

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
COLEGIADO DOS CURSOS DE QUÍMICA E QUÍMICA TECNOLÓGICA

PROJETO DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC) DE  
BACHARELADO EM QUÍMICA

Aprendizado de máquina aplicado a *líquidos iônicos* e aplicações em  
sistemas eletroquímicos

Autor: João Pedro Lima Amaro

Orientador: João Paulo Ataíde Martins

BELO HORIZONTE

JANEIRO, 2025

# 1 RESUMO

Os líquidos iônicos são compostos que possuem uma ampla versatilidade de propriedades físico-químicas, como ponto de fusão e viscosidade, que são amplamente exploradas a respeito da estabilidade eletroquímica. Além da grande diversidade desses compostos, a alta condutividade iônica e a estabilidade termodinâmica são outras propriedades que contribuem para que eles sejam eletrólitos amplamente utilizados em células combustíveis, supercapacitores e baterias, por exemplo. Contudo, as necessidades de cada sistema onde são implementados - solvente utilizado, temperatura de uso, coeficiente de difusão, entre outras especificidades - requerem substâncias com propriedades específicas, que, nesse trabalho, objetivam ser associadas e encontradas a partir da estrutura química. Métodos computacionais que relacionam a estrutura de uma substância a uma ou mais propriedades através de aprendizado de máquina são particularmente úteis devido à alta capacidade de processamento e revisão de informações. A relação propriedade-estrutura quantitativa (*QSPR*, do inglês *Quantitative Structure Property Relationship*) trata-se de uma metodologia fundamentada em procedimentos matemáticos e estatísticos, que propõe a relação entre os vetores descritivos de um conjunto de moléculas e valores de propriedades físico-químicas. Sabendo que os descritores (conjunto de vetores associados aos líquidos iônicos) derivam de propriedades intrínsecas da estrutura química, de sua estrutura tridimensional e de características quânticas, pretende-se selecionar aqueles que gerem um conjunto preditivo das propriedades moleculares melhor validado estatisticamente. A partir de uma base de dados obtidos na literatura, serão aplicados métodos de otimização de geometria, seguidos por dinâmica molecular, cálculos dos descritores e, enfim, uma análise de efetividade. Assim, torna-se possível prever as propriedades de alguns líquidos iônicos, e associá-las aos sistemas eletroquímicos nos quais cada um poderia desempenhar uma atividade eficaz.

## 2 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais enfrentados na atualidade é a respeito do consumo exacerbado de combustíveis fósseis, que são poluentes e aumentam a concentração dos gases relacionado ao aquecimento global na atmosfera. Dentre as resoluções para esses problemas se encontra a utilização de fontes de energia limpas e renováveis, sendo este um dos precursores para o desenvolvimento e o avanço global.[4]

Algumas classes de sistemas que surgem para produção e armazenamento de energia são os eletroquímicos, que têm sido especialmente favorecidos pelo avanço da ciência, em especial aos estudos em físico-química. Tais sistemas contam com interfaces que se baseiam em reações de oxirredução, ou até mesmo fatores eletrostáticos, e são principalmente dependentes das características da matéria que os compõe.[2]

Um exemplo de sistemas eletroquímicos são as pilhas e baterias, que se baseiam em processos de oxirredução para que ocorra eletrodeposição e a geração de energia. Isso ocorre devido a um fluxo de corrente que é induzido entre os eletrodos perante a um processo de fluxo de íons do eletrólito a partir de uma membrana semipermeável.[4]

Outros sistemas eletroquímicos de alta relevância, por exemplo, são os supercapacitores. Neste caso há o armazenamento de energia que une duas características muito importantes: a alta densidade de potência dos capacitores dielétricos e a alta densidade de energia das baterias químicas. Entretanto, não se tratam de sistemas onde ocorre conversão da energia armazenada por reações químicas, mas sim a partir do processo eletrostático que é armazenado no campo magnético.[1]

A montagem dos supercapacitores consiste principalmente em dois eletrodos conectados a coletores de carga imersos em um eletrólito e separados por uma membrana. Nesses casos, principalmente, um eletrólito orgânico como os líquidos iônicos são essencialmente melhores de serem aplicados do que os componentes aquosos. Isso ocorre já que no primeiro caso existe maior densidade de carga no meio eletrolítico, além de que os líquidos iônicos são menos sensíveis a aplicações de alta diferença de potencial do que a água, uma vez que a descarga elétrica pode ocasionar a eletólise do solvente aquoso, gerando gases e causando a deterioração da célula.[1]

Outro aspecto que é individualmente importante para tais compostos é a versatilidade. Elas podem obter variedades em relação a propriedades tais como viscosidade, densidade, condutividade, ponto de fusão, entre outros. Dessa forma, podem ser ajustados quanto a natureza química visando a necessidade específica a ser aplicada. Um exemplo é a influência e viabilidade da temperatura de fusão quando se está trabalhando em altas temperaturas, como é o caso de células a combustíveis que funcionam a cerca de 800°C. Nesse caso espera-se líquidos que tenham quando estabilidade termodinâmica para a faixa mencionada, sem que haja a possível solidificação ou vaporização.

Essas propriedades físico-químicas estão relacionadas à composição, sendo que são

classificados em categorias chamadas: líquidos iônicos simples, quando são formados por apenas um cátion e um ânion e líquidos iônicos binários, quando há um equilíbrio envolvido. As diversas propriedades podem ser previstas ou estudadas de forma prática ou teórica, e pode ser feito, inclusive, usando química computacional. [8]

Pode-se dizer que um aspecto importante desse tipo de estudo é que a computação já possui diversa aplicabilidade na ciência, em particular no estudo de química teórica. No caso deste trabalho há interesse em aplicar *QSPR* na construção de modelos de previsão de propriedades de líquidos iônicos. Esse tipo de estudo fundamenta-se em construir um modelo teórico que relaciona as estruturas químicas de um conjunto de moléculas e as propriedades físico-químicas apresentadas por elas, de modo que as propriedades de novos compostos ainda não sintetizados, ou estudados, possam ser previstas pelo modelo, otimizando assim os resultados dos compostos que poderão vir a ser utilizados como eletrólitos.[6]

Um exemplo precursor dessa técnica se dá por volta de 1900 quando dois pesquisadores, Meyer e Overton, trabalhando de forma independente, estabeleceram relações lineares entre a ação narcótica de alguns compostos orgânicos e uma distribuição de coeficientes de solubilidade em água e em lipídios. Esse fator foi utilizado para descrever um parâmetro que pode ser considerado como um precursor do atual  $\log(P)$ . [6]

Métodos computacionais que relacionam a estrutura de uma substância a uma ou mais propriedades são realizados por meio da análise de dados e são particularmente úteis devido à alta capacidade de processamento e revisão de informações das máquinas. De forma prática, em um estudo de *QSPR* são utilizados descritores moleculares de um grupo de compostos de modo a se encontrar uma relação matemática simples entre os eles e as propriedades apresentadas. Os descritores são características das moléculas relacionadas à composição e estrutura, e a forma de gerar tais dados diferenciam os tipos de *QSPR*, sendo que dentre estes aspectos computacionais destacam-se dinâmicas moleculares e componentes dependentes de cálculos quantizados.[3]

Dentre esses aspectos a dinâmica molecular, neste caso, trata-se de um importante fator para preparação das substâncias para a etapa de tratamento estatístico, principalmente a respeito de líquidos iônicos aplicado a sistemas eletroquímicos. Isso ocorre por ser um método computacional usado para simular o comportamento de sistemas moleculares ao longo do tempo, e sua evolução temporal. Para isso, utiliza-se da descrição subatômica por meio de interações e outros parâmetros, tais como potencial de Lennard-Jones, potencial coulombiano, e descrição por funções de base. Também baseia-se na teoria da perturbação para cálculos a partir da equação de *Schrödinger* na qual é adicionado um termo de perturbação ao operador Hamiltoniano.

De forma similar à otimização de geometria, os cálculos de dinâmica molecular também visam a minimizar a energia do sistema. Entretanto, a dinâmica por sua vez pode agregar uma significativa vantagem ao tratamento dos compostos na química teórica já que ela se fundamenta em conceitos que estão diretamente relacionados à distribuição espacial

da matéria e à evolução temporal, tais como os orbitais.[7] Portanto, a aplicabilidade da dinâmica para a previsão de propriedades de líquidos iônicos poderia ser inclusive maior do que aquelas fundamentalmente aplicadas ao *QSPR*. Poderia, por exemplo, ser estudado como a esfera de solvatação de um líquido iria interagir dentro de um poro de eletrodo. A utilidade da dinâmica molecular vai muito além das citadas, porém exigem trabalhos mais complexos que não serão foco de abordagem no projeto em questão.

### 3 JUSTIFICATIVA

O final do século XX e o início do século XXI marcaram o surgimento da era da informação. Os rápidos avanços tecnológicos, impulsionados pelo trabalho de Alan Turing, considerado o pai da Ciência da Computação, trouxeram métodos e técnicas antes inimagináveis, dos quais toda a ciência passou a se beneficiar. O trabalho especificamente na química teórica, por exemplo, passa se beneficiar com métodos computacionais de alta performance na resolução de problemas inerentes à físico-química, principalmente no que tange à Química Quântica. A utilidade computacional na dinâmica molecular e nas aproximações da equação de *Schrödinger* - como método *Hartree-Fock*, por exemplo - possuem alta aplicabilidade em sistemas nos quais se deseja entender propriedades microscópicas e estruturais da matéria que estarão integrando em um sistema de interesse.

Ademais, a contribuição preditiva das propriedades físico-químicas de moléculas ainda não sintetizadas ou estudadas pode contribuir significativamente para o desenvolvimento prático de sistemas que dependem de um determinado grupo de substâncias. A partir de valores de determinadas propriedades pode-se inferir o comportamento dos líquidos iônicos, neste caso, em determinadas condições físicas ou até mesmo em um sistema fechado que requer um eletrólito específico. Valores como viscosidade podem se relacionar a forma de solvatação dos compostos em um determinado eletrodo poroso, por exemplo. Dessa forma a pesquisa realizada compõe tecnologias e modernidades computacionais de modo a se obter uma melhora no desempenho de sistemas eletroquímicos que são de importância vital para geração e armazenamento de energia no mundo globalizado.

### 4 OBJETIVO

O principal objetivo é construir modelos *QSPR* de líquidos iônicos com variabilidade dos descritores moleculares de modo a se obter um conjunto de dados que esteja associado a melhor validação estatística. Outras metas almejam fazer ensaios de bancadas simplificados para comprovação de alguma propriedade prevista, e desenvolver uma análise a respeito dos resultados para aplicabilidade dos compostos em sistemas eletroquímicos.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada parte da representação dos compostos iônicos por meio da notação molecular em linguagem de caracteres ASCII (SIMILES). Tal notação representa uma molécula bidimensional que foi obtida por meio da literatura por uma sequência de caracteres que são facilmente interpretado pelas máquinas e pelos *softwares* utilizados. Nesse trabalho almeja-se criar modelos com um grupo a partir de dados de cerca de 2000 íons, na qual a diversidade de líquidos iônicos será formada através da combinação entre grupos de cátions e ânions.

Desse modo, pode-se fazer a redistribuição dos íons moleculares e possíveis combinações entre eles para se obter um conjunto de partida com o melhor grupo amostral, considerando variabilidade de estrutura e boa aplicabilidade do conjunto para a criação do modelo. Além disso, também deseja-se selecionar compostos iônicos que sejam mais comuns para aplicabilidade em sistemas eletroquímicos, assim como aqueles que estarão facilmente disponíveis no departamento para possíveis futuros testes de bancada.

A partir disso, é feita a otimização da geometria pelo método *XTB* (do inglês *eXtended Tight Binding*). Trata-se de uma recente abordagem de otimização com método semi-empírico no qual há maior velocidade de processamento dos dados e, juntamente, há um maior refinamento da geometria molecular. Dessa forma há garantia que as coordenadas dos átomos no conjunto de moléculas que serão armazenadas em arquivos textos ao final da otimização estarão próximas da realidade. Os cálculos computacionais se baseiam em mecânica clássica, constituindo-se de relações físicas muito bem estabelecidas, e assim é possível encontrar a geometria mais coesiva que estará relacionada à distribuição espacial com menor energia conformacional.

Uma vez encontradas as geometrias moleculares otimizadas, deseja-se gerar matrizes com um conjunto de descritores para as moléculas trabalhadas. Há um interesse em diferenciar os tipos de descritores para o conjunto, coletando aspectos eletrônicos, conformacionais, valores topológicos, entre outro. Para isso espera-se obter modelos com diferentes resultados e os valores para os parâmetros estatísticos serão dependentes das características utilizadas na construção do modelo.[5].

Com a matriz, inicia-se a análise de dados, que é feita para se obter uma relação quantitativa entre a estrutura química, codificada através dos descritores, e o vetor contendo a propriedade que se deseja prever associada aos líquidos iônicos. A análise realizada é matematicamente simples e utiliza regressão linear. Na prática o processo é feito por *machine learning* no *software* chamado *QSARModeling* que é amplamente utilizado no laboratório do estudo. Uma vez que é feita a descrição matricial da relação estrutura-propriedade, objetiva-se encontrar um vetor resposta que melhor relaciona esses dois parâmetros. Da mesmo modo, também é avaliado a eficiência de predição e considera-se pequenos ajustes no código para melhora de processamento.

Serão calculados os parâmetros de validação estatística, tais como RMSEC, RMSEP,

$R^2$ , entre outros, sendo que há necessidade que os valores se encontrem dentro de uma faixa esperada para a validação do modelo. Dentre os parâmetros destaca-se o  $Q^2$  que avalia diretamente a eficiência da linearidade a respeito do modelo criado, sendo que quanto mais próximo de 1 melhor será a predição realizada. Por fim, pode-se utilizar daqueles modelos que foram melhor validados estatisticamente para realizar ensaios simples de bancada acerca de alguma propriedade físico-química que foi prevista, de modo a se tentar validar a capacidade preditiva do modelo comparando-se os resultados teóricos com os experimentais.

## 6 CRONOGRAMA

Atividades	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL
Coleta de dados	X	X					
Seleção de amostras		X	X				
Otimização de geometria			X				
Cálculo de diferentes descritores			X	X			
Desenvolvimento dos modelos				X	X		
Tratamento estatístico				X	X		
Ensaio simples de bancada					X		
Redação da monografia					X	X	
Apresentação do trabalho							X

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] V Barbosa. «ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DE SUPERCAPACITORES EM CARREGADORES DE BATERIAS COM PAINEL FOTOVOLTAICO». Em: (2017), p. 132.
- [2] Peter G Bruce. *Solid state electrochemistry*. 5. Cambridge university press, 1997.
- [3] Ramon Carbó-Dorca et al. *Molecular quantum similarity in QSAR and drug design*. Vol. 73. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] GERHARD ETT. «SISTEMAS ELETROQUÍMICOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA». Em: ().
- [5] Kaycee Low, Rika Kobayashi e Ekaterina I Izgorodina. «The effect of descriptor choice in machine learning models for ionic liquid melting point prediction». Em: *The Journal of Chemical Physics* 153.10 (2020).
- [6] João Paulo Ataíde Martins. «Desenvolvimento de softwares, algoritmos e diferentes abordagens quimiométricas em estudos de QSAR». Tese de doutoramento. [sn], 2013.

- [7] Paulo FR Ortega et al. «Insights on the behavior of imidazolium ionic liquids as electrolytes in carbon-based supercapacitors: an applied electrochemical approach». Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.29 (2020), pp. 15818–15830.
- [8] Thiago Barcellos da Silva e MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO. «Líquidos iônicos-alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações». Em: *Universidade Federal de Pelotas* (2004).

## 8 ASSINATURAS

---

Graduando(a)

---

Orientador(a)

---

Co-orientador(a)