

INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DEL SUR DE GUANAJUATO



Determinación de interacciones no covalentes entre el líquido iónico [C₆mim][Tf₂N] y el CO₂ mediante Dinámica Molecular

Opción 2: Titulación Integral – Tesis profesional

Elaborada por:

Francisco Javier Zavala Ramírez

Que presenta para obtener el título de:

INGENIERO AMBIENTAL

Asesor:

Dr. Edgar Guadalupe Blanco Díaz

Determinación de interacciones no covalentes entre el líquido iónico [C₆mim][Tf₂N] y el CO₂ mediante Dinámica Molecular

Elaborada por:

Francisco Javier Zavala Ramirez

Aprobado por.....

Dr. Edgar Guadalupe Blanco Díaz
Coordinador de Ingeniería Ambiental
Asesor de Tesis Profesional

Revisado por.....

Ing. Alfredo Torres Martínez
Docente de la carrera de Ingeniería Ambiental
Revisor de Tesis Profesional

Revisado por.....

Dr. Franco Guerrero Orozco
Docente de la carrera de Ingeniería Ambiental
Revisor de Tesis Profesional



Instituto Tecnológico Superior del Sur de Guanajuato
Departamento de Promoción y Difusión

LIBERACIÓN DE PROYECTO PARA LA TITULACIÓN INTEGRAL

Uriangato, Guanajuato, **14/Mayo/2021**

Asunto: Liberación de proyecto para la titulación integral

Ing. J. Trinidad Tapia Cruz
Director Académico y de Estudios Profesionales
ITSUR
PRESENTE

Por este medio informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral:

Nombre del estudiante y/o egresado: FRANCISCO JAVIER ZAVALA RAMIREZ	
Carrera: Ing. Ambiental	Núm. de control: A16120339
Nombre del proyecto: Determinación de interacciones no covalentes entre el líquido iónico [C ₆ mim][Tf ₂ N] y el CO ₂ mediante Dinámica Molecular	
Producto: Tesis	

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

ATENTAMENTE

Dr. Edgar Guadalupe Blanco Díaz
Coordinador de Ingeniería Ambiental
ITSUR



Instituto Tecnológico Superior
del Sur de Guanajuato
COORDINACIÓN
INGENIERÍA AMBIENTAL

La comisión revisora ha tenido a bien aprobar la reproducción de este trabajo.

Dr. Edgar C. Blanco Díaz	Ing. Alfredo Torres Martínez	Dr. Franco Guerrero Orozco

c.c.p.- Expediente



Tabla de contenido

Tabla de contenido.....	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de Tablas.....	v
Nomenclatura.....	vi
Resumen.....	vii
Abstract.....	vii
Palabras claves (<i>keywords</i>).....	vii
Dedicatoria.....	viii
Capítulo 1.....	1
Introducción.....	1
Capítulo 2.....	3
Marco teórico (Antecedentes).....	3
2.1 Antecedentes.....	3
2.2 Dióxido de carbono.....	4
2.3 Tecnologías para el CO ₂	5
2.4 Bases Teóricas.....	8
2.5 Conceptos.....	11
Capítulo 3.....	15
Planteamiento del problema.....	15

3.1. Identificación.....	15
3.2. Justificación.....	15
3.3. Alcance.....	16
Capítulo 4.....	17
Objetivos.....	17
4.1 Objetivo general.....	17
4.2 Objetivos específicos.....	17
Capítulo 5.....	18
Metodología.....	18
Capítulo 6.....	23
Resultados.....	23
Capítulo 7.....	37
Análisis de Resultados.....	37
Capítulo 8.....	41
Conclusiones y trabajo a futuro.....	41
Referencias Bibliográficas.....	42
Anexos.....	45

Índice de figuras

Figura 1. Estructura conformacional del líquido iónico usado en este estudio.	2
Figura 2. Funciones de Distribución Radial (FDR) para (a) $H_R \cdots O_{CO_2}$, $H_{T1} \cdots O_{CO_2}$ y $S_{Anion} \cdots O_{CO_2}$ a 0.1 MPa y (b) $S_{Anion} \cdots O_{CO_2}$ un rango de presión de 0.1 a 100 MPa.	19
Figura 3. Funciones de Distribución Radial (FDR) para $H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$ a distintas presiones y las cuales fueron utilizadas para determinar los valores de $g(r)$ introducidos en el software MATLAB.	21
Figura 4. (a) Densidad y (b) coeficiente de difusión del sistema $[C_6mim][Tf_2N]+CO_2$ a $T=298.15K$ y entre un rango de presión de 0.1 a 100 MPa.	23
Figura 5. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones $C-O \cdots S$ para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.	25
Figura 6. Número de interacciones entre $S \cdots O$ a una presión de 0.1 a 100 MPa basado en el valor de $g(r) = 1.63$ obtenido de la función de distribución radial con una distancia de 3.0 a 5.0 Å.	26
Figura 7. Interacciones $S \cdots O$ con sus respectivos parámetros de distancia y ángulo para las presiones desde 0.1 a 100MPa respectivamente.	27
Figura 8. Pares de moléculas representativas (anion- CO_2) a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies y (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF_3 que es representada de esta manera por el campo de fuerza utilizado para este sistema.	28

Figura 9. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones C-H _T ...O para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.....	30
Figura 10. Pares de moléculas representativas C-H _T ...O a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies y (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF ₃ que es representada de esta manera por el campo de fuerza utilizado para este sistema.....	31
Figura 11. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones C-H _R ...O para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.	33
Figura 12. Pares de moléculas representativas C-H _R ...O a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF ₃ que es representada de esta manera por el campo de fuerza utilizado para este sistema.....	34
Figura 13. Formación de puentes de hidrogeno (HBs) para las interacciones H _T ...O y H _R ...O en sus respectivos parámetros de distancia y ángulo para las presiones desde 0.1 a 100 MPa respectivamente.	35
Figura 14. Numero de puentes de hidrogeno en la interacción H _T ...O (azul) y H _R ...O (negro) en diferentes presiones desde 0.1 a 100MPa.....	36

Índice de Tablas

Tabla 1. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-O...S a diferentes presiones y una T=298.15 K.....	24
Tabla 2. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-H _T ...O a diferentes presiones y una T=298.15 K.....	29
Tabla 3. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-H _R ...O a diferentes presiones y una T=298.15 K.....	32

Nomenclatura

Gg	Gigagramos
OVITO	The Open Visualization Tool.
DM	Dinámica Molecular.
LIs	Líquidos Iónicos
HBs	Puentes de hidrógeno
MC	Mecánica Cuántica
MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
MDEA	Metildietanolamina
DIPA	Diisopropanolamina
DGA	Diglicolamina
Mmol	Milimol
NCI	Interacciones no covalentes
RAE	Real academia española
MATLAB	Matrix Laboratory
CO ₂	Dióxido de carbono

Resumen

Los Líquidos Iónicos (LIs) han adquirido gran importancia en la última década gracias a sus características como lo son las interacciones no covalentes debido a su naturaleza química. En este estudio se analizaron las propiedades termodinámicas, las interacciones no covalentes y puentes de hidrógeno entre la mezcla de CO₂ y el LI 1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([C₆mim][Tf₂N]) con el fin de comprender de mejor manera su funcionamiento empleando software de visualización, química computacional y Dinámica Molecular. Este estudio encontró las características particulares de la mezcla a partir las propiedades termodinámicas además de descubrir que la interacción más significativa entre la mezcla LI + CO₂ se presenta entre el azufre del anión y el oxígeno del CO₂.

Abstract

Ionic liquids (ILs) have gained great importance in the last decade thanks to their characteristics such as non-covalent interactions due to their chemical nature. In this study, the thermodynamic properties, non-covalent interactions and hydrogen bonds (HBs) between the mixture of CO₂ and the 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C₆mim][Tf₂N]) IL were analyzed in order to understand its operation using visualization software, computational chemistry and Molecular Dynamics. This study found the particular characteristics of the mixture from the thermodynamic properties in addition to discovering that the most significant interaction between the IL + CO₂ mixture is between the sulfur of the anion and the oxygen of the CO₂.

Palabras claves (*keywords*)

CO₂, Dinámica Molecular, interacciones no covalentes, líquidos iónicos, puentes de hidrogeno.

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a mi madre Teresa, mi hermana Monse, mi pareja Natalie y a todos mis familiares por haberme apoyado durante toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida. A todas las personas especiales, profesores y compañeros que me acompañaron en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional y como ser humano.

Capítulo 1

Introducción.

El cambio climático causado mayormente por el CO₂ se ha convertido en una de las principales preocupaciones en todo el mundo. En la actualidad, la absorción de este gas mediante aminas es ampliamente utilizada en la industria. Sin embargo, existen problemas con la corrosión de los equipos y la contaminación causada por la evaporación de los solventes (R. Hayes, 2015). Los líquidos iónicos (LIs) son una alternativa en la absorción del CO₂ debido a sus propiedades químicas y físicas. Los LIs son sales fundidas a temperatura ambiente constituidos por un par de moléculas iónicas: catión y anión (Castner, 2007.), los LIs cuentan con propiedades realmente interesantes como su baja volatilidad, alta conductividad eléctrica, bajo punto de fusión, presión de vapor baja y alto poder disolvente (S.N. Aki, 2004).

