cierto éxito, sobre todo para el estudio de los puntos de fusión. Son un método empírico que busca relacionar las propiedades físicas o químicas de una sustancia con descriptores moleculares de varios aspectos de la estructura de la molécula. Por ejemplo pueden ser *topológicos*, describiendo la topología total de las especies, *electrónicos*, describiendo la distribución de cargas de la especie, o *mecánico-cuánticos*, describiendo características como las energías orbitales. El punto de partida de estos estudios es la generación de amplios conjuntos de datos sobre la propiedad objeto del estudio para diferentes compuestos relacionados con sus estructuras. Un ejemplo sería la base de datos de Beilstein⁴⁶. Las especies de interés son modeladas (normalmente mediante métodos mecano-cuánticos), y después se usa un software estadístico, normalmente CODESSA⁴⁷, para buscar correlaciones entre los descriptores moleculares derivados de las estructuras modeladas y los datos termofísicos experimentales. La principal ventaja de este procedimiento es que se pueden obtener correlaciones complejas que involucran varios descriptores interrelacionados.

Estos métodos requieren una gran base de datos, lo que limita su aplicabilidad cuando tratamos con LI desconocidos o de los que existen pocos datos. Además, el método no es simple de utilizar y suele requerir cierta experiencia para evitar problemas como las correlaciones debidas al azar, lo que limita el número de grupos de investigación que proponen su uso.

3.2.2.3.-Índices de Conectividad (*Connectivity Indexes, CI*)

Los CI han empezado a recibir últimamente cierto reconocimiento, aunque sus aplicaciones son aún limitadas. Destaco dos estudios desarrollados que se han basado en este método, el primero establece un Índice de Conectividad de Masa (MCI, Mass Connectivity Index, Valderrama⁴⁸) y el segundo un Índice de Conectividad Volumétrico (VCI, Volume Connectivity Index, Xiong⁴⁹), en 2.010 y 2.011, respectivamente.

Este método propone un algoritmo para codificar las contribuciones de enlace de una molécula basadas en las propiedades geométricas y topológicas de los enlaces de la molécula. El primer paso para obtener el índice característico para un cierto tipo de fragmento molecular es generar el gráfico

del esqueleto de la cadena, sin los átomos de hidrógeno. En este gráfico, cada átomo del fragmento se representa por un vértice (vertex) y las conexiones entre ellos como extremos (edges). El primer cálculo desarrollado se refería a la Valencia de Vertices de los átomos, que tenía en cuenta las diferencias electrónicas entre los elementos en la tabla periódica⁵⁰. Este concepto puede considerarse como una codificación de la estructura de una forma no empírica, dado que es capaz de cuantificar, al menos parcialmente, el grado de ramificación. La combinación de los conceptos de volumen molecular y de los índices de conectividad se ha mostrado, de momento, como una aproximación efectiva que evita los problemas tradicionales.

El “índice de conectividad de masa” (ICM) o “Mass Connectivity Index” (MCI), λ , que desarrolló Valderrama tiene la siguiente forma, donde m_i y m_j son las masas de los grupos vecinos en la molécula:

$$\lambda = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \right)_{ij} \quad (3)$$

semejante al “índice de conectividad volumétrica” (ICV) o “volumetric connectivity index” (VCI), σ , desarrollado por Xiong:

$$\sigma = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{f_{v_i} f_{v_j}}} \right)_{ij} \quad (4)$$

donde f_{V_i} y f_{V_j} son los parámetros de conectividad volumétrica de los grupos vecinos de la molécula, i y j .

3.2.2.4.-Paracor

El Paracor (P)⁵¹ es un concepto relativamente antiguo que se basa en la suposición de que el volumen molar de un líquido debería ser una propiedad aditiva, es decir, deberíamos ser capaces de calcularlo sumando volúmenes de grupos atómicos o grupos funcionales. La aditividad de volúmenes realmente no se sigue muy bien, y Sugden sugirió en 1.924 una corrección, consecuencia del efecto de las fuerzas intermoleculares sobre los volúmenes molares. Una propiedad relacionada con tales fuerzas es la tensión superficial del líquido (σ) y propuso que el volumen molar corregido que sigue debería ser ahora un parámetro aditivo:

$$P = \frac{M_w \sigma^{1/4}}{\rho} \quad (5)$$

donde M_w es la masa molecular, ρ la densidad y σ la tensión superficial. P es el denominado Paracor. Sus valores son ampliamente independientes de la temperatura y resultan de hecho aproximadamente aditivos. Seddon publicó en 2.006 un artículo⁵² en el que demostraba que la tensión superficial, la densidad y los índices de refracción de un LI pueden relacionarse cuantitativamente entre sí usando el

Paracor (P).

4.-Propiedades Volumétricas

4.1.-Densidad

La densidad es una de las propiedades de los LI más estudiadas, pues se dispone de más de 20.000 puntos de datos para más de 1.000 LI en rangos de presión y temperatura de 253-473 K y 0,1-300 MPa, respectivamente. Es lógico que sea una de las propiedades para la que se han propuesto más correlaciones y modelos. Trataremos aquí de mencionar algunos de los más representativos de cada una de las metodologías:

4.1.1.-Método QSPR

Este método se ha usado poco para predecir la densidad. Aparte de una correlación propuesta por Trohalaki⁵³, sólo válida para 1-bromuros-4-amino-1,2,4-triazolios, la única aproximación QSPR para la densidad fue propuesta por Lazzus⁵⁴. Basándose en siete descriptores para el catión y cuatro para el anión, propuso la siguiente correlación:

$$\rho(T, p) = -0,807(T - 298,15) + 0,410(p - 0,101) + 1,275(0,816[\mu_c] + 15,972[IP_c] - 1,793[LUMO_c] - 0,104[M_c] - 0,375[S_c] + 0,034[V_c] + 107,235[\sigma_c])^{0,589} \times (188,765[IP_a] + 5,810[M_a] + 4,572[S_a] + 4,921[V_a] + 1)^{0,408} \quad (6)$$

Los descriptores para el catión son la masa molar ($[M_c]$) en g/mol, el área superficial molecular ($[S_c]$) en Å^2 , volumen molecular ($[V_c]$) en Å^3 , grado de deformación ($[\sigma_c]$), momento dipolar ($[\mu_c]$) en Debye, potencial de ionización ($[IP_c]$) en eV, y el orbital desocupado de menor energía ($[LUMO_c]$) en eV. Para el anión los descriptores son el peso molecular ($[M_a]$), el área superficial molecular ($[S_a]$), volumen molecular ($[V_a]$), y el potencial de ionización ($[IP_a]$), en las mismas unidades que el caso anterior. Estos descriptores se calcularon sumando mediante MOPAC-Chem3D. Las desviaciones medias obtenidas para el conjunto de datos de prueba fueron aproximadamente del 2%.

