

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MASSA ESPECÍFICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE FENILHIDRAZINA

César Augusto CANCIAM*

*Mestre em Engenharia Química, professor lotado no Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa, canciam@utfpr.edu.br

Recebido em: 30/05/2014 - Aprovado em: 30/09/2014 - Disponibilizado em: 15/12/2014

RESUMO:

Mudanças na temperatura e na pressão afetam a massa específica de um material. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da temperatura sobre a massa específica de soluções aquosas de fenilhidrazina, na pressão atmosférica. A metodologia utilizada consistiu na aplicação da análise de regressão linear sobre dados experimentais da massa específica em função da temperatura. Esses valores encontram-se em outro trabalho. Os valores encontrados para a energia de ativação variaram de $301,71 \text{ J.mol}^{-1}$ (solução com fração molar 0,10) a $656,47 \text{ J.mol}^{-1}$ (solução com fração molar 0,50), em um intervalo de temperatura de 293 a 353 K. Constatou-se, também, que a massa específica das soluções decresce linearmente em relação ao aumento da temperatura. Na literatura, não foram encontrados valores da energia de ativação para a massa específica, o que dificultou a análise.

PALAVRAS-CHAVE: Efeito. Temperatura. Massa específica. Fenilhidrazina. Energia de ativação.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON SPECIFIC WEIGHT OF AQUEOUS SOLUTIONS OF PHENYLHYDRAZINE

ABSTRACT:

The changes in temperature and pressure affect the specific weight of a material. This study aimed to evaluate the effect of temperature on the specific weight of aqueous solutions of phenylhydrazine in atmospheric pressure. The methodology consisted in the application of linear regression analysis of the experimental data of specific weight as a function of temperature. These values found in another study. The values found for the activation energy ranged from $301.71 \text{ J.mol}^{-1}$ (solution with molar fraction 0.10) to $656.47 \text{ J.mol}^{-1}$ (solution with molar fraction 0.50), in a range of temperature from 293 K to 353 K. It was found also that the specific weight of the solutions decreases linearly with respect to increasing temperature. In the literature, it was not found values of activation energy for the specific weigh, difficulting the analysis

KEYWORDS: Effect. Temperature. Specific weight. Phenylhydrazine. Activation energy.

INTRODUÇÃO

Compostos à base de hidrazina apresentam elevada toxicidade. A fenilhidrazina é considerada um dos mais potentes agentes cancerígenos pertencente a essa família (EJHIEH e CHERMAHINI, 2014).

Mesmo sendo muito tóxica, a fenilhidrazina vem sendo usada na corrosão de peças de alumínio em meio ácido (HALEEM *et al.*, 2013), em sínteses orgânicas e na identificação de aldeídos e cetonas (YU *et al.*, 2010).

A fenilhidrazina é usada como produto intermediário nas indústrias químicas (como por exemplo, agentes químicos de sopro e produtos químicos fotográficos), agroquímicas (pesticidas, por exemplo) e farmacêuticas (GHOLOMIAN; MOHSENI e NAEIMI, 2012; SATO *et al.*, 2013).

De acordo com Cavalcante (2010), dados da massa específica são importantes para inúmeras unidades de Engenharia Química.

A massa específica está intimamente relacionada com a temperatura e com a pressão, sendo considerada como uma das mais fundamentais propriedades da matéria. A massa específica, segundo Chung, Thiessen e Rhim (1996), está intrinsecamente

relacionada com outras propriedades termofísicas.

Equações do tipo Arrhenius permitem modelar matematicamente um determinado parâmetro físico-químico, bem como avaliar o efeito da temperatura sobre esse parâmetro. A Equação 1 é exemplo de uma equação do tipo Arrhenius e expressa a massa específica (ρ) em termos da temperatura absoluta (T) (TSEN e KING; 2002).

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

Em que E_a corresponde à energia de ativação para a massa específica; R , à constante universal dos gases ideais e ρ_{∞} , à massa específica quando a temperatura tende ao infinito.

Considerando a Equação 1, Tsen e King (2002) comentam que o aumento da temperatura absoluta tem efeito de diminuir a massa específica do material. Já a ordem de grandeza da energia de ativação para a massa específica (E_a) indica a dependência da massa específica com a temperatura absoluta. Dessa forma, materiais com alta energia de ativação para a massa específica apresentam grande variação na massa específica em função da temperatura absoluta e vice-versa.