Se han realizado investigaciones experimentales acerca de la capacidad de absorción en diferentes LIs. Los resultados muestran que el aumento de la cadena alquílica del catión conducía a una mejora en la absorción en LIs basados en grupos imidazol (M.S. Shannon, 2011). La principal característica estructural de los LIs son los puentes de hidrógeno [HBs]. Esta característica es esencial, ya que repercute en sus propiedades macroscópicas, como la absorción.

La hipótesis es que las interacciones no covalentes juegan un papel importante en el nivel de absorción entre las moléculas de CO₂ y los iones del LI. Sin embargo, la mayoría de los experimentos son incapaces de acceder a todas las escalas de tiempo a nivel molecular y por tanto no es posible conocer el comportamiento de las interacciones inter e intramoleculares. Existen cálculos computacionales que proporcionan una forma alternativa y eficaz de predecir propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales de una gran variedad de sistemas. Dentro de estos métodos se encuentran Dinámica Molecular (DM), donde se generan trayectorias mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton.

En este trabajo, se emplearon simulaciones en DM y herramientas basadas en Mecánica Cuántica (MC), como NCI-PLot, que fue empleado para determinar las interacciones no covalentes que se dan entre el LI [C₆mim][Tf₂N] (Figura. 1) y el CO₂.

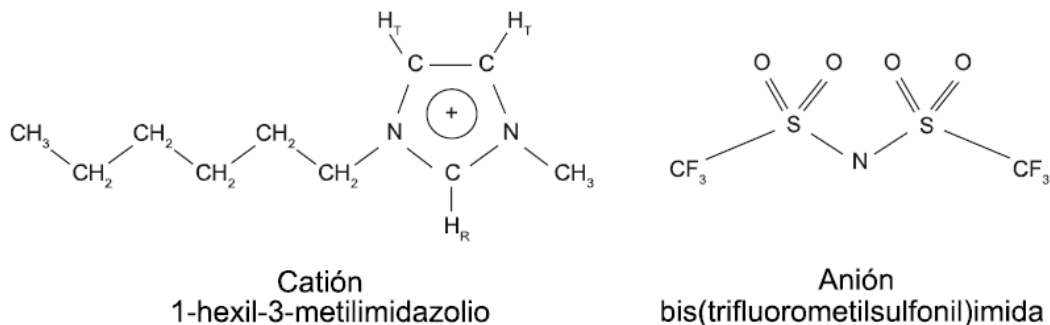


Figura 1. Estructura conformacional del líquido iónico usado en este estudio.

Capítulo 2

Marco teórico (Antecedentes).

2.1 Antecedentes.

Hoy en día se ha avanzado considerablemente en materia del cuidado al medio ambiente sin embargo cabe destacar que la mayor parte de energía que se produce en el mundo continúa proviniendo de la quema de combustibles fósiles (IEA, 2020). El aumento de las emisiones de CO₂ debido a la generación de energía se ha convertido en una grave problemática, por ello es de gran importancia el desarrollo de técnicas que minimicen dichas emisiones de manera eficiente y a bajo costo. La captura de CO₂ mediante líquidos iónicos se ha popularizado en los últimos 20 años. Bates y col. (E. D. Bates, 2002) reportaron la creación de un LI diseñado específicamente para la captura de CO₂ [TSIL 1]. El catión de este nuevo líquido iónico específico consistió en un ion imidazolio. El LI TSIL 1 exhibió un incremento de masa cuando se expuso a una corriente seca de CO₂ por 3 horas a 1 atm y una temperatura ambiente de 295 K, ganando un total de masa de 0.0948 gr (7.4%). Zhang y col. (W. Zhang, 2014) estudiaron un nuevo tipo de absorbente de alta eficiencia y bajo costo para la absorción de CO₂. A través de una investigación, él LI a base de imidazolio se mezcló con una solución acuosa de un surfactante no iónico. La capacidad de absorción de cada complejo absorbente con diferentes concentraciones se probó bajo una condición de 20 °C y de 0,1 a 0,6 MPa. Los resultados mostraron que la capacidad de absorción de CO₂ aumenta conforme lo hace la presión y las concentraciones de LIs. La Post-combustión es la vía más utilizada tanto para plantas de nuevo diseño como para plantas existentes. El combustible se quema completamente en exceso de aire, creándose una corriente de gas a elevada temperatura y presión atmosférica con una concentración de CO₂ entre el 3-15% diluida principalmente en N₂ (Santamaría, 2014).

2.2 Dióxido de carbono.

Según La real academia española (RAE) el dióxido de carbono es un gas más pesado que el aire, formado por la combinación de un átomo de carbono y dos de oxígeno, que se produce en las combustiones y que es uno de los principales causantes del efecto invernadero (RAE, 2020). Partiendo de esta premisa entendemos que actualmente existe un grave problema con la excesiva combustión de combustibles fósiles generando CO₂. Uno de los más importantes es el cambio climático que a su vez genera más complicaciones como por ejemplo inconvenientes en la salud de la población y afectaciones a la biodiversidad del medio ambiente.

De acuerdo con la Organización mundial de la salud (OMS), la contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud. Mediante la disminución de los niveles de contaminación del aire los países pueden reducir la carga de morbilidad derivada de accidentes cerebrovasculares, cánceres de pulmón y neumopatías crónicas y agudas, entre ellas el asma. Según estimaciones de 2016, la contaminación atmosférica en las ciudades y zonas rurales de todo el mundo provoca cada año 4,2 millones de defunciones prematuras. (Organización Mundial de la Salud, 2018).

En México, las emisiones de CO₂ fueron de 493,450.6 Gg en 2010 y tuvieron un incremento de 23.6% con respecto a 1990. Los sectores con mayor contribución porcentual de emisiones de CO₂ en el 2010 son: transporte, 31.1%; generación eléctrica, 23.3%; manufactura y construcción, 11.4%; consumo propio de la industria energética, 9.6%; conversión de bosques y pastizales, 9.2%, y otros (residencial, comercial y agropecuario), 6.7%. (Comisión Intersecretarial de Cambio Climático, 2012)

2.3 Tecnologías para el CO₂.

En la actualidad existen numerosas tecnologías para la retención de corrientes gaseosas de CO₂, se pueden encontrar las tecnologías más comunes que se basan en los principios de absorción y adsorción donde la corriente gaseosa queda retenida en un disolvente. Existen también las operaciones con membranas que se basan en interponer una barrera selectiva ante la corriente de CO₂ para que este atraviese la misma para generar una corriente concentrada del mismo al otro lado. En la destilación criogénica se aprovecha los puntos de ebullición de los componentes de la corriente gaseosa para así poder separarlos. La formación de hidratos es una tecnología donde el CO₂ es capturado mediante estructuras tridimensionales formadas por cristales de hielo y la tecnología CLC (Chemical Looping Combustion) consiste en alimentar oxígeno necesario para que se dé una combustión mediante un “transportador de oxígeno” (Alamo, 2017).

2.3.1 Sistemas de absorción con aminas.

Las aminas, principalmente las alcalonaminas son recientemente muy utilizadas para la captura del CO₂ mediante absorción química. Por lo general estas se clasifican de acuerdo con su estructura, estas presentan un grupo hidroxilo unido a una amina ya sea primaria, secundaria o terciaria. Las aminas primarias tienen la ventaja de una cinética de reacción más rápida que las secundarias o terciarias por lo que los compuestos formados son más estables, pero presentan la desventaja de que la regeneración del disolvente sea más costosa que con los otros tipos de aminas. La amina más utilizada comercialmente es la monoetanolamina (MEA) ya que es utilizada como referencia para evaluar el rendimiento de nuevas tecnologías. En la actualidad se está utilizando la mezcla de aminas para mejorar los procesos de retención de CO₂ basándose en combinar la rapidez de la cinética de la amina primaria con la mayor capacidad y resistencia de las aminas terciarias (Alamo, 2017).

2.3.2 Aminas comerciales empleadas en la captura de CO₂.

Las aminas son compuestos derivados del amoníaco en los que ya sean uno, dos o tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por radicales alquilo. Las soluciones acuosas de alcalonaminas primarias, secundarias o ternarias son utilizadas ampliamente como solventes químicos para la separación de gases como CO₂ y H₂S en procesos de absorción y regeneración. Su utilización se debe principalmente a su alta reactividad y a su disponibilidad a bajo costo. Las alcalonaminas tienen en su estructura un grupo oxidrilo y un grupo amino, el grupo oxidrilo reduce la presión de vapor y también ayudar a aumentar la solubilidad y por su parte el grupo amino proporciona alcalinidad para promover la reacción de estas con gases ácidos. Las alcalonaminas consideradas para la remoción del CO₂ son: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA) y diglicolamina (DGA) (Vásquez L., Vásquez L., Hernández, & Niño R., 2017).

2.3.3 Otros sistemas de absorción.

En la actualidad se pueden encontrar una gran cantidad de absorbentes que se utilizan para la captura del CO₂ y que se basan en absorción física. Se pueden utilizar en un gran número de industrias siendo principalmente utilizadas en las relacionadas con la producción de gas natural e hidrógeno, ya que en estas se emplean presiones parciales elevadas de CO₂ y esto favorece a que en estas condiciones sea más favorable la absorción física y por lo tanto se reduciría la cantidad de absorbente para llevar a cabo el proceso de captura del gas y también el proceso de regeneración del absorbente implicaría un menor costo pues se podría hacer por métodos más simples y menos costosos (Alamo, 2017).