4.1.2.-Métodos Contribución de Grupos (GC)

Se han propuesto muchos métodos basados en la contribución de grupos⁵⁵⁻⁶⁰. De momento, el mejor de todos ellos es el de mayor rango de aplicación, basado en unos 20.000 puntos de datos para más de 1.000 LI. Fue propuesto por Padaszyński y Domanska⁶¹. Es un método para volúmenes molares basado en la hipótesis de Jenkins de la aditividad del volumen molar de los iones⁶², y en el que los autores adaptaron la ecuación de Tait para obtener la dependencia de la densidad con la temperatura y la presión

$$\rho(T, p) = \frac{\rho(T, p_0)}{1 - C \ln[1 + (p - p_0)B(T)]} \quad (7)$$

$$B(T) = \frac{1}{b_0} [1 + b_1(T - T_0)] \quad (8)$$

Los coeficientes a_0 , c , b_0 y b_1 son parámetros ajustables universales, es decir, los mismos para todos los LI. El método da una desviación media del 0,53% para los 13.000 puntos del conjunto patrón y del 0,45% para los 3.700 puntos del conjunto de muestra.

4.1.3.-Índices de Conectividad

Se han realizado predicciones de densidad tanto con el MCI de Valderrama y Rojas⁴⁸ como con el VCI de Xiong⁴⁹. Con el MCI, podemos calcular la densidad a una temperatura T siempre que sea conocida la densidad de referencia, ρ_0 , a una temperatura T_0 , a través de la ecuación :

$$\rho = \rho_0 - 3,119 \times 10^{-3} \lambda (T - T_0) \quad (9)$$

Donde λ es el índice de conectividad de masa descrito en la ecuación 2. Los autores usaron 479 puntos de datos para 106 LI para determinar λ , y se predijeron 50 valores de densidad con una desviación media del 0,7%, y una desviación máxima del 2,6%.

Con el VCI, la estimación de la densidad a 298,15K se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_0 = a\sigma + b + c \quad (10)$$

donde σ es el índice de conectividad volumétrico definido en la ec 4, a , b y c son constantes ajustadas a los datos experimentales cuyos valores fueron definidos por los autores para 51 grupos funcionales distintos. Esta predicción tiene unas desviaciones medias del 0,63%, y una desviación máxima del 4%, para los 142 LI estudiados. Propusieron una estimación de la densidad a diferentes temperaturas con la siguiente ecuación, en la que combinan el VCI y el MCI:

$$\rho = a\sigma + b + c + d \lambda (T - T_0) \quad (11)$$

donde $d = - 3,119 \times 10^{-3}$.

4.1.4.-Ecuaciones de Estado

Como hemos comentado en el apartado de metodología, las EoS se usan fundamentalmente para la correlación de datos experimentales como podemos observar en⁶³⁻⁶⁴⁻⁶⁵⁻⁶⁶⁻⁶⁷.

En una de sus aproximaciones ya comentadas, la soft-SAFT EoS, los parámetros pueden usarse para distintos LI, lo que les confiere una mayor capacidad predictiva que se ha empezado explorar por ejemplo por Oliveira⁶⁸.

4.1.5.- Redes Neuronales

Las redes neuronales son otro de los métodos que más se está extendiendo en los últimos años para la predicción de diversas propiedades fisicoquímicas⁶⁹. El grupo de Valderrama⁷⁰ es uno de los que más está desarrollando estos métodos. Han propuesto un método para la predicción de la densidad en el

que el set de entrenamiento se basó en 400 puntos de datos de unos 100 LI distintos, con una NN de cuatro capas, 10 neuronas en la capa de entrada, 15 en cada una de las dos capas ocultas y 1 en la capa de salida (10, 15, 15, 1). Esta NN mostró una desviación media del 0,26%, con un valor máximo del 2,4%.

4.1.6.-Paracor

Las técnicas de correlación con propiedades secundarias, como el Paracor⁷¹⁻⁷², tienen menor interés debido a que la densidad se obtiene desde propiedades que tienen una mayor incertidumbre, como la refracción molar o el propio Paracor, y que son más difíciles de medir que la densidad.

4.2.-Compresibilidad isotérmica

El único método propuesto es el de Gardas y Coutinho⁷³, un método de contribución de grupos desarrollado a 298,15 K y 0,1MPa que, dada la poca dependencia con la presión y temperatura de este parámetro en los LI, puede usarse en condiciones distintas a las descritas⁷⁴. La correlación se basó en 26 puntos de datos de 22 LI basados en los cationes imidazolio, piridinio, pirriolidinio, piperidinio y fosfonio, y se observó una desviación media del 2,53% con una desviación máxima del 6,7%.

4.3.-Expansividad isobárica

Muchos modelos de predicción para la densidad permiten también la estimación de la expansividad isobárica^{48,58}. Para su predicción directa Gardas y Coutinho⁷³ propusieron un método de contribución de grupos a 298,15 K y 0,1 MPa, en el que obtuvieron una desviación media del 1,98% con un valor máximo del 7%.

5.-Propiedades de transporte

5.1.-Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades más relevantes y estudiadas de los LI y, por tanto, no es una sorpresa que se hayan propuesto para ella numerosos métodos.

5.1.1.-Teoría de huecos

Abbot⁷⁵ sugirió para la predicción de la viscosidad el uso de la teoría de huecos, que establece que para que los iones constituyentes de un LI se puedan mover deben encontrarse próximos a un hueco lo suficientemente grande como para permitir este movimiento. La probabilidad P de encontrar un hueco de un radio r para un LI dado es:

$$P = 0,602 a^{7/2} \left[\frac{-r^5 e^{-ar^2}}{2a} + \frac{2,5}{a} \left\{ \frac{-r^3 e^{-ar^2}}{2a} + \frac{1,5 \left(\frac{r e^{-ar^2}}{2a} + \frac{0,443 \operatorname{erf} \sqrt{ar}}{a^{3/2}} \right)}{a} \right\} \right] \quad (12)$$

y así

$$\eta = \frac{M_w \bar{c} / 2,12 \sigma}{P(r > R)} \quad (13)$$

Dado que de este modo se obtenían desviaciones considerables, Bandres ⁷⁶definieron un radio efectivo del LI, R^* , con el que se mejoraron los resultados, obteniendo una desviación media del 4,5%.