Segundo Rodenbush, Hsieh e Viswanath (1999), para óleos vegetais, a massa específica diminui linearmente com o aumento da temperatura. Essa correlação é fornecida pela Equação 2.

$$\rho = b + m \cdot T \quad (2)$$

Em que m corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico da massa específica *versus* a temperatura e b , o coeficiente linear dessa reta.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura sobre a massa específica de soluções aquosas de fenilhidrazina, na pressão atmosférica, sob duas formas: através do parâmetro da energia de ativação para a massa específica (E_a) e verificando a correlação entre a massa específica e a temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 relaciona os dados experimentais da massa específica em função da temperatura para soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,10, 0,20 e 0,30. Enquanto que a Tabela 2 relaciona os dados experimentais da massa específica em função da temperatura para soluções aquosas

de fenilhidrazina com frações molares 0,40, 0,50 e 0,60.

Tabela 1. Efeito da temperatura sobre a massa específica das soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,10, 0,20 e 0,30)

Temperatura (K)	Massa específica fração molar 0,10 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,20 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,30 (kg.m ⁻³)
293	999,6	1009,3	1025,2
303	997,3	1005,6	1018,3
313	994,7	1001,2	1013,9
323	992,1	998,3	1010,5
333	988,7	993,4	1006,7
343	984,3	988,9	1001,4
353	977,5	984,2	998,2

Fonte: Safarov, Kartavchenko e Zaripova (1995).

Tabela 2. Efeito da temperatura sobre a massa específica das soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,40, 0,50 e 0,60)

Temperatura (K)	Massa específica fração molar 0,40 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,50 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,60 (kg.m ⁻³)
293	1046,2	1056,5	1057,3
303	1038,5	1052,3	1054,6
313	1031,8	1043,7	1045,9
323	1024,3	1035,2	1038,1
333	1016,7	1026,4	1029,2
343	1012,3	1019,3	1024,5
353	1005,3	1010,3	1015,4

Fonte: Safarov, Kartavchenko e Zaripova (1995).

A Tabela 3 relaciona os dados experimentais da massa específica em função da temperatura para soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,70, 0,80 e 0,90.

Tabela 3. Efeito da temperatura sobre a massa específica das soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,70, 0,80 e 0,90)

Temperatura (K)	Massa específica fração molar 0,70 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,80 (kg.m ⁻³)	Massa específica fração molar 0,90 (kg.m ⁻³)
293	1060,7	1069,4	1080
303	1054,9	1062,3	1074
313	1048,2	1056,2	1068
323	1040,5	1049,7	1061
333	1034,6	1044,3	1054
343	1027,9	1037,1	1048
353	1020,3	1030,7	1041

Fonte: Safarov, Kartavchenko e Zaripova (1995).

Para a obtenção dos valores da energia de ativação para a massa específica (E_a) e da massa específica quando a temperatura tende ao infinito (ρ_∞) foi aplicado o método de linearização de curvas proposto por Freund (2004), na qual a Equação 1 é convertida em:

$$\ln \rho = \ln \rho_\infty + \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

O gráfico de $\ln \rho$ versus $\frac{1}{T}$ fornece uma reta, em que o coeficiente angular corresponde à razão $\frac{E_a}{R}$ e o coeficiente linear, à $\ln \rho_\infty$

Com base nos dados experimentais indicados nas Tabelas 1, 2 e 3, os valores da razão $\frac{E_a}{R}$ e $\ln \rho_\infty$ foram obtidos a partir da análise de regressão linear dos valores de

$\ln \rho$ em função de $\frac{1}{T}$ para cada uma das soluções aquosas de fenilhidrazina.

As Equações 4, 5 e 6 fazem parte da análise de regressão linear dos valores de $\ln \rho$ em função de $\frac{1}{T}$ e são equações adaptadas do trabalho de Triola (2008).

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \ln \rho \right] - \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^n \ln \rho \right] \right\}}{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] - \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \right\}} \quad (4)$$

$$\ln \rho_\infty = \frac{\left\{ \left(\sum_{i=1}^n \ln \rho \right) - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T} \right) \right\}}{n} \quad (5)$$

$$r^2 = \frac{\left\{ n \cdot \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{1}{T} \right) \cdot (\ln \rho) \right\} - \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^n \ln \rho \right] \right\}^2}{\left\{ \left[n \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right)^2 - \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \right]^{1/2} \cdot \left[n \cdot \sum_{i=1}^n (\ln \rho)^2 - \left[\sum_{i=1}^n \ln \rho \right]^2 \right]^{1/2} \right\}} \quad (6)$$

A Equação 6 determina o coeficiente de correlação (r^2) da análise de regressão linear dos dados emparelhados de $\ln \rho$ em função $\frac{1}{T}$.

Nas Equações 4, 5 e 6, n corresponde ao número de dados emparelhados de $\ln \rho$ em

função de $\frac{1}{T}$, que de acordo com as Tabelas 1, 2 e 3, equivale a 7.

Considerando a Equação 2, os parâmetros m e b foram obtidos a partir da análise de regressão linear dos valores de ρ em função de T . As Equações 7, 8 e 9 fazem parte dessa análise de regressão linear e são equações adaptadas do trabalho de Triola (2008).

$$m = \frac{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n (T \cdot \rho) \right] - \left[\left(\sum_{i=1}^n T \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \rho \right) \right] \right\}}{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n T^2 \right] - \left(\sum_{i=1}^n T \right)^2 \right\}} \quad (7)$$

$$b = \frac{\left\{ \left(\sum_{i=1}^n \rho \right) - m \cdot \left(\sum_{i=1}^n T \right) \right\}}{n} \quad (8)$$

$$[r^2] = \frac{\left\{ n \cdot \sum_{i=1}^n (T \cdot \rho) - \left[\left(\sum_{i=1}^n T \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \rho \right) \right] \right\}^2}{\left\{ \left[n \cdot \sum_{i=1}^n T^2 - \left(\sum_{i=1}^n T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[n \cdot \sum_{i=1}^n \rho^2 - \left(\sum_{i=1}^n \rho \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (9)$$

O parâmetro $[r^2]$ corresponde ao coeficiente de correlação da análise de regressão linear dos dados emparelhados de ρ em função de T .

Com base nos dados experimentais indicados nas Tabelas 1, 2 e 3, os valores dos

parâmetros m e b foram obtidos a partir da análise de regressão linear dos valores de ρ em função de T para cada uma das soluções aquosas de fenilhidrazina.

Nas Equações 7, 8 e 9, n corresponde ao número de dados emparelhados de ρ em função de T , que de acordo com as Tabelas 1, 2 e 3, equivale a 7.

No cálculo para a determinação dos valores da energia de ativação para a massa específica (E_a), considerou-se que o valor da constante universal dos gases ideais (R) equivale a $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (NETZ e ORTEGA, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 indica os resultados obtidos através das Equações 4, 5 e 6 para as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas.

Tabela 4. Resultados das análises de regressão linear dos valores de $\ln \rho$ em função de $\frac{1}{T}$

Solução aquosa de fenilhidrazina	$\frac{E_a}{R}$ (K)	$\ln \rho_\infty$	r^2
0,10	36,29	6,79	0,9670
0,20	43,01	6,77	0,9939
0,30	44,68	6,78	0,9971
0,40	68,59	6,72	0,9991
0,50	78,96	6,70	0,9930
0,60	71,89	6,72	0,9908
0,70	66,87	6,74	0,9967
0,80	62,70	6,76	0,9980
0,90	63,60	6,77	0,9970

Fonte: Autor.

Observa-se na Tabela 4 que os valores do coeficiente de correlação r^2 variaram de 0,9670 a 0,9991.