2.3.3.1 Adsorción en sólidos.

Otro de los sistemas que son muy utilizados y estudiados para la captura de CO₂ es por medio de adsorbentes sólidos. Se requieren ciertas características del adsorbedor para ser utilizado con fines de captura de CO₂, algunas de las características a tomar en cuenta son las siguientes (Coma, 2016):

- Capacidad de adsorción: Es una de las características que más se tiene que tomar en cuenta al momento de escoger un adsorbedor y sea competitivo con un sistema basado en monoetanolamina se requiere que tenga una capacidad de 3-6 mmol/g.
- Cinéticas de adsorción y desorción: Se considera ya que si se cuenta con una rápida cinética también se tendría un mayor rendimiento del lecho y por lo tanto se requeriría una menor cantidad de adsorbente.
- Resistencia química y mecánica: El adsorbente tiene que mantener su microestructura durante los ciclos de operación y soportar las condiciones de temperatura y presión que el proceso requiera.
- Regeneración: La energía para la regeneración debe de ser baja en torno a 25-50 kJ/mol ya que unos valores bajos reducen el costo de regeneración y por lo tanto del proceso en general.
- Precio: Ya que es uno de los parámetros para evaluar la viabilidad económica del proceso.

2.3.3.3 Membranas.

La captura del CO₂ por membranas se basa en el paso preferencial del CO₂ presente en una corriente gaseosa a través de ellas para generar una corriente de mayor concentración al otro lado de la membrana. Las membranas pueden ser de diversos materiales como poliméricos, cerámicos u otros materiales inorgánicos que cuenten con una porosidad alta. Los parámetros más importantes para que una membrana tenga un buen rendimiento son una alta selectividad en el momento donde ocurre el paso del CO₂ a través de esta y debe además tener una alta permeabilidad. En este tipo de tecnologías existe el inconveniente de que es necesario el uso de múltiples etapas o altos grados de recirculación por lo que aumentaría el costo del proceso (Coma, 2016).

2.4 Bases Teóricas.

2.4.1 Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son compuestos químicos que están formados únicamente por la unión de un catión y un anión y cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100°C, gran parte de ellos se encuentran en fase fluida a temperatura ambiente, aunque también existen en fase sólida en condiciones normales (Alamo, 2017).

En los últimos años estos compuestos han sido considerados de gran importancia debido a su utilización como disolventes para la recuperación de algunos gases contaminantes entre ellos principalmente el CO₂ por medio de la absorción de este y siendo los mismos considerados como una posible alternativa para la sustitución de las aminas comerciales que son utilizadas actualmente para la recuperación del CO₂ (Alamo, 2017). Estos compuestos están tomando importancia entre otras cosas debido a sus propiedades que los hacen ideales para la captura del CO₂, algunas de ellas son su estabilidad térmica y baja presión de vapor. (Coma, 2016).

2.4.2 Efecto invernadero y Cambio climático.

El efecto invernadero es un fenómeno natural en el que la tierra recibe radiación proveniente del sol donde dicha radiación desprende calor, una parte del calor queda atrapado en la tierra debido a los gases de efecto invernadero que se encuentran en la atmosfera. Este proceso es necesario para que exista la vida en nuestro planeta pues sin él la tierra tendría temperaturas demasiado bajas.

Uno de los gases de efecto invernadero más concentrados en la atmosfera CO_2 por lo cual a mayor concentración mayor radiación y calor atrapado en la tierra. El aumento de CO_2 y otros gases de efecto invernadero que inicio con la revolución industrial se ha mantenido constante, lo que ha provocado un desequilibrio en el planeta. Desgraciadamente en el año 2015 la temperatura media de la tierra ha aumentado en más de 0.9 grados Celsius, esto provocado principalmente de por la elaboración de equipos electrónicos como celulares, laptops y tabletas. (J. A. Aunión, 2019)

El cambio climático consiste en el incremento gradual en la temperatura del planeta, el aumento en el nivel del mar y el cambio en los patrones de lluvia, así como en la frecuencia, magnitud e intensidad de eventos de clima extremo, como sequias e inundaciones. (Nápoles, 2014)

El cambio climático constituye uno de los problemas más importantes que enfrentamos hoy en día, Por este motivo es muy importante controlar y reducir las emisiones de CO_2 con mejores políticas de mitigación ante dicho cambio sectorizando de buena manera las principales industrias emisoras. Es por ello que la captura de dióxido de carbono podría ser una de las técnicas que podrían utilizarse para reducir las emisiones de CO_2 .

2.4.4 Dinámica molecular.

La dinámica molecular (DM) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de frontera adecuadas. DM es un método de modelado y simulación a nivel atómico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen el material o sistema de estudio. (Cai W, 2012)

En pocas palabras, consiste en el uso de la física clásica para modelar la estructura y el movimiento de moléculas. Fue en la década de 1950 donde iniciaron las primeras simulaciones.

Además de la dinámica molecular, existen otros algoritmos computacionales como son el caso de Monte Carlo, Aproximaciones Variaciones, Cálculo de Desarrollo de Parámetros (Pattern development calculation) y Elementos Finitos.

Se podría decir que existen tres pasos principales para la simulación de dinámica molecular (Haile, 1997):

1. Especificar el sistema de átomos o moléculas, lo cual incluye el modelo de las interacciones moleculares o atómicas, el modelo de las interacciones ambiente-sistema, y el desarrollo de ecuaciones de movimiento.
2. Resolver las ecuaciones de movimiento para generar las trayectorias moleculares o atómicas.
3. Analizar las trayectorias para obtener las propiedades de interés.

Los programas más populares para la realización de simulaciones de dinámica molecular son: OpenMM, LAMMPS, AMBER, CHARMM, GROMACS y NAMD.

Al ser los sistemas moleculares demasiado complejos y contar con un número exagerado de partículas, sería absurdo encontrar sus propiedades analíticamente.

Hoy en día, la dinámica molecular se aplica para el análisis de prácticamente cualquier sistema fisicoquímico de interés, ahora es muy utilizada en el campo de la biofísica y la ciencia de materiales. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos como las proteínas.

2.5 Conceptos.

A continuación, se muestran algunos conceptos que resultan importantes para el entendimiento del presente trabajo.

- Estabilidad térmica y baja presión de vapor: Estos compuestos tienen una gran resistencia a desgastes y degradación por lo que se reduciría en gran manera ciertos riesgos ambientales asociados con su volatilización o perforaciones debido a la temperatura que puedan ser sometidos al contrario de las aminas que si sufren cambios o se volatilizan al ser expuestas a temperaturas altas.
- Modularidad: Esta propiedad permite diseñar los líquidos iónicos de acuerdo con la necesidad de un proceso en particular.
- Tensión superficial: Esta propiedad es importante ya que los solventes utilizados para la retención del CO₂ es recomendable que cuenten con baja tensión superficial para que sus poros sean únicamente utilizados para la retención del CO₂.
- Regeneración: Estos compuestos tienen la cualidad de poder ser utilizados varias veces ya que son de fácil regeneración y por ello se necesitaría mucho menos cantidad de ellos al compararlo con la cantidad necesaria de una amina.

- Monoetanolamina (MEA): De entre todas las aminas, es la más utilizada a nivel industrial y también a su vez es usada como referencia por el departamento de energía de EE.UU para medir el rendimiento de nuevos disolventes para la captura de CO₂ con una solución de MEA al 30%. La MEA tiene desventajas como un costo energético elevado que implicaría gastos aproximados de 80% en el precio de kWh respecto a un proceso en el que no se usara la captura del CO₂ entre otros problemas que genera su uso más relacionados a sus propiedades y características como la regeneración de la amina, degradación del disolvente y su volatilidad entre otras desventajas (Paredes, 2014).
- Dietanolamina (DEA): Es una amina secundaria y se obtiene al hacer reaccionar a la monoetanolamina con el óxido de metileno, es el solvente para endulzar más comúnmente utilizado.
- Trietanolamina (TEA): Esta amina se obtiene al hacer reacción la DEA con óxido de metileno, esta amina también es utilizada en la industria cosmética como regulador de pH y como humectante.
- Metildietanolamina (MDEA): Es una amina terciaria que tiene una cinética de reacción con el CO₂ más lenta por lo cual para removerlo se requiere mayor número de etapas de absorción.
- Diglicoamina (DGA): Es una amina primaria que tiene mayor estabilidad que la MEA pero tiene la desventaja de que tiene mayor grado de degradación que la mayoría de las aminas sobre todo en presencia de compuestos azufrados que podría contener la corriente gaseosa como el H₂S.
- Diisopropanolamina (DIPA): Es una amina secundaria que generalmente se utiliza junto a un solvente orgánico para tratamiento de gases y algunos líquidos de refinería para la captura del H₂S y CO₂, tiene la ventaja de que no produce reacciones que generan corrosión.

- Enlaces químicos: Los enlaces químicos son el producto de la atracción electroestática entre las partículas que forman los átomos y que gracias a ellos es posible la formación de moléculas y lograr que estas puedan lograr una estabilidad (Petrucci, 2011).

Existen diversos tipos de enlaces químicos que son clasificados de acuerdo con la configuración electrónica entre los átomos y de su afinidad por los electrones al igual que también por el tipo de átomos involucrados en la unión, estos se clasifican en (Ruiz, 1998):

- Enlaces iónicos: En este tipo de enlace participan iones. Estas son partículas con carga, llamadas cationes si son positivas y aniones cuando son negativas. Por lo tanto, este tipo de enlace se forma debido a la interacción electroestática entre aniones y cationes.
- Enlaces covalentes: Este tipo de enlace se establece cuando dos átomos al interactuar comparten electrones, es decir, los electrones compartidos de ambos átomos se sitúan en la región que separa los núcleos atómicos, lo que logra que la repulsión internuclear sea vencida por las atracciones electrón-núcleo. Dentro de este tipo de enlace existe un subtipo los enlaces covalentes polares que se dan cuando átomos de distinta electronegatividad se unen y en cambio el otro tipo los enlaces covalentes polares se dan cuando átomos con el mismo nivel de electronegatividad se unen y esto ocasiona que en su unión ningún átomo gane o pierda electrones.