5.1.2.-Métodos de correlación

Como consecuencia de estudios que mostraban una dependencia lineal entre la viscosidad y el volumen molecular de LI, se publicaron varios métodos de correlación entre ambas propiedades ^{78,79}. Sus principales problemas consistían en que las correlaciones eran dependientes de anión y que sólo funcionaban con cationes no funcionalizados. Uno de los intentos para superar estas limitaciones fue desarrollado por Krossing ⁷⁹, proponiendo correlaciones independientes de la temperatura junto a una corrección en función de ella, con la forma siguiente:

$$\ln\left(\frac{\eta(T)}{\eta_0}\right) = -3,682 + 9,391 \ln r_m^* + 1,066 \ln \sigma - 0,012 \frac{\Delta G_{\text{solv}}^{*,\infty}}{G_0} + 0,018 \frac{\Delta G_{\text{solv}}^{*,\infty}}{RT} - 14,582 \frac{\Delta G_{\text{solv}}^{*,\infty} T_r}{RT^2} \quad (14)$$

Modelo que fue probado con cierto éxito para 81 LI.

5.1.3.- Métodos de Contribución de Grupos (GC)

El modelo de GC más completo hasta la fecha, que resuelve uno de los principales problemas encontrados en el resto de casos (la necesidad de conocer el valor de la densidad), es uno desarrollado por Gardas y Coutinho ⁸⁰ y que se basa en la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):

$$\ln \eta = \ln A_\eta + \frac{B_\eta}{T - T_{0,\eta}} \quad (15)$$

donde η es la viscosidad en Pa·s, T es la temperatura en K, y A_η , B_η , y $T_{0,\eta}$ son parámetros ajustables para los que Gardas y Coutinho propusieron el siguiente método de contribución de grupos:

$$A_\eta = \sum_{i=1}^k n_i a_{i,\eta} \quad (16)$$

$$B_\eta = \sum_{i=1}^k n_i b_{i,\eta} \quad (17)$$

donde n_i es el número de grupos de tipo i y m es el número total de grupos diferentes en la molécula. Los parámetros $a_{i,\eta}$ y $b_{i,\eta}$ se dan para 4 familias de cationes y 7 aniones. Se cubrieron 500 puntos de datos de 25 LI cubriendo un amplio rango de temperaturas (293,15–393,15 K) y viscosidades (0,004–1,065 Pa·s). La desviación media del modelo es del 7,50%. Este modelo ha sido probado después con éxito para distintas familias de cationes y aniones por los mismos autores ^{81,82,83,84,85,86,87}.

5.1.4.- QSPR

Se han publicado varios métodos QSPR para la predicción de la viscosidad (Bini⁸⁸, Han⁸⁹, Mirkhani y Gharagheizi⁹⁰). Podemos destacar una serie publicada por Yamamoto^{91,92,93,94}, en la que la última y más completa tenía la siguiente forma:

$$\log \eta = 0,375 + 0,195 \left((0,00285 T_{ref} + 1)^{-5,1120} \times (0,714 [DP] + 1)^{0,150} \times (-0,0471 [IP] - 0,0217 [LUMO] + 1)^{-0,535} \times (0,209 [N_{1,charge}] + 2,027 [N_{2,charge}] + 1)^{-0,195} \times (0,578 [Area] + 1,243 [Volume] + 1)^{0,443} \times (1,397 [Ovality] + 1)^{-0,814} \times (0,0282 [TSFI] + 2,402 [Br] + 2,887 [Cl] + 0,538 [BF_4] + 0,255 [CF_3SO_3] + 0,194 [CF_3COO] + 0,995 [PF_6] + 1,322 [CH_3COO] + 0,186 [CF_3BF_3] - 0,0199 [C_2F_5BF_3] + 0,0921 [C_3F_7BF_3] + 0,2005 [C_4F_9BF_3] - 0,165 [EtOSO_3] + 1,008 [C_4F_9SO_3] - 0,0375 [CF_3SO_2NCOF_3] + 0,601 [C_3F_7COO] + 1)^{0,676} \right) \quad (18)$$

En ella emplea ocho descriptores diferentes además de la temperatura y de las contribuciones de grupo del anión. T_{ref} es la temperatura (°C), $[DP]$ (en debye) es el momento dipolar, $[IP]$ (en eV) es el potencial de ionización, $[LUMO]$ (eV) es el orbital desocupado de menor energía y $[N_{1,charge}]$ es la carga en el átomo de nitrógeno. Los valores de estos cuatro descriptores se calculan usando MOPAC. Esta correlación presentó un $R^2=0,9308$ y una desviación estándar de 0,143 para 329 puntos de datos.

5.1.5.-Redes Neuronales

Propuesto por Valderrama⁹⁵, que desarrolló una red neuronal con un set de entrenamiento de 327 puntos de datos de 58 LI. La estructura de la NN era (5, 15, 15, 1).

5.2.-Conductividad eléctrica

Se han usado cuatro técnicas mayoritarias para la predicción de la conductividad eléctrica:

5.2.1.-Técnicas de correlación

Es la aproximación más básica, que supone relacionar la conductividad eléctrica con el volumen molar de sus componentes. Se han propuesto varias, entre las que puede destacarse la de Krossing⁹⁶, que intenta ser aplicable para nuevos LI. Presenta una RMSE (“Root Mean Square Error”, raíz cuadrada del error cuadrático medio)= 0,22 y $R^2 = 0,91$.

$$\ln \left(\frac{\kappa(T)}{\kappa_0} \right) = 8,784 - 15,669 \ln r_m^* - 1,142 \ln \sigma + 0,025 \frac{\Delta G_{solv}^{*,\infty}}{G_0} - 0,054 \frac{\Delta G_{solv}^{*,\infty}}{RT} + 0,159 \frac{\Delta G_{solv}^{*,\infty} T_r}{RT^2} \quad (19)$$

5.2.2.-Contribución de Grupos (GC)

Dado que la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura puede describirse como

$$\ln \kappa = \ln A_\kappa + \frac{B_\kappa}{T - T_{0,\kappa}} \quad (20)$$

donde A_κ , B_κ , y $T_{0,\kappa}$ son parámetros ajustables, Gardas y Coutinho [40] propusieron un método de contribución de grupos para estimar A_κ y B_κ :

$$A_{\kappa} = \sum_{i=1}^k n_i a_{i,\kappa} \quad (21)$$

$$B_{\kappa} = \sum_{i=1}^k n_i b_{i,\kappa} \quad (22)$$

donde n_i es el número de grupos de tipo i y m es el número total de grupos diferentes en la molécula. Los parámetros $a_{i,\kappa}$ y $b_{i,\kappa}$ se calcularon para cuatro familias de cationes y siete aniones. $T_{0\kappa}$ se fijó a 165,06 K. Para 307 puntos de datos de 15 LI la desviación media observada fue del 4,57%, con una desviación máxima del 16%.