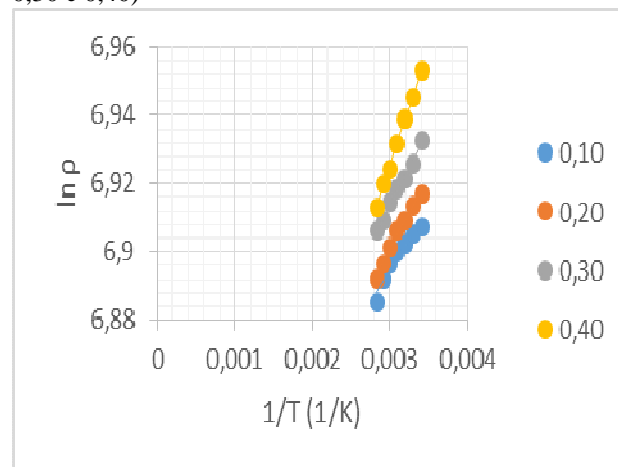
Segundo Triola (2008), esse coeficiente mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados das variáveis dependente e independente. Ou seja, quanto mais próximo for esse coeficiente da unidade, melhor é a qualidade do ajuste da função em relação aos pontos do diagrama de dispersão.

Lira (2004) acrescenta que para valores do coeficiente de correlação maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1, a correlação linear é classificada como muito forte.

Com base na Tabela 4, pode-se verificar que para todas as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas, a correlação linear é classificada como muito forte.

A Figura 1 ilustra o gráfico de $\ln \rho$ versus $\frac{1}{T}$ para as soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,10, 0,20, 0,30 e 0,40.

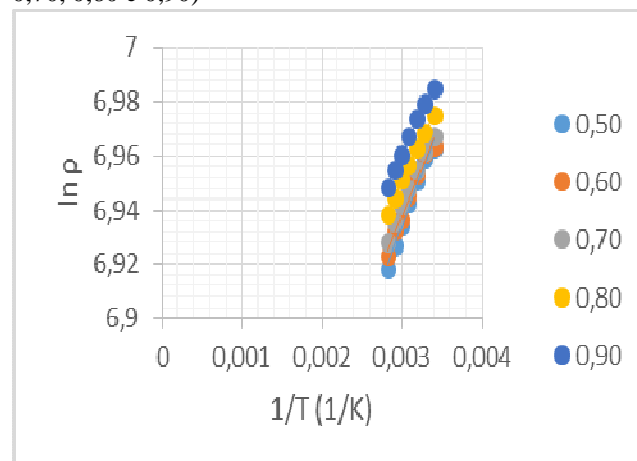
Figura 1: Gráfico de $\ln \rho$ versus $\frac{1}{T}$ para as soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,10, 0,20, 0,30 e 0,40)



Fonte: Autor.

A Figura 2 ilustra o gráfico de $\ln \rho$ versus $\frac{1}{T}$ para as soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 e 0,90.

Figura 2: Gráfico de $\ln \rho$ versus $\frac{1}{T}$ para as soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 e 0,90)



Fonte: Autor.

A Tabela 5 indica os valores da energia de ativação para a massa específica (E_a) e da massa específica quando a temperatura tende ao infinito (ρ_∞).

Tabela 5. Valores de E_a e ρ_∞

Solução aquosa de fenilhidrazina	E_a (J.mol ⁻¹)	ρ_∞ (kg.m ⁻³)
0,10	301,72	888,91
0,20	357,59	871,31
0,30	371,47	880,07
0,40	570,26	828,82
0,50	656,47	812,41
0,60	597,69	828,82
0,70	555,96	845,56
0,80	521,29	862,64
0,90	528,77	845,56

Fonte: Autor.

Pode-se observar na Tabela 5 que os valores da massa específica quando a temperatura tende ao infinito (ρ_∞) variaram de 812,41 kg.m⁻³ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,50) a 888,91 kg.m⁻³ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,10).

Quanto à energia de ativação para a massa específica (E_a), esta variou de 301,71 J.mol⁻¹ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,10) a 656,47 J.mol⁻¹ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,50).

Dessa forma, com base nos valores da energia de ativação para a massa específica (E_a), os resultados sugerem, que para a solução aquosa de fenilhidrazina com fração

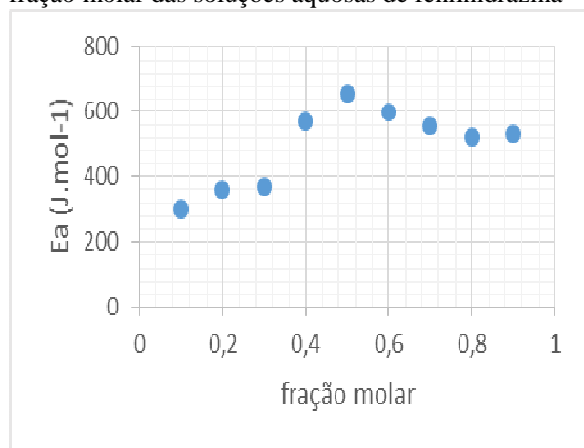
molar 0,50, é maior a variação da massa específica em relação ao aumento da temperatura; comparando com as demais soluções aquosas de fenilhidrazina. Os resultados também sugerem, que para a solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,10, é menor a variação da massa específica em relação ao aumento da temperatura

Em uma pesquisa na literatura, constatou-se a ausência de trabalhos voltados para a determinação da energia de ativação para a massa específica (E_a) de soluções aquosas de fenilhidrazina, o que dificultou a comparação com o presente trabalho.

A Figura 3 ilustra o gráfico de dispersão dos valores de E_a em função da fração molar das soluções aquosas de fenilhidrazina.

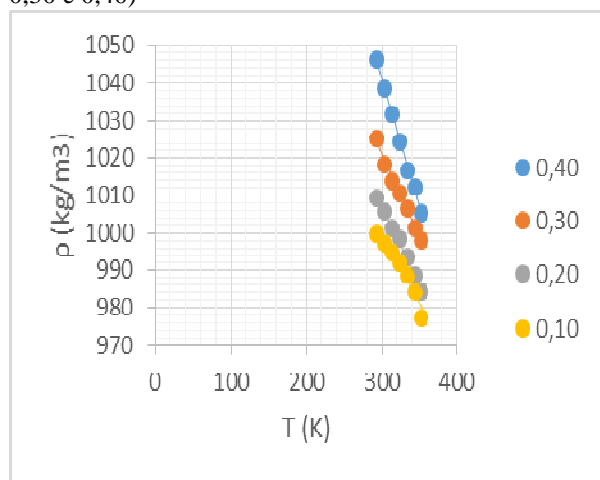
Observa-se nessa figura, que para frações molares de 0,10 a 0,30 ocorre um aumento da energia de ativação. Entre frações molares de 0,30 a 0,50, esse aumento é mais acentuado. A partir da fração molar 0,50, existe um decréscimo da energia de ativação com o aumento da fração molar.

Figura 3: Gráfico de dispersão de E_a em função da fração molar das soluções aquosas de fenilhidrazina



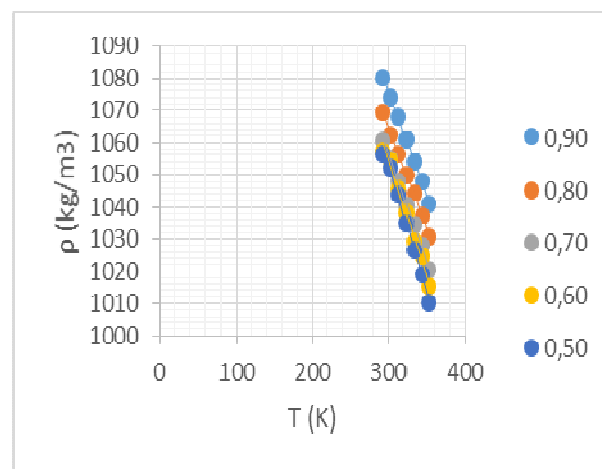
A Figura 4 ilustra o gráfico de ρ versus T para as soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,10, 0,20, 0,30 e 0,40. Enquanto que a Figura 5 ilustra o gráfico de ρ versus T para as soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 e 0,90.

Figura 4: Gráfico de ρ versus T para as soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,10, 0,20, 0,30 e 0,40)



Fonte: Autor.

Figura 5: Gráfico de ρ versus T para as soluções aquosas de fenilhidrazina (frações molares 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 e 0,90)



Fonte: Autor.

A Tabela 6 indica os resultados obtidos através das Equações 7, 8 e 9 para as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas.

Tabela 6. Resultados das análises de regressão linear dos valores de ρ em função de T

Solução aquosa de fenilhidrazina	m ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)	b ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$[r^2]$
0,10	-0,35	1104	-0,9793
0,20	-0,42	1131,66	-0,9982
0,30	-0,44	1151,34	-0,9950
0,40	-0,68	1244,42	-0,9982
0,50	-0,79	1290,79	-0,9975
0,60	-0,72	1271,57	-0,9950
0,70	-0,67	1258,81	-0,9995
0,80	-0,64	1255,75	-0,9996
0,90	-0,65	1271,96	-0,9997

Fonte: Autor.

Com base na Tabela 6, pode-se verificar que para todas as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas, o valor do módulo do coeficiente de correlação $[r^2]$ encontra-se entre 0,90 e 1, sugerindo que a

correlação linear é muito forte. O valor negativo de $[r^2]$ indica um decréscimo da massa específica com o aumento da temperatura.

Dessa forma, os resultados da análise de regressão linear dos valores de massa específica em função da temperatura sugerem que a massa específica diminui linearmente com o aumento da temperatura.

CONCLUSÃO

A energia de ativação para a massa específica (E_a) variou de 301,71 J.mol⁻¹ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,10) a 656,47 J.mol⁻¹ (solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,50). Indicando que para a solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,50 é maior a variação da massa específica em relação ao aumento da temperatura. Da mesma forma, para a solução aquosa de fenilhidrazina com fração molar 0,10 é menor a variação da massa específica em relação ao aumento da temperatura.

Os resultados da análise de regressão linear dos valores de massa específica em função da temperatura sugerem que a massa específica diminui linearmente com o

aumento da temperatura, assim como os óleos vegetais.

Nas análises de regressão linear, os valores do coeficiente de correlação são próximos da unidade, indicando qualidade do ajuste da função em relação aos pontos do diagrama de dispersão.

Pode-se verificar que para todas as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas, a correlação linear é classificada como muito forte.

REFERÊNCIAS

CAVALCANTE, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. 80p.

CHUNG, S. K.; THIESSEN, D. B.; RHIM, D. B. A non contact measurement technique for the density and the thermal expansion coefficient of solids and liquid material. *Review of Scientific Instruments*, v. 67, n. 6, p. 3003-3381, 1996.

EJHIEH, A.N.; CHERMAHINI, F.K. Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the

photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 695-704, 2014.

FREUND, J. E. *Estatística aplicada – Economia, Administração e Contabilidade*. Artmed, Porto Alegre, 2004. 545p.

GHOLAMIAN, F.; MOHSENI, M.A.S.; NAEIMI, H. Simultaneous determination of phenylhydrazine and hydrazine by a nanostructured electrochemical sensor. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 2344-2348, 2012.

HALEEM, S.M.A.E.; WANEES, S.A.E.; AAL, E.E.A.E.; FAROUK, A. Factors affecting the corrosion behavior of aluminium in acid solutions I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science*, v. 68, p. 1-13, 2013.

LIRA, S. A. *Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação*. Dissertação de Mestrado do Programa de Mestrado em Ciências da Universidade Federal do Paraná, 2004. 196p.

NETZ, P.A.; ORTEGA, G.G. *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual*

para as ciências farmacêuticas. Artmed, Porto Alegre, 2008. 299p.

RODENBUSH, C.M.; HSIEH, F.H.; VISWANATH, D.S. Density and viscosity of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 76, n. 12, 1999.

SAFAVOV, M.M.; KARTAVCHENKO, V.; ZARIPOVA, M.A. Viscosity and density of aqueous solutions of hydrazine and phenylhydrazine as functions of temperature at atmospheric pressure. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, v. 68, n. 2, p. 252-254, 1995.

SATO, H.; SAKAIRI, T.; FUJIMURA, H.; KUME, E.; KITAMURA, K.; TAKAHASHI, K. Hematological and morphological investigation of thrombogenic mechanisms in the lungs of phenylhydrazine-treated rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*, v. 65, p. 457-462, 2013.

TRIOLA, M. F. *Introdução a Estatística*. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2008. 410p.

TSEN, J. H.; KING, V. A. E. Density of banana puree as a function of soluble solids concentration and temperature. *Journal of Food Engineering*, v. 55, p. 305-308, 2002.

YU, D.; DONG, C.; YU, Z.; CHENG, M.;
DU, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, C. Comparison
between 1-methylphenylhydrazine and
phenylhydrazine in the S_1 state: structure,
energies and lifetime. *Journal of Molecular
Structure*, v. 984, p. 307-315, 2010.