- Enlaces no covalentes o interacciones no covalentes: Se denominan más comúnmente interacciones no covalentes y que a diferencia de los enlaces covalentes este tipo de interacciones no implica que se compartan electrones entre los átomos o moléculas que se encuentran interactuando.
- Enlaces metálicos: Es un tipo de enlace químico que como su nombre lo indica se da entre la unión de núcleos atómicos y electrones de valencia de átomos de metales formando una nube electrónica debido al desprendimiento de electrones de las capas más externas de los átomos.

Capítulo 3

Planteamiento del problema

3.1. Identificación.

El objeto de estudio que se abordó en este trabajo son las interacciones no covalentes presentes entre 1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [C6mim][Tf2N] y CO₂, las cuales están presentes de manera recurrente en dicha mezcla y pueden ser de gran ayuda para la industria en el futuro.

3.2. Justificación.

Actualmente el problema de la contaminación por la emisión CO₂ es una problemática global y México no es la excepción. Una de las entidades más afectadas del país es el estado de Guanajuato. Las ciudades de Salamanca, León, Celaya e Irapuato se encuentran entre las primeras diez ciudades del país con peor calidad del aire y aunque se han tomado acciones para mejorar la calidad del aire los resultados siguen siendo adversos.

Una de las actividades más importantes en el bajío es la industria automotriz y del transporte, dicha industria en Guanajuato ha tenido un gran incremento debido a la creciente inversión extranjera (Quintero, 2016), con lo cual dicha actividad ha tenido una serie de graves consecuencias en todo el estado. Planteamos que este proyecto ayude a la reducción de emisiones en las diferentes industrias del estado y así evitar riesgos a la salud de la población en los siguientes años

3.3. Alcance.

Este proyecto tiene como finalidad conocer las interacciones no covalentes que se dan entre el líquido iónico objeto de estudio con el CO₂ para así poder proporcionar un panorama general acerca de estas interacciones a la comunidad científica y así dar a conocer el potencial de este compuesto para capturar el CO₂ además de en un futuro proponer una tecnología alternativa para la captura de este compuesto basada en el uso de este líquido iónico con el fin de atender a la problemática mundial de emisión de CO₂ al medio ambiente y los efectos adversos que este provoca.

Capítulo 4

Objetivos

4.1 Objetivo general.

- i. Analizar las interacciones no covalentes de la mezcla LI+CO₂ usando parámetros geométricos a partir de las posiciones de las moléculas obtenidas de dinámica molecular.

4.2 Objetivos específicos.

- i. Obtener las propiedades termodinámicas del sistema LI + CO₂.
- ii. Manejar los diferentes softwares (MedeA, LAMMPS, MATLAB, Ovito, VMD) para la obtención de resultados.
- iii. Cuantificar y clasificar las diferentes interacciones no covalentes entre el LI y CO₂.
- iv. Cuantificar los puentes de hidrógeno que se forman entre los LIs.

Capítulo 5

Metodología

Para el estudio de las interacciones no covalentes entre el líquido iónico [C₆mim][Tf₂N] y el CO₂ se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular en una caja cubica cuya configuración inicial se construyó en el software “MedeA” (MedeA, 2014) donde se consideró 75 pares de molécula de CO₂ y 75 pares iónicos.

Para realizar las simulaciones de Dinámica Molecular se utilizó el paquete de software “LAMMPS (Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator)” (S. Plimpton, 1995) MD, estas se realizaron a una temperatura de 298.15K y un rango de presión de 0.1 MPa a 100 MPa. Se empleo un campo de fuerza hibrido para el [C₆mim][Tf₂N] y para el CO₂ se utilizaron parámetros del campo de fuerza TraPPE. El coeficiente de difusión y densidad se determinaron utilizando conjuntos NPT y NVT. Para determinar los sitios donde hay más probabilidad de que ocurran interacciones entre el CO₂ y el líquido iónico se utilizó las funciones de distribución radial.

El estudio de estas interacciones se realizó a las presiones de 0.1 MPa, 1 MPa, 10 MPa y 100 MPa, las cuales fueron seleccionadas considerando las propiedades termodinámicas del CO₂.

En este trabajo se usó el criterio de parámetros geométricos de distancia y ángulo para definir las interacciones no covalentes entre dos sitios. Para definir aquellos sitios en los que posiblemente se encontrarían interacciones se emplearon las Funciones de Distribución Radial (FDR). Se obtuvieron las FDR de H_R...O_{CO2}, H_{T1}...O_{CO2} y S_{Ánion}...O_{CO2} que se muestran en la Figura 2.

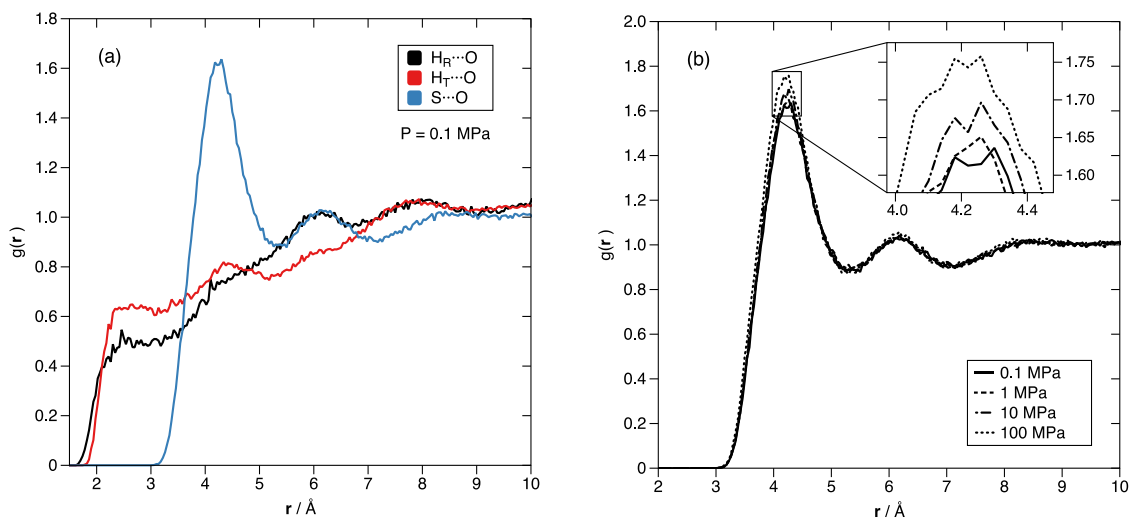


Figura 2. Funciones de Distribución Radial (FDR) para (a) $H_R \cdots O_{CO_2}$, $H_{T1} \cdots O_{CO_2}$ y $S_{Anion} \cdots O_{CO_2}$ a 0.1 MPa y (b) $S_{Anion} \cdots O_{CO_2}$ un rango de presión de 0.1 a 100 MPa.

Como se observa en la Figura. 2-a se forma un pico con un valor máximo de $g(r) = 1.63$ en un rango de 3.0 Å a 5.0 Å lo que indica una posible interacción $S \cdots O$. Se obtuvieron las FDR en diferentes presiones de la interacción $S \cdots O$ y como aparece en la Figura. 2-b, el valor de $g(r)$ comienza a aumentar conforme lo hace la presión.

Para el análisis de estas interacciones se utilizó la información obtenida en la simulación de DM mediante parámetros geométricos en las posiciones (x,y,z). Después las posiciones se utilizaron en un código de programación del software MATLAB (Anexo 1). Los parámetros geométricos utilizados en el código corresponden a la distancia en la que aparece el primer pico de $g(r)$ (Figura.2-b).

Los resultados del análisis en Matlab generaron una lista de posiciones en la cual se identificó las interacciones con sus respectivos parámetros de distancia y ángulo. Estos datos fueron introducidos nuevamente a otro código de programación (Anexo 2) en MATLAB el cual generó las posiciones de las moléculas CO_2 y Anión. Estas posiciones permitieron obtener los centroides de distancia y ángulo de diez pares representativos a lo largo de toda la simulación empleando el método k-means (S. P. Lloyd, 1982).

Basado en los diez clústers obtenidos se seleccionaron del listado de modelos moleculares los más representativos y los que más se ajustaron a los parámetros de distancia y ángulo de dicho clúster, esto se realizó con la ayuda del software Avogadro el cual es un editor para el modelado molecular.

Con el modelo molecular representativo de cada clúster se procedió a analizar las interacciones no covalentes con la ayuda del software “NCI-Plot” (J. Contreras-García, 2011; J. Contreras-García, 2016) el cual es un instrumento de visualización que hace uso de herramientas basadas en el análisis de la densidad reducida (RDG) a bajas densidades de los átomos, su carga y otros mecanismos relacionados con el radio de los mismos.

En NCI-Plot se generaron áreas de formas irregulares llamadas isosuperficies. Los distintos tipos de isosuperficies derivados del análisis de las interacciones son representadas por el software como áreas azules para interacciones atractivas fuertes, verdes para interacciones débiles de van der Waals y rojas para interacciones repulsivas fuertes.