5.2.3.-Teoría de huecos

Esta teoría se usa para las propiedades de transporte en general y, por tanto, es posible aplicarla a la predicción de la conductividad eléctrica. Abott⁹⁷ fue el primero en hacerlo. Asumiendo que la conductividad depende de la disponibilidad de huecos del tamaño adecuado que permita el movimiento de los iones, y que los huecos del tamaño necesario están en concentraciones muy bajas, la migración de los huecos puede describirse mediante la ecuación de Stokes-Einstein.

$$\kappa = \frac{z^2 F e \rho}{6 \pi \eta M_w} \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \quad (23)$$

Zhao⁹⁸ propusieron una modificación a la aproximación de Abott, en la que el movimiento del catión suponía una cabeza arrastrando una cola, de modo que la presencia de un hueco lo suficientemente grande para alojar la cabeza bastaría para permitir su movilidad.

Esta aproximación lleva a la ecuación:

$$\kappa = \frac{z^2 N_A e^2 \rho}{6 \pi \eta M_w} \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} + \frac{\varepsilon}{R_h} \right) \quad (24)$$

donde R_h es el radio de la cabeza del catión y ε es el radio de las áreas superficiales de la parte de la cabeza y del catión completo. El error obtenido al aplicar este método, a una temperatura fija de 298 K, es del 2,2%.

5.3.-Conductividad térmica

A pesar de su interés dada la aplicación de los LI como materiales de cambio de fase, fluidos térmicos o hidráulicos, es una de las propiedades menos estudiadas. Sólo se ha propuesto un método de predicción, de contribución de grupos, desarrollado por Gardas y Coutinho⁷³, en el que basándose en los datos experimentales asumen que la conductividad térmica disminuye linealmente con la temperatura, lo que puede describirse mediante la ecuación:

$$\lambda = A_{\lambda} - B_{\lambda} T \quad (25)$$

donde T es la temperatura en K, y A_{λ} y B_{λ} son los parámetros de ajuste que pueden obtenerse mediante:

$$A_{\lambda} = \sum_{i=1}^k n_i a_{i,\lambda} B_{\lambda} = \sum_{i=1}^k n_i b_{i,\lambda} \quad (26)$$

donde n_i es el número de grupos de tipo i y k es el número total de grupos diferentes en la molécula, y los parámetros $a_{i,\lambda}$ y $b_{i,\lambda}$ se propusieron para tres cationes y seis aniones. Se obtuvo una desviación media del 1,1%, con una desviación máxima del 3,5%.

5.4.-Coeficientes de autodifusión

Se les ha prestado muy poca atención, y por tanto, hay disponibles pocos datos para valores de coeficientes de autodifusión de LI y pocos métodos de predicción. Existen dos métodos de correlación, uno desarrollado por Gardas y Coutinho en el que se relación con la viscosidad a través de la ecuación de Stokes-Einstein⁸⁰, y otro desarrollado por Borodin⁹⁹ en el que mediante métodos de simulación molecular correlacionó D con la entalpía de vaporización.

$$D \times 10^{12} = (6,995 \pm 0,061) \left(\frac{T}{\eta} \right) \quad (27)$$

$$\left(\frac{V_m^{-2}}{3D} \right)^{-1} \approx \exp \left(\frac{\alpha \Delta H^{\text{vap}}}{RT} \right) \quad (28)$$

6.-Propiedades de Equilibrio de Fases

6.1.-Entalpía de vaporización

El mayor problema para la predicción de la entalpía de vaporización es la falta de datos experimentales para validar los modelos propuestos. Aún así, existen varios modelos de éxito relativo^{100,101,102}. Destacamos el desarrollado por Deyko¹⁰³, basado en que las entalpías de vaporización podían descomponerse en la interacción coulombimétrica entre los iones y las contribuciones de van der Waals de los aniones y los cationes.

6.2.-Propiedades críticas

La aproximación mas completa para el cálculo de estas propiedades críticas es el trabajo de Valderrama y Robles⁶⁶, en el que aplican:

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum n \Delta T_M - \left(\sum n \Delta T_M \right)^2} \quad (29)$$

$$P_c = \frac{M_w}{\left(C_M + \sum n \Delta P_M \right)^2} \quad (30)$$

$$V_c = E_M + \sum n \Delta V_M \quad (31)$$

donde n es el número de veces que un grupo aparece en la molécula, T_b es la temperatura de ebullición normal, ΔT_M es la contribución a la temperatura crítica, ΔP_M es la contribución a la presión crítica,

ΔV_M es la contribución al volumen crítico y A_M , B_M , C_M y E_M son constantes de valor: $A_M=0,5703$, $B_M=1,0121$, $C_M=0,2573$, $E_M=6,75$. Se estima para estas relaciones un factor acéntrico (ω) como:

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1 \quad (32)$$

con $P_b=1$ atm. Los autores usaron este método para calcular las propiedades críticas de cientos de LI¹⁰⁴, con una desviación media del 5,2%. Aunque las propiedades críticas descritas con esta aproximación tengan su utilidad, hay que recordar que son parámetros que describen una realidad virtual.

6.3.-Presiones de Vapor

Usando las presiones de vapor medidas por Rocha¹⁰⁵, Valderrama y Forrero¹⁰⁶ se demostró que las EoS cúbicas de tipo Peng-Robinson, usando el concepto de fugacidad a presión cero para describir estas bajísimas presiones de vapor, podían describir los datos experimentales con unas desviaciones medias menores al 20% y una mejor aproximación del 8%.

6.4.-Punto de fusión

6.4.1.- QSPR

La mayoría de métodos de predicción del punto de fusión son QSPR. Varnek¹⁰⁷ realizó un estudio exhaustivo de estos métodos, entre el que podemos destacar el desarrollo de Yamoto¹⁰⁸, que fue el primero que trató de abarcar un rango amplio de LI. La correlación propuesta fue:

$$T_{fus} = 4,967 + 119,985 \times (0,0081 [DP] + 1)^{-3,2961} \times (2,827 [LUMO] + 1)^{0,3262} \times (0,406 [N_{1,charge}] + 0,139 [N_{2,charge}]) \quad (33)$$

$$- 41,056 [H_{max}] + 1)^{1,7334} \times (-0,044 [Area] + 0,041 [Volume] + 2,856 [Ovality] + 1)^{0,0497} \times (-0,185 [Dis] + 1)^{0,4598} \times$$

$$(0,555 [Sym] + 1)^{0,2209} \times (-0,263 [TSFI] + 0,189 [Br] + 0,203 [Cl] - 0,00309 [PF_6] - 0,163 [BF_4] - 0,225 [CF_3SO_3] + 1)^{0,4923}$$

Este método daba un R^2 de 0,61 para 60 LI con 6 aniones diferentes.

6.4.2.-Métodos de Contribución de Grupos (GC)

Sólo se ha propuesto un método de contribución de grupos, por Lazzus¹⁰⁹, en un modelo bastante simple pero que ha realizado determinaciones del punto de fusión de más de 400 LI con una desviación razonable del 7%.

$$T_{fus} = 288,7 + \sum_{i=1}^{31} n_i \Delta t_{c_i} + \sum_{j=1}^{36} n_j \Delta t_{a_j} \quad (34)$$

6.4.3.-Redes Neuronales (NN)

Dada la complejidad de la descripción del punto de fusión, se han desarrollado varios estudios basados en NN para su predicción, el más completo de los cuales lo llevo a cabo Torrecilla¹¹⁰ para un grupo de

97 LI, obteniendo buenos resultados para sales de imidazolio con diferentes aniones.

6.5.-Entalpía de fusión

Al contrario que para las temperaturas de fusión, solo se han realizado unos pocos trabajos centrados en la correlación de las entalpías de fusión, usando la metodología QSPR. Destacamos el realizado por Zhu¹¹¹, que propuso una correlación con seis descriptores:

$$\Delta H^{\text{fus}} = 112,82 - 3,1925[\mu] - 7,3247[E_{\text{LUMO}}] + 0,49747[S] - 0,23304[\text{Volume}] - 28,552[L_H] + 0,17797[E_i] \quad (35)$$

los más importantes de los cuales eran la energía de interacción catión-anión de los LI [E_i], el momento dipolar [μ], el volumen [V], el área superficial [S] y la menor distancia de enlace de hidrógeno [L_H]. La correlación está basada en 44 LI y se obtuvo una $R^2 = 0,9047$, con una desviación estándar de 4,797.

6.6.-Temperatura de transición vítrea

Sólo Lazzus¹¹² ha tratado el tema, usando un modelo de contribución de grupos:

$$T_g = 178,63 + \sum_{i=1}^{26} n_i \Delta t_{c_i} + \sum_{j=1}^{36} n_j \Delta t_{a_j} \quad (36)$$

El método se propuso para 9 familias de cationes diferentes, con una desviación media registrada del 5%.

7.- Otras propiedades de interés

7.1.-Velocidad del sonido

La velocidad de propagación del sonido es una propiedad que podemos relacionar con las volumétricas porque permite calcular el coeficiente de compresibilidad isoentrópico. Es una propiedad que ha recibido muy poca atención. En la base de datos ILThermo solo aparecen registrados datos para 22 LI, dos de los cuales no son de imidazolio. Las correlaciones para su predicción se basan en la relación de Auerbach¹¹³:

$$u = \frac{\sigma}{6,33 \times 10^{-10} \rho} \quad (37)$$

donde $a=2/3$ y σ y ρ son la tensión superficial y la densidad en N/m y Kg/m³, respectivamente. Coutinho y Gardas demostraron que aunque la ecuación 37 no permitía predecir directamente la velocidad del sonido, podía hallarse una correlación entre ella, la tensión superficial y la densidad predicha por sus modelos¹¹⁴

$$\log u = (0,6199 \pm 0,0092) \log \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) + (5,9447 \pm 0,0414) \quad (38)$$

7.2.-Índice de refracción

Es una propiedad óptica para la que se han desarrollado pocos métodos de predicción, principalmente debido a lo fácil que es medirlo experimentalmente. Podemos citar un método desarrollado por Gardas y Coutinho⁷³] que proponen una aproximación basada en un método de contribución de grupos para la estimación de los índices de refracción y su dependencia con la temperatura:

$$n_D = A_{n_D} - B_{n_D} T \quad (39)$$

Donde A_{n_D} y B_{n_D} pueden obtenerse según:

$$A_{n_D} = \sum_{i=1}^k n_i a_{i, n_D} \quad B_{n_D} = \sum_{i=1}^k n_i b_{i, n_D} \quad (40)$$

donde n_i es el número de grupos de tipo i y k es el número total de grupos diferentes en la molécula. Los parámetros a_{i, n_D} y B_{i, n_D} se propusieron para LI basados en el catión imidazolio con siete aniones diferentes. Se obtuvo una desviación total relativa del 0,18%.

7.3.-Tensión Superficial

Es una propiedad de superficie cuya estimación suele llevarse a cabo mediante técnicas de correlación, paracor, o métodos de contribución de grupos y CST.

7.3.1.-Paracor

El paracor se ha utilizado mediante diversas aproximaciones. En todas, permite predecir la tensión superficial siempre que la densidad sea conocida. Sugden¹¹⁵ demostró que el paracor es una propiedad aditiva y por tanto puede expresarse como la suma de las distintas contribuciones. Esto permitió calcularlo basándose en técnicas de contribución de grupos (método de Knotts¹¹⁶), y Gardas y Coutinho¹¹⁷ desarrollaron un método de predicción usando 361 puntos de datos de 38 LI basados en imidazolio con aniones de distinta naturaleza ([BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [Cl]⁻...), obteniendo una desviación total del 5,75%. Este estudio se repitió luego con otras familias de LI.

También encontramos una correlación entre el paracor y los volúmenes molares, aproximación a partir de la cual se pueden estimar tensiones superficiales como:

$$P = k V_m^{10/12} \quad (41)$$

$$\sigma = \left(\frac{P\rho}{M_w} \right)^4 = \frac{k^4 \rho^{2/3}}{M_w^{2/3}} \quad (42)$$

Gardas¹¹⁸ evaluaron esta correlación para 560 puntos de datos obteniendo una desviación media del 7,9% y una desviación máxima del 19,7%.

7.3.2.-Métodos de correlación

Uno de los métodos de correlación desarrollados para la predicción de esta propiedad emplea el

volumen molecular del par iónico. Gardas y Coutinho¹¹⁷ propusieron la siguiente correlación:

$$\sigma = \frac{d}{V_m^{2/3}} \quad (43)$$

donde V_m es el volumen molecular en \AA^3 , según el trabajo de Ye y Shreeve³⁵ o calculándolo mediante el procedimiento de Jenkins⁶², y $d = 2147,761 + 18,277 \text{ mN/m \AA}^2$. El modelo dió una desviación del 4,50% a 298,15K para 47 puntos de datos de un total de 22 LI basados en imidazolio que contenían aniones como $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TfO}]^-$, $[\text{MeSO}_4]^-$, $[\text{EtSO}_4]^-$, $[\text{Cl}]^-$ y $[\text{I}]^-$.

Otra correlación que se ha utilizado es la de Ghatee¹¹⁹, que relaciona viscosidad (η) y tensión superficial (σ) mediante una fórmula propuesta previamente para disolventes orgánicos. No se calculaban los parámetros C y D , por lo que la capacidad predictiva del método es limitada.

$$\ln \sigma = \ln C + D \left(\frac{1}{\eta} \right)^\Phi \quad (44)$$

7.3.3.- Teoría de los Estados Correspondientes (CST)

Se han propuesto correlaciones CST para la predicción de tensión superficial por parte de varios autores, entre las que la realizada por Mousazadeh¹²⁰ es de las últimas y más completas. Sin embargo, la ausencia de propiedades críticas limita la aplicabilidad de las CST a los LI. En el trabajo mencionado se eligen como “propiedades críticas” los puntos de fusión y de ebullición, así como la tensión superficial en el punto de ebullición, σ_m . La expresión resultante es la siguiente:

$$\sigma = \left(0,819 \frac{T_b - T}{T_b - T_{\text{fus}}} + 0,500 \frac{T}{T_b} \right) \sigma_m \quad (45)$$

El problema de este método y otros similares es que muchos LI no tienen un punto de fusión, que las temperaturas de ebullición son difíciles de determinar, y por tanto las incertidumbres asociadas son elevadas. Estos problemas limitan la aplicabilidad de las aproximaciones (TEC) CST para la predicción de propiedades termofísicas de LI.

7.4.-Capacidad Calorífica

Es una propiedad térmica de mucho interés en diversos campos (en termodinámica o diseño de procesos, por ejemplo). Los principales métodos de predicción desarrollados son los siguientes:

7.4.1.-Métodos de correlación

Gardas y Coutinho¹²¹ demostraron que los LI también siguen la ley de Dulong-Petit, y desarrollaron una ecuación para su cálculo a 298,15 K que luego fue desarrollada por Paulechka¹²² introduciendo la dependencia con la temperatura, válida hasta 350 K.

$$C_p = (1,9516 \pm 0,0090) V_m \quad (46)$$

$$C_p = 1169 V_m + 47,0 \quad (47)$$

El error estándar de la regresión fue de 0,03 J/K. C_p está en J/molK y el volumen molar, V_m , en cm^3/mol , obtenido mediante Ye y Shreeve⁵⁵.

7.4.2.-Métodos de Contribución de Grupos (GC)

Uno de los métodos de contribución de grupos propuestos más completos es el presentado por Gardas y Coutinho¹²¹. Usan un método de aditividad de grupos de segundo orden para la estimación de la capacidad calorífica del líquido, aplicando una técnica de contribución de grupos para estimar los parámetros A , B y D en la ecuación:

$$C_p = \left[A + B \left(\frac{T}{100} \right) + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] R \quad (48)$$

donde R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Las contribuciones de grupo usadas para calcular los parámetros A , B y D se obtuvieron de las siguientes correlaciones:

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i; \quad B = \sum_{i=1}^k n_i b_i; \quad D = \sum_{i=1}^k n_i d_i \quad (49)$$

donde n_i es el número de grupos de tipo i , k es el número total de diferentes tipos de grupos, y los parámetros a_i , b_i y c_i se calcularon para cuatro familias de cationes y seis aniones. Este método permite la estimación de capacidades caloríficas de LI como una función de la temperatura en un amplio rango (196,36-663,10 K). Se aplicó a unos 2.400 puntos de datos para 20 LI diferentes, con una desviación media del 0,36% y una máxima del 2,5%.

7.4.3.- Índice de Conectividad de Masa (MCI)

Valderrama¹²³ propuso un método de predicción basado en los índices de conectividad de masa, asumiendo que la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura era lineal:

$$C_p = C_{p,0} + \lambda [c(T - T)_0 + d(T^2 - T_0^2)] \quad (50)$$

$$C_p(T) = \sum_i g_i G_i + A + B\lambda + \lambda(CT + DT^2) \quad (51)$$

Alternativamente¹²⁴, propusieron un método para la estimación de la capacidad calorífica de referencia:

$$C_{p,0} = a + bV_m + c\lambda + d\tau \quad (52)$$

con lo que la ecuación global quedaba:

$$C_p = a + bV_m + c\lambda + d\tau + \lambda [e(T - T)_0 + f(T^2 - T_0^2)] \quad (53)$$

donde $a=15,80$, $b=1,663$, $c=28,01$, $d=-7,350$, $e=0,2530$ y $f=1,372 \times 10^{-3}$, siendo constantes universales válidas para cualquier LI, y T_0 es la temperatura de referencia, 298,15K. La desviación media del

método fue 2,1%.

7.4.4.-Redes Neuronales (NN)

Sólo Valderrama¹²⁵ ha propuesto métodos de predicción para capacidad caloríficas mediante NN. con una red de estructura de tres capas (5,10,1). La desviación media fue del 2,1% y la máxima del 3,6%.

8.-Conclusión

Se ha desarrollado un estudio de los principales métodos de predicción de LI, en el que hemos podido observar que aunque hay mucha abundancia de datos y modelos para algunas propiedades (como la viscosidad o la densidad), otras muchas han recibido menor interés. A pesar de la gran cantidad de métodos consultados, se ha comprobado que aún no existe ninguno con amplio reconocimiento ya que todos ellos presentan una serie de ventajas y de inconvenientes diferentes. En este Trabajo de Fin de Grado se ha tratado de destacar los que están considerados como los mejores, según el rango de LI en los que son aplicables y la fiabilidad de sus resultados. Estos métodos pueden ser consultados en la Tabla 2A, disponible en el anexo.

Es necesario continuar trabajando en esta línea para conseguir aprovechar todo el potencial que tienen los LI. Observando la tendencia de los últimos años, en los que el número de artículos referentes a los métodos de predicción de LI puros ha crecido, es de esperar que el avance en este campo no se detenga y cada vez estemos más cerca de poder alcanzar la caracterización total de las propiedades de un LI desconocido antes de su síntesis en el laboratorio.

Este Trabajo de Fin de Grado se ha centrado en la predicción de propiedades de LI puros, sin considerar los efectos que pueden tener las impurezas (puede consultarse un estudio sobre el efecto de pequeñas impurezas de agua y haluro en los valores de densidad realizado por Jacquemin^{126,127}) y sin abordar las mezclas de LI. Para concluir, reproduciremos una cita de Seddon para intentar mostrar la problemática existente en la predicción de propiedades de LI para su uso, debido a su elevado número potencial: “¡Si hay un millón posible de sistemas simples, entonces hay un billón (10^{12}) de combinaciones binarias de los mismos, y un trillón (10^{18}) de combinaciones ternarias posibles!”

9.- Bibliografía

- 1.-A. Franco-Vega, E. Palou, N. Ramírez-Corona, A. López-Malo, *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* 2014, 8(1), 15-26
- 2.-B. Clare, A. Sirwardana, D.R. MacFarlane, *Topics in Current Chemistry* 2009, 290, 1-40
- 3.-E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, *Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, 2011, 4, 66-68
- 4.-L.F. Vega, O. Vilaseca, F. Llovell, J.S. Andreu, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 294, 15-30
- 5.-M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 1182–1192

- 6.-D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein and H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 400–401.
- 7.-R. Adler, *Reports on Science and Technology, Linde Technology*, Wiesbaden, 2006.
- 8.-J.A.P. Coutinho, P.J. Carvalho, N.M.C. Oliveira, *RSC Advances*, 2012, 2, 7322-7346
- 9.-L.F. Vega, O.Vilaseca, F. Llovell, J.S. Andreu, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 294, 15-30
- 10.- S. Skjold-Jorgensen, *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 16, 317-351
- 11.- *Mathematical Physics and Field Theory* (Eds. M. Asorey, J.V. García Esteve, M.F. Rañada, J. Sesma), Prensas Universitarias de Zaragoza, Zaragoza, 2009
- 12.- E.J.Maginn, J.R. Elliot, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49,3059-3078
- 13.-N. Rai, E.J. Maginn, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, 1439-1443
- 14.-J.D. Van der Waals, *Z. Phys. Chem.*, 1894, 13, 716-721
- 15.-K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 583-590
- 16.-J.F. Ely, I.M. Marrucho, J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 2000
- 17.-E. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 253-261
- 18.-T.W. Leland, P.S. Chappellear, *Ind. Eng. Chem.*, 1968, 60, 15-43
- 19.-T.M. Reed, K.E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, Ed. McGraw-Hill, New York, 1973, Cap. 11
- 20.-J.S. Rowlinson, F.L.Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Ed. Butterworths, London, 1981
- 21.-A.S. Teja, S.I. Sandler, *AIChE. J.*. 1980, 7, 341-345
- 22.-D.L. Morgan, R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilib.*, 1994, 94, 51-58
- 23.-B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5^a Ed, McGraw-Hill, New York, 2000
- 24.-P. Rice, A.S. Teja, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1982, 86, 158
- 25.-A.Z. Hezave, M. Lashkarbolooki, S. Raeissi, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, 314, 128-133
- 26.-J. Gasteiger, J. Zupan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 503-527
- 27.-J. Zupan, J. Gasteiger, *Neural Networks for Chemists: An Introduction*, VCH Publishers, New York, 1993
- 28.- A. Breindl, B. Beck, T. Clark, R.C. Glen, *J. Mol. Model.*, 1997, 3,142-155
- 29.-J. Huuskonen, A.E. Villa, I.V. Tetko, *J. Pharm. Sci.*, 1999, 88, 229-233
- 30.-J. Huuskonen, D. Livingstone, I.V. Tetko, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2000, 40, 947-955
- 31.- D.J. Livingstone, M.G. Ford, J.J. Huuskonen, D.W. Salt, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2001, 15, 741-752
- 32.- N.J. English, D.G. Carrol, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2001, 41, 1150-1161
- 33.- M.D. Wessel, P.C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, 35, 68-76
- 34.- B.E. Turner, C.L. Costello, P.C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1998, 38, 639-645
- 35.- J.O. Valderrama, A. Reátegui, R.E. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 3254-3259
- 36.- H. Artigas, *Estudio de propiedades termodinamicas y de transporte de las mezclas liquidas binarias halohidrocarburo + isomero alcoholico del butanol*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 1997.
- 37.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 263, 26-32
- 38.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 265, 57-65
- 39.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 266, 195-201
- 40.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 267, 188-192
- 41.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5751-5757
- 42.-R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *AIChE. J.*, 2009, 55, 1274-1290
- 43.-A.R. Katritzky, V.R. Lubanov, M. Karelson, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 24, 279-287
- 44.-I. Krossing, J.M. Slattery, *Z. Phys. Chem.*, 2006, 220, 1343-1359
- 45.-A. Varnek, N. Kireeva, I.V. Ketko, I.I. Baskin, V.P.Solov'ev, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, 47, 1111-1122
- 46.-Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften, MDL Information Systems GmbH Frankfurt, Germany, 2000

- 47.-A.R. Katritzky, V.S. Lobanov, M. Karelson, *CODESSA*, University of Florida, 1994
- 48.-J.O. Valderrama, R.E. Rojas, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, 297, 107-112
- 49.-Y. Xiong, J. Ding, D. Yu, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 14155-14161
- 50.-A. Mohs, A. Jakob, J. Gmehling, *AIChE J.*, 2009, 55, 1614-1625
- 51.-A.W. Adamson, *Química Física 1ª Ed*, Ed Reverté, Madrid, 1979
- 52.-K.R. Seddon, M. Deetlefs, M. Shara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 642-649
- 53.- S. Trohalaki, R. Pachter, G.W. Drake, T. Hawkins, *Energy Fuels*, 2005, 19, 279-284
- 54.- J.A. Lazzus, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, 22, 1193-1197
- 55.- C. Ye, J.M. Shreeve, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 1456-1461
- 56.- R.L. Gardas, J.A. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 263, 26-32
- 57.- J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Padua, C. Hardacre, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 716-726
- 58.- J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, A.A.H. Padua, C. Hardacre, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 2133-2143
- 59.- Y. Qiao, Y. Ma, Y. Huo, P. Ma, S. Xia, *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, 42, 852-855
- 60.- J.A. Lazzus, *Chem. Eng. Commun.*, 2010, 42, 852-855
- 61.- K. Padaszynski, U. Domanska, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 591-604
- 62.-H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 3609-3629
- 63.-J.O. Valderrama, K. Zarricueta, *Fluid Phase Equilib.*, 2009, 275, 145-151.
- 64.-C. Shen, C. Li, X. Li, Y. Lu, Y. Muhammad, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, 66, 2690-2698.
- 65.-J. Wang, Z. Li, C. Li, Z. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 4420-4425.
- 66.-J.O. Valderrama and P. A. Robles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 1338-1344.
- 67.-J. Abildskov, M. D. Ellegaard and J. P. O'Connell, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, 295, 215-229.
- 68.- M.B. Oliveira, F. Llovel, J.A.P. Coutinho, L.F. Vega, *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, 9089-9100
- 69.- J. Taskinen, J. Yliruusi, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003, 55, 1163-1183
- 70.- J.O. Valderrama, A. Reátegui, R.E. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 3254-3259
- 71.- M. Deetlefs, K.R. Seddon, M. Shara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 642-649.
- 72.- I. Krossing, J.M. Slattery, *Z. Phys. Chem.*, 2006, 220, 1343-1359
- 73.- R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *AIChE J.*, 2009, 55, 1274-1290
- 74.- R.L. Gardas, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52, 80-88
- 75.- A. P. Abbott, *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 1242-1246
- 76.- I. Bandrés, R. Alcalde, C. Lafuente, M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 12499-12513.
- 77.- I. Krossing, J.M. Slattery, *Z. Phys. Chem.*, 2006, 220, 1343-1359.
- 78.- M. G. Bogdanov and W. Kantlehner, *Z. Naturforsch.*, 2009, 64b, 215-222.
- 79.- P. Eiden, S. Bulut, T. Köchner, C. Friedrich, T. Schubert, I. Krossing, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 300-309.
- 80.- R. L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *AIChE J.*, 2009, 55, 1274-1290.
- 81.- P.J. Carvalho, T. Regueira, L.M.N.B.F. Santos, J. Fernandez, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 645-652.
- 82.- C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, M. G. Freire, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, 43, 948-957.
- 83.- C.M.S.S. Neves, M.L.S. Batista, A. F. M. Cláudio, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 5065-5073.
- 84.- M.G. Freire, A.R.R. Teles, M.A.A. Rocha, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, D.V. Evtugin, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 4813-4822.
- 85.- F.S. Oliveira, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 4514-4520.
- 86.- R.L. Gardas, R. Ge, P. Goodrich, C. Hardacre, A. Hussain, D. W. Rooney, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1505-1515.
- 87.- M. Tariq, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.*, 2011, 301, 22-32.

- 88.- R. Bini, M. Malvaldi, W.R. Pitner, C. Chiappe, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, 21, 622–629.
- 89.- C. Han, G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana, X. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, 2011, 300, 95–104.
- 90.- S.A. Mirkhani, F. Gharagheizi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 2470–2477.
- 91.- H. Yamamoto, *J. Comput. Aided Chem.*, 2006, 7, 18–30.
- 92.- H. Matsuda, H. Yamamoto, K. Kurihara, K. Tochigi, *J. Comput. Aided Chem.*, 2007, 8, 114–127.
- 93.- H. Matsuda, H. Yamamoto, K. Kurihara, K. Tochigi, *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 261, 434–443.
- 94.- K. Tochigi, H. Yamamoto, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 15989–15994.
- 95.- J. Valderrama, J. Muñoz, R. Rojas, *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, 28, 1451–1457.
- 96.- P. Eiden, S. Bulut, T. Köchner, C. Friedrich, T. Schubert, I. Krossing, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 300–309.
- 97.- A. P. Abbott, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 2502–2505.
- 98.- H. Zhao, Z. Liang, F. Li, *J. Mol. Liq.*, 2009, 149, 55–59.
- 99.- O. Borodin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 12353–12357.
- 100.- Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, *Thermochim. Acta*, 2005, 439, 158–160.
- 101.- D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 7303–7306.
- 102.- S.P. Verevkin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 5071–5074.
- 103.- A. Deyko, K.R.J. Lovelock, J. Corfield, A.W. Taylor, P.N. Gooden, I.J. Villar-Garcia, P. Licence, R.G. Jones, V.G. Krasovskiy, E.A. Chernikova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 8544–8555.
- 104.- J.O. Valderrama, W.W. Sanga, J.A. Lazzús, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 1318–1330.
- 105.- M. A. A. Rocha, C. F. R. A. C. Lima, L. R. Gomes, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. M. S. S. Esperanca, L. P. N. Rebelo, K. Shimizu and J. N. C. Lopes, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 10919–10926.
- 106.- J. O. Valderrama and L. A. Forero, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, 317, 77–83.
- 107.- A. Varnek, N. Kireeva, I.V. Tetko, I.I. Baskin, V.P. Solovev, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, 47, 1111–1122.
- 108.- H. Yamamoto, *Journal of Computer Aided Chemistry*, 2006, 7, 18–30.
- 109.- J.A. Lazzús, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, 313, 1–6.
- 110.- J.S. Torrecilla, F. Rodriguez, J.L. Bravo, G. Rothenberg, K.R. Seddon, I. Lopez-Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5826–5831.
- 111.- J. Zhu, L. Bai, B. Chen, W. Fei, *Chem. Eng. J.*, 2009, 147, 58–62.
- 112.- J.A. Lazzús, *Thermochim. Acta*, 2012, 528, 38–44.
- 113.- N. Auerbach, *Experientia*, 1948, 4, 473–474.
- 114.- R.L. Gardas, J.A. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 267, 188–192.
- 115.- S. Sugden, *J. Chem. Soc. Trans.*, 1924, 125, 1167–1177.
- 116.- T. A. Knotts, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, R. L. Rowley, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 1007–1012.
- 117.- R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 265, 57–65.
- 118.- R.L. Gardas, D.W. Rooney, C. Hardacre, *Fluid Phase Equilib.*, 2009, 283, 31–37.
- 119.- M.H. Ghatee, M. Zare, A. R. Zolghadr, F. Moosavi, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, 291, 188–194.
- 120.- M.H. Mousazadeh, E. Faramarzi, *Ionics*, 2011, 17, 217–222.
- 121.- R. L. Gardas, J.A.P. Coutinho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5751–5755.
- 122.- Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, M. P. Shevelyova, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 2719–2724.
- 123.- J.O. Valderrama, R.E. Rojas, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, 297, 107–112.
- 124.- J.O. Valderrama, G. Martinez, R.E. Rojas, *Thermochim. Acta*, 2011, 513, 83–87.
- 125.- J. Valderrama, G. Martinez, C. Faúndez, *Int. J. Thermophys.*, 2011, 32, 942–956.
- 126.- J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Padua, C. Hardacre, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 716–726.
- 127.- J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, A.A.H. Padua, C. Hardacre, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 2133–2143.