La visualización obtenida a partir de NCI-Plot contenía los tres distintos tipos de isosuperficies. En dicha visualización no fue posible apreciar de manera correcta las interacciones de relevancia para este estudio por lo que se usó código de programación escrito en lenguaje Python (Kratz, 2016). Este código separo las interacciones atractivas de las repulsivas y de esta forma solamente apreciar las isosuperficies en color azul y verde de cada uno de los modelos moleculares seleccionados.

Una vez que se obtuvieron los parámetros de visualización de las interacciones de naturaleza atractiva, se realizó el modelado y renderizado de las imágenes en el programa VMD. Para el modelado se hizo uso de funciones del programa tales como ajuste de colores, selección de efectos visuales para las moléculas y el tamaño de las isosuperficies para su mejor apreciación y por último se renderizo con Tachyon (Internal, in-memory rendering), el cual le da un efecto de más claridad y limpieza a la visualización.

Para el estudio de estos HBs se llevó a cabo el procedimiento realizado anteriormente para la interacción S...O pero con un valor de función de distribución radial distinto, ya que cada uno tiene un valor de pico máximo en la misma de manera particular, por lo cual se llevó a cabo el procedimiento para cada uno (H_R y H_T) con su respectivo valor de $g(r)$.

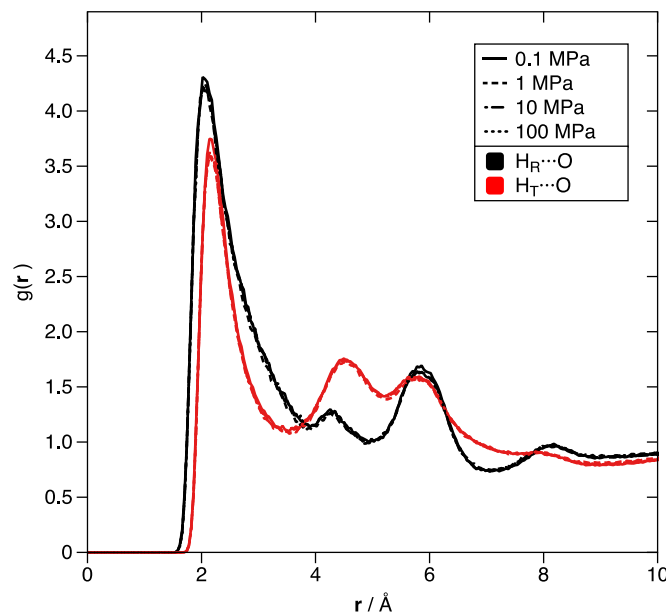


Figura 3. Funciones de Distribución Radial (FDR) para $H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$ a distintas presiones y las cuales fueron utilizadas para determinar los valores de $g(r)$ introducidos en el software MATLAB.

Como se observa en la Figura 3. se forman un pico con un valor máximo de $g(r) = 4.3$ en un rango de 1 a 3 Å para la interacción $H_R \cdots O$ y para la interacción $H_T \cdots O$ el pico se forma en un valor máximo de $g(r) = 3.8$ en un rango similar de 1 a 3 Å, lo que indican las posibles interacciones o HBs que se forman entre ambos iones y cuyos valores fueron utilizados para el procedimiento descrito en el párrafo anterior.

Se utilizaron los datos obtenidos de la simulación de DM en un código de programación en MATLAB en el cual se especificaron los datos de las interacciones $C-H_R \cdots O$ y $C-H_T \cdots O$ en todas las presiones de estudio, para que se generara un archivo de texto en el cual se especificaran los parámetros geométricos correspondientes a la formación de HBs y sus respectivos parámetros de distancia y ángulo. Se cuantificaron el número de HBs de ambas interacciones y su relación con las distintas presiones de estudio, además de analizar el comportamiento de estas interacciones con respecto a los parámetros de distancia y tiempo de estas dos interacciones.

Capítulo 6

Resultados

6.1 Obtención de las propiedades termodinámicas entre el LI y el CO₂

A continuación, en la Figura. 4 se muestran las propiedades de la densidad y el coeficiente de difusión para el sistema [C₆mim][Tf₂N]+CO₂.

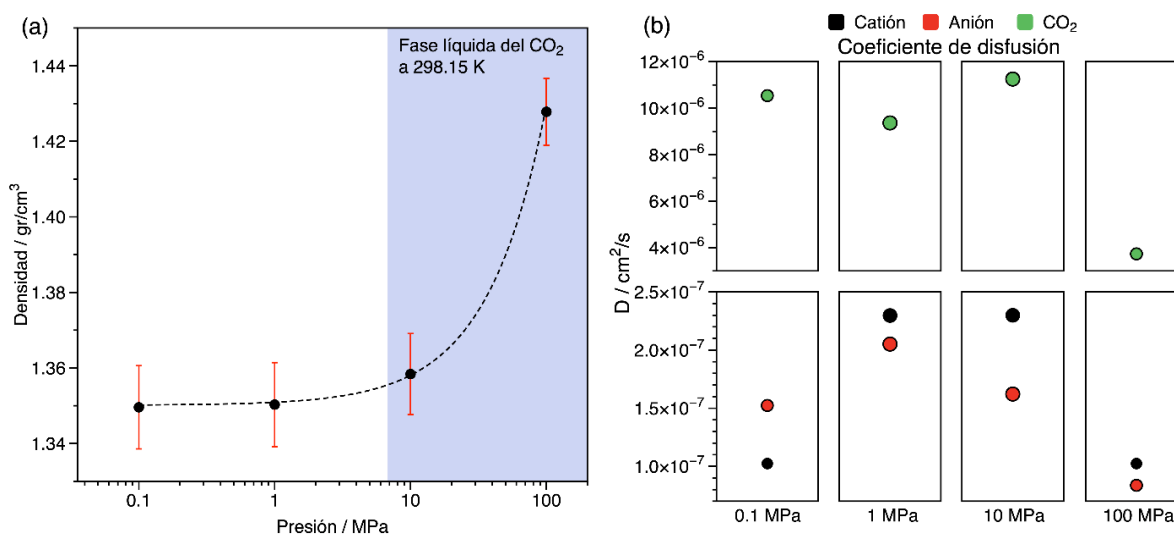


Figura 4. (a) Densidad y (b) coeficiente de difusión del sistema [C₆mim][Tf₂N]+CO₂ a T=298.15K y entre un rango de presión de 0.1 a 100 MPa.

6.2 Determinación de interacciones no covalentes entre Anión-CO₂

En la Tabla 1 Se muestra los parámetros geométricos de distancia y ángulo para la interacción C-O...S que se obtuvieron en el análisis del clúster

Tabla 1. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-O...S a diferentes presiones y una T=298.15 K.

Presión							
0.1 MPa		1 MPa		10 MPa		100 MPa	
Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
4.3497	99.484	4.4651	117.53	4.4222	117.54	4.2462	93.118
4.5481	157.03	4.2589	92.749	4.6289	167.18	4.5302	148.56
4.5249	139.39	4.2364	112.72	4.5383	143.44	4.3994	121.96
4.4186	122.75	4.4014	109.76	4.3737	104.39	4.357	107.24
4.5044	148.13	4.4755	101.15	4.5741	154.44	4.5557	169.73
4.5018	107.95	4.3427	130.27	4.4826	134.05	4.6208	158.56
4.4404	114.37	4.5589	115.73	4.2757	92.671	4.4922	139.22
4.4657	130.89	4.4219	115.12	4.3562	111.09	4.3049	99.966
4.2753	92.886	4.3068	131.41	4.4643	125.66	4.3886	114.44
4.3796	106.37	4.544	147.92	4.2689	98.268	4.4131	130.41

En la Figura 5 se muestran los centroides obtenidos a partir de los parámetros geométricos de distancia y ángulo de cada uno de los clúster.

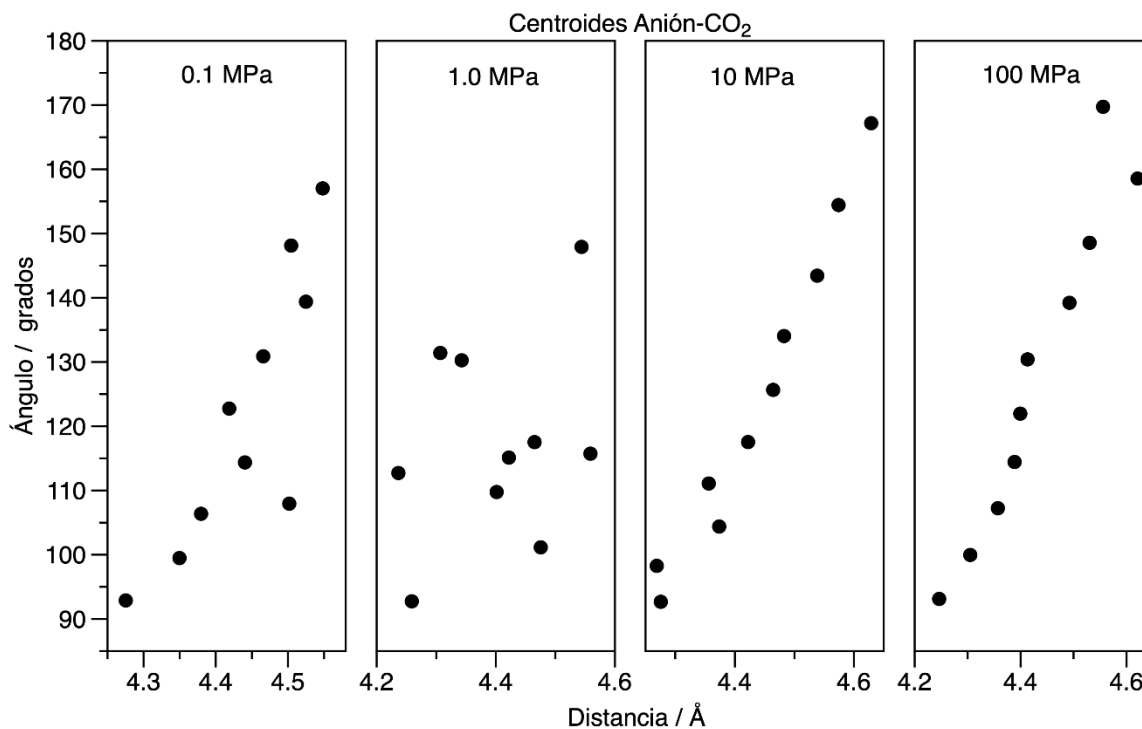


Figura 5. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones C-O...S para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.

A continuación, en la figura 6 se muestra el número de interacciones S...O que se dieron en el sistema Anión-CO₂ las cuales fueron determinadas utilizando el software MATLAB a las distintas presiones y basado en la función de distribución radial de la Figura 2-b.

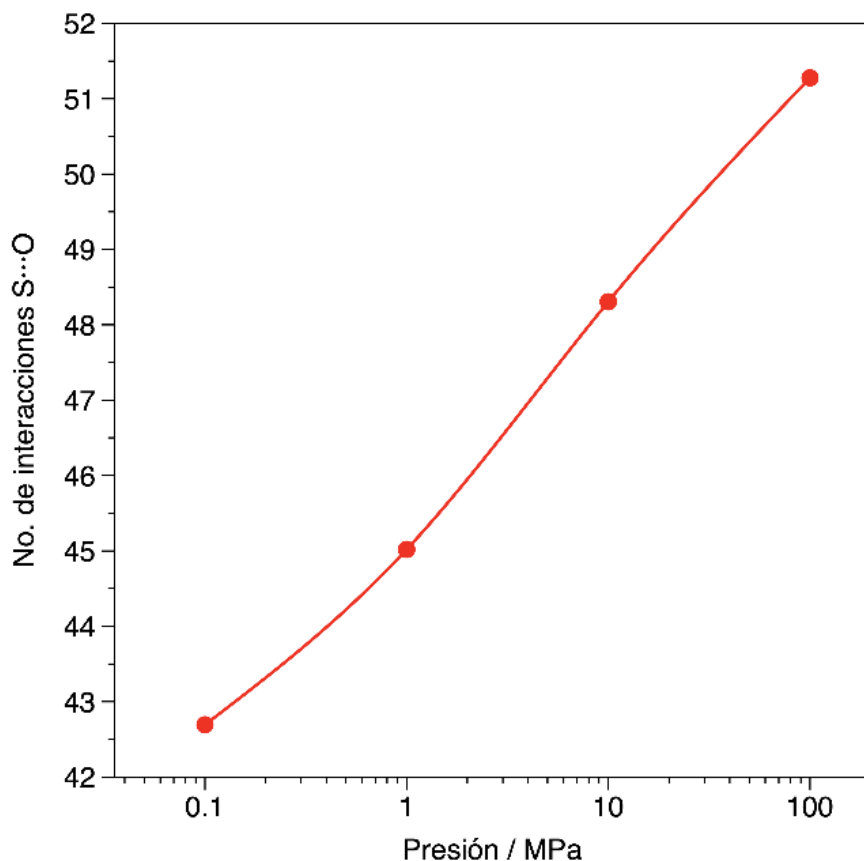


Figura 6. Número de interacciones entre S...O a una presión de 0.1 a 100 MPa basado en el valor de $g(r) = 1.63$ obtenido de la función de distribución radial con una distancia de 3.0 a 5.0 Å.

Basado en el número de interacciones del tipo S...O, estas se graficaron a las diferentes presiones y con sus respectivos parámetros de distancia y ángulo en los cuales se dieron estas interacciones, tal y como se muestra a continuación en la Figura 7.

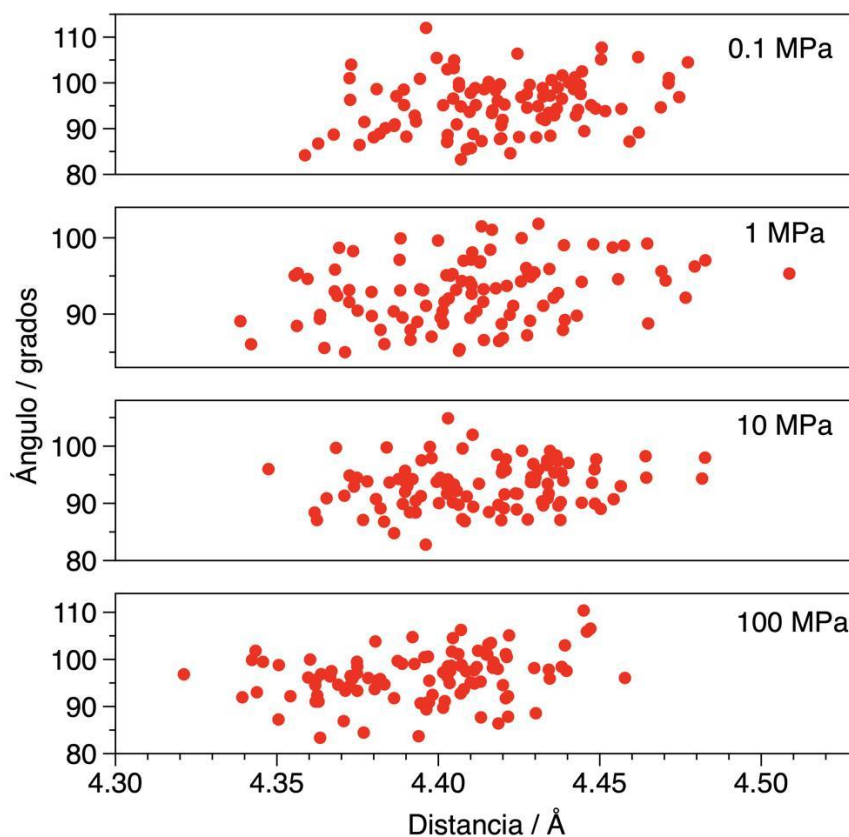


Figura 7. Interacciones S...O con sus respectivos parámetros de distancia y ángulo para las presiones desde 0.1 a 100MPa respectivamente.

En las interacciones C-O...S, se seleccionaron las figuras renderizadas de los pares de moléculas Anión-CO₂ más representativas tal y como se muestra en la figura 8 en la cual se representa el mismo par de moléculas, una sin interacciones (izquierda) y en la otra ya se representan dichas interacciones y sus respectivas isosuperficies (derecha) a las distintas presiones.

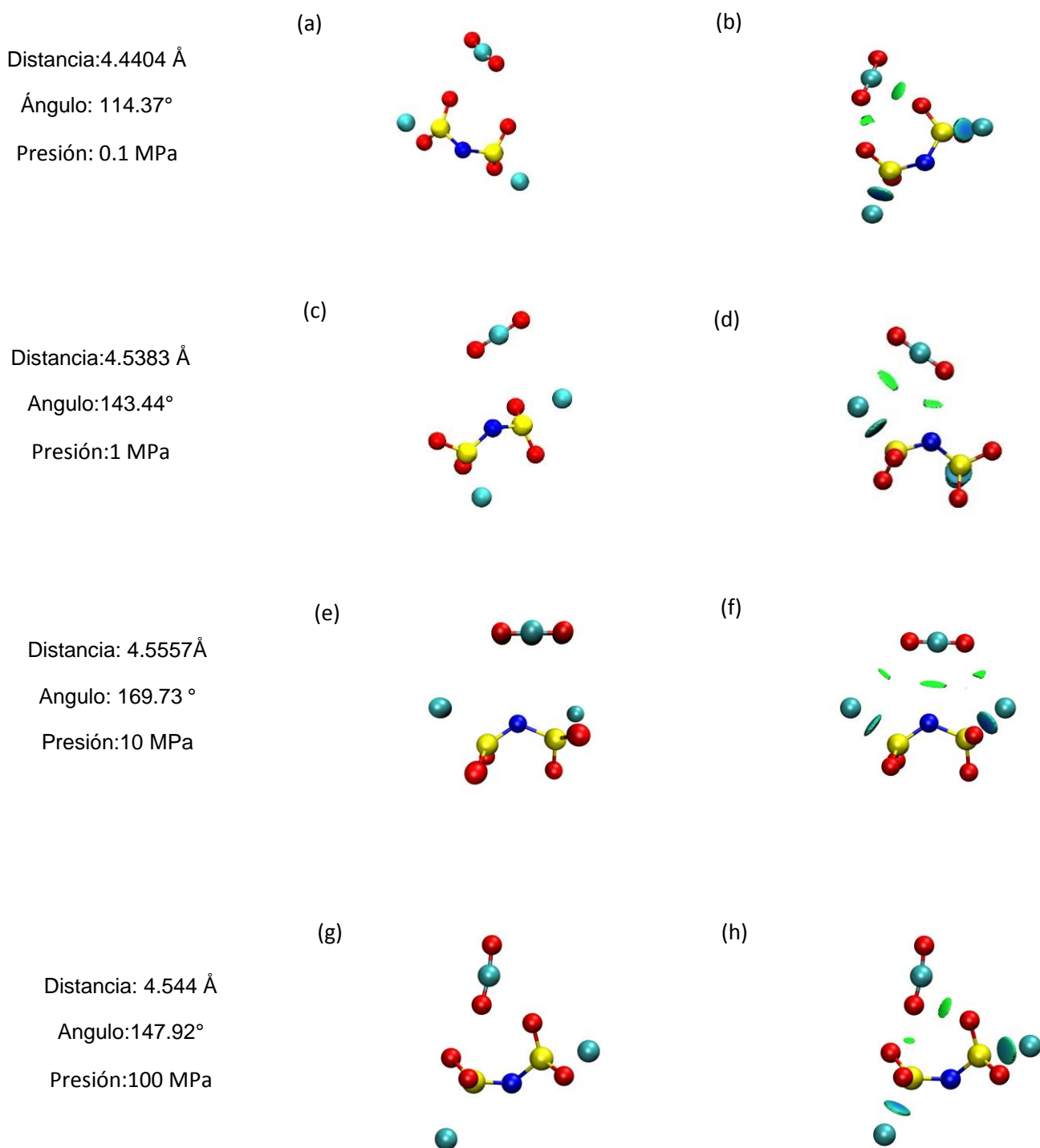


Figura 8. Pares de moléculas representativas (anion-CO₂) a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies y (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF₃ que es representada de esta manera por el campo de fuerza.

6.3 Determinación de interacciones no covalentes y puentes de hidrógeno entre Cation-Anión

Para el estudio de las interacciones no covalentes y los puentes de hidrógenos entre ambos iones los cuales forman el líquido iónico, se analizó la interacción entre el C-H_T... O y la interacción entre C - H_R... O.

Tabla 2. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-H_T ...O a diferentes presiones y una T=298.15 K.

Presión							
0.1 MPa		1 MPa		10 MPa		100 MPa	
Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
2.4028	152.25	2.4975	141.89	2.8212	113.06	3.1079	94.691
2.8017	113.2	2.33	168.74	2.4416	150.18	2.3617	169.83
2.3434	170.35	2.9396	103.53	2.3624	169.19	2.4581	141.99
2.7093	121.31	2.4553	149.43	2.3781	158.64	2.6644	126.97
3.0991	94.978	2.6454	127.24	2.5271	136.03	2.7308	119.55
2.5227	137.02	2.7351	119.72	3.091	94.862	2.4298	150.13
2.4357	144.44	2.5567	134.36	2.6553	129.02	2.5723	132.79
2.347	160.5	2.3681	157.78	2.7375	121.34	2.8247	111.66
2.9379	104.49	3.1056	94.754	2.4468	143.06	2.38	159.07
2.6471	129.29	2.8296	111.87	2.9362	104.15	2.9455	103.17

En la figura 9 se muestran los centroides obtenidos a partir de los parámetros de distancia y ángulo los cuales corresponden a la formación de HBs para dicha interacción.

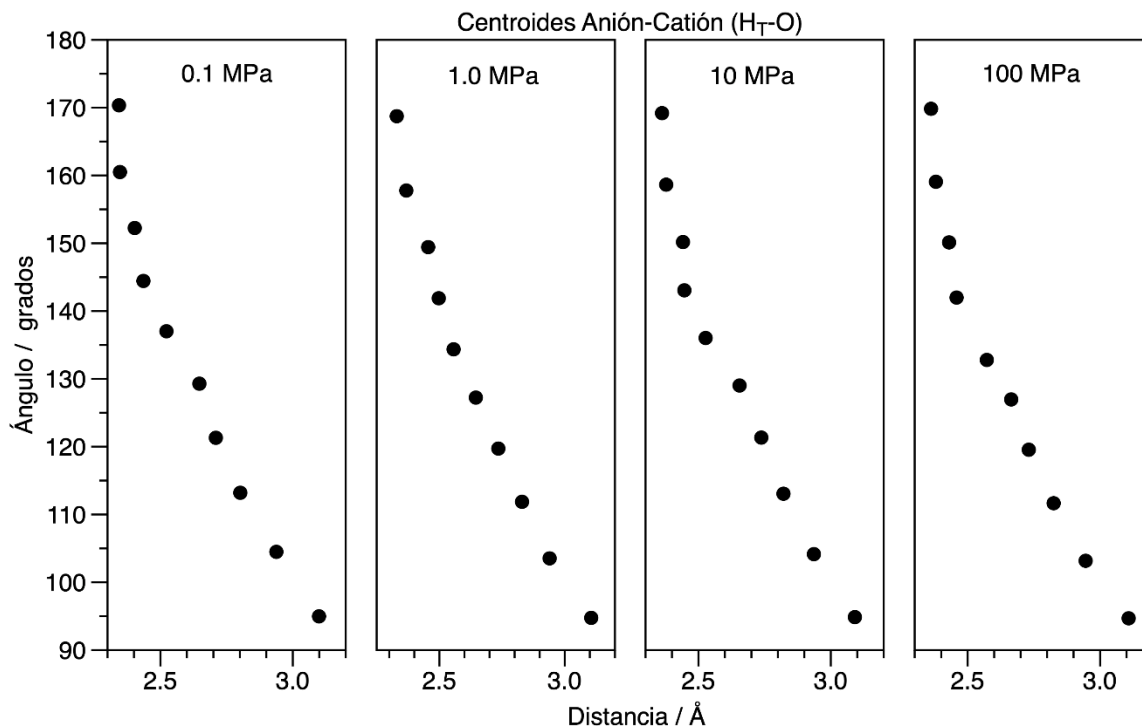


Figura 9. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones C-H_T...O para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.

En la formación de HBs en la interacción C-H_T...O, se seleccionaron las figuras renderizadas de los pares de moléculas Cation-Anión más representativas tal y como se muestra en la figura 10 en la cual se representa el mismo par de moléculas, una sin interacciones (izquierda) y en la otra ya se representan dichas interacciones y sus respectivas isosuperficies las cuales indican la presencia de HBs (derecha) a las distintas presiones.

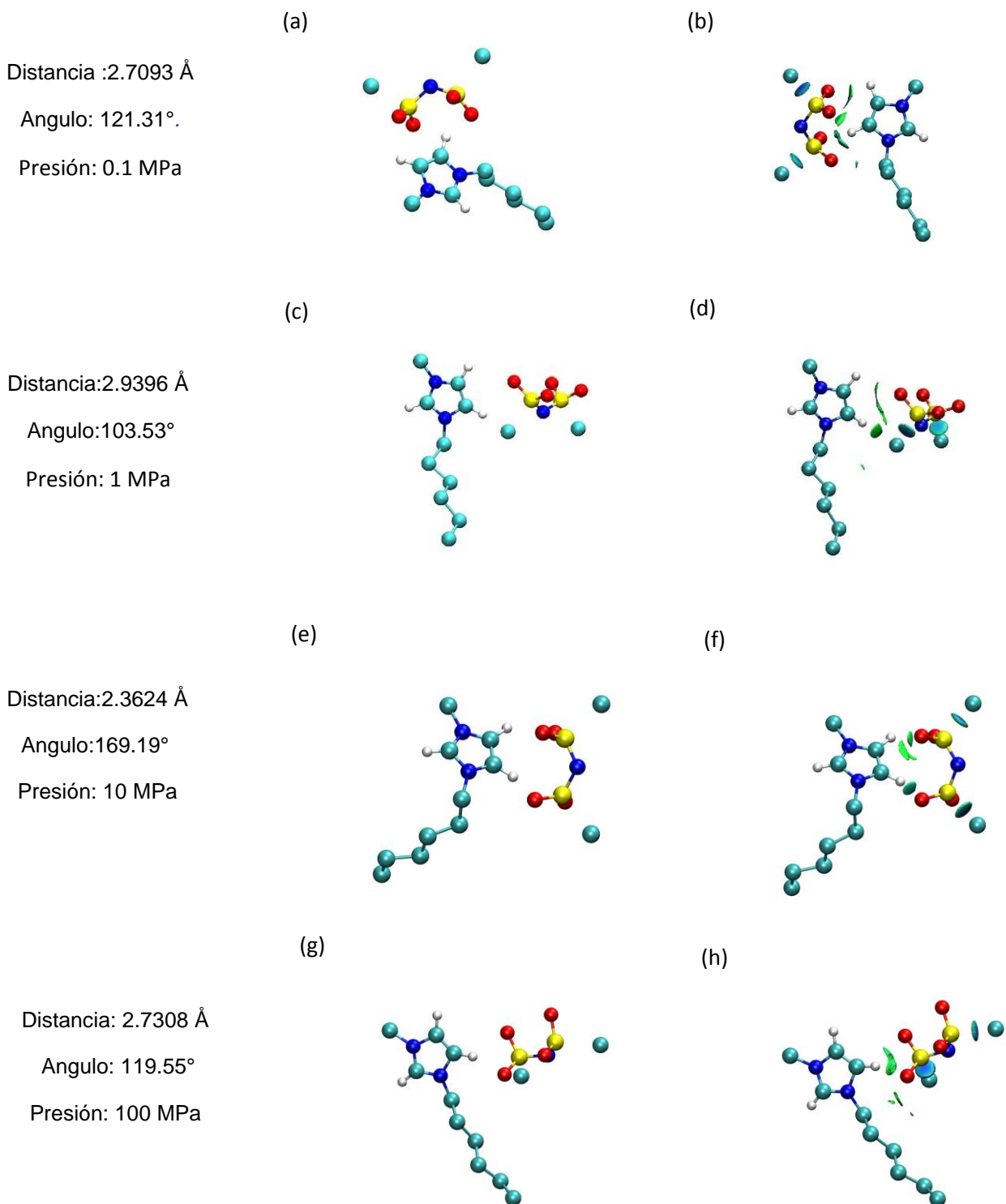


Figura 10. Pares de moléculas representativas C-H \cdots O a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies y (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF₃ que es representada de esta manera por el campo de fuerza.

Tabla 3. Parámetros geométricos correspondientes a la interacción C-H_R ...O a diferentes presiones y una T=298.15 K.

Presión							
0.1 MPa		1 MPa		10 MPa		100 MPa	
Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
3.1691	93.88	2.5891	132.67	2.3412	157.74	3.1467	94.696
2.6076	130.97	3.0236	102.34	3.1388	94.494	2.2798	158.72
2.3315	169.3	2.3466	168.32	2.5926	132.95	2.5303	133.96
2.9686	109.22	2.3136	147.59	2.9379	111.25	2.336	169.78
2.3686	147.32	2.8678	118.16	3.0183	103.07	3.0321	103.31
2.8765	117.07	2.7708	125.44	2.3479	148.68	2.8577	119.36
2.8	123.64	2.3056	156.81	2.7735	125.67	2.411	141.22
3.0454	101.57	3.1402	94.251	2.3034	168.49	2.9598	111.63
2.2671	157.78	2.946	110.86	2.4504	140.57	2.7325	126.69
2.4889	138.9	2.4308	139.81	2.8611	118.56	2.32	149.34

En la figura 11 se muestran los centroides obtenidos a partir de los parámetros de distancia y ángulo los cuales corresponden a la formación de HBs para dicha interacción.

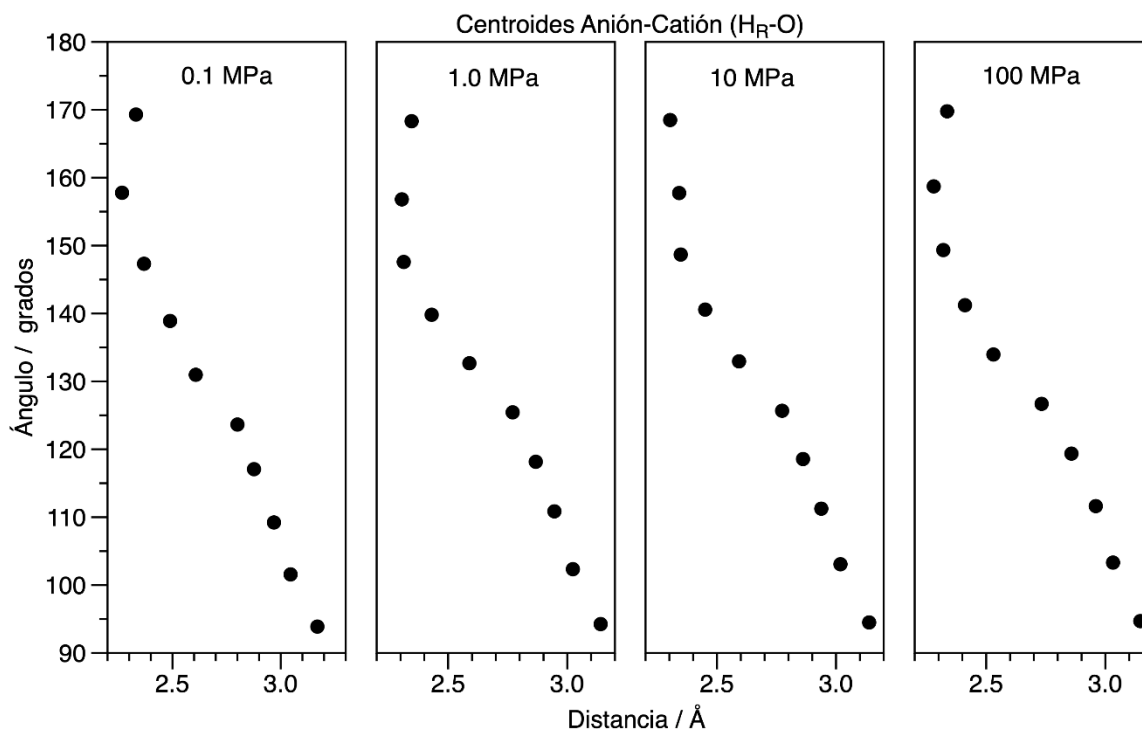


Figura 11. Centroides de distancias y ángulos para todas las interacciones $C-H_R \cdots O$ para un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.

En la formación de HBs en la interacción $C-H_R \cdots O$, se seleccionaron las figuras renderizadas de los pares de moléculas Cation-Anión más representativas tal y como se muestra en la figura 12 en la cual se representa el mismo par de moléculas, una sin interacciones (izquierda) y en la otra ya se representan dichas interacciones y sus respectivas isosuperficies las cuales indican la presencia de HBs (derecha) a las distintas presiones.

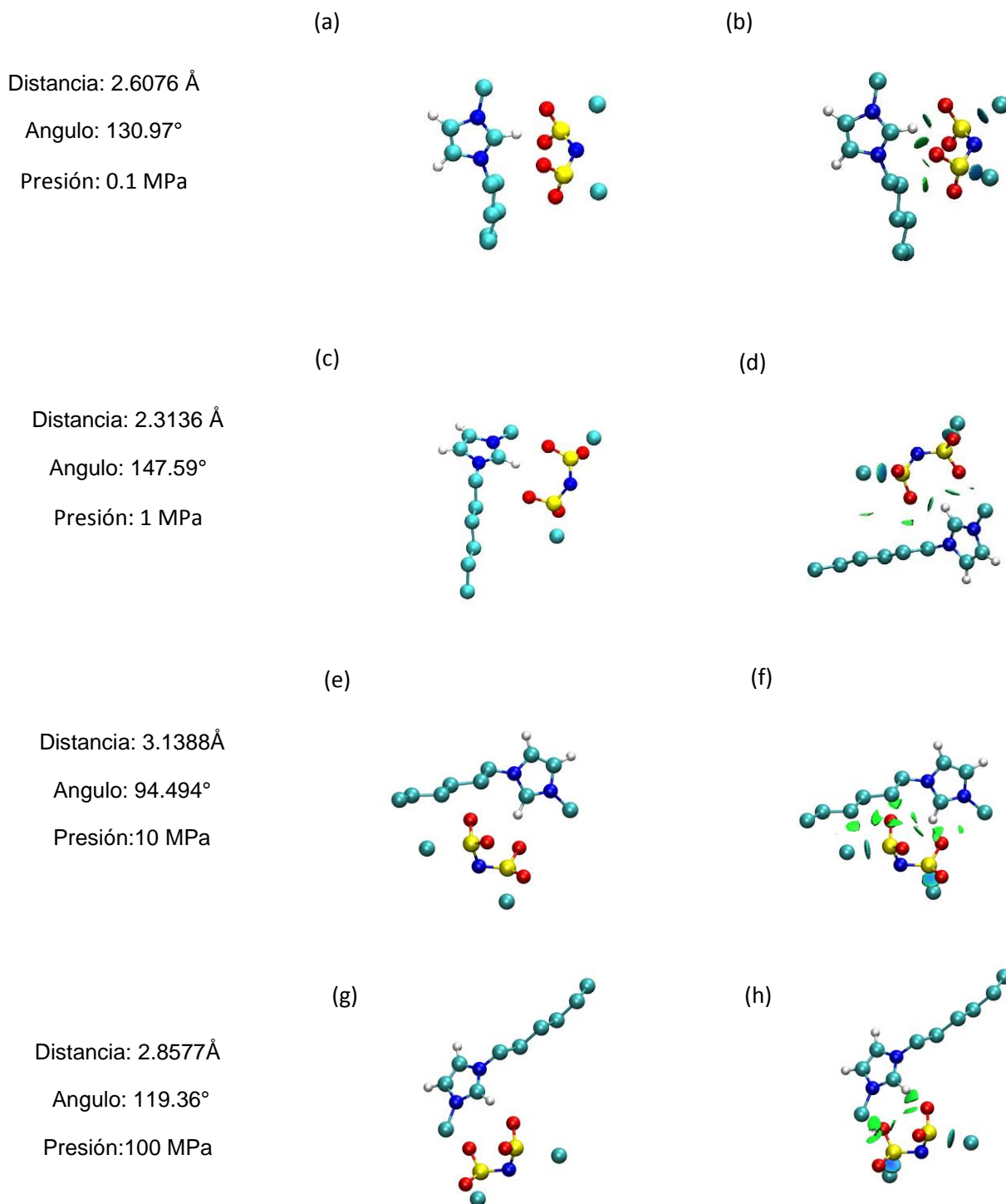


Figura 12. Pares de moléculas representativas C-H_R...O a diferentes presiones. (a), (c), (e) y (g) pares sin isosuperficies (b), (d), (f) y (h) pares con isosuperficies. La isosuperficie en color azul representada en el anión corresponde a un enlace con el CF₃ que es representada de esta manera por el campo de fuerza utilizado para este sistema.

6.4 Cuantificación de los puentes de hidrogeno que se forman en el Líquido Iónico

A continuación, en la figura 13 se muestran unas graficas en las cuales se representan los parámetros de distancia y ángulo en los cuales se da la formación de los puentes de hidrógeno en el líquido iónico conforme a las diferentes presiones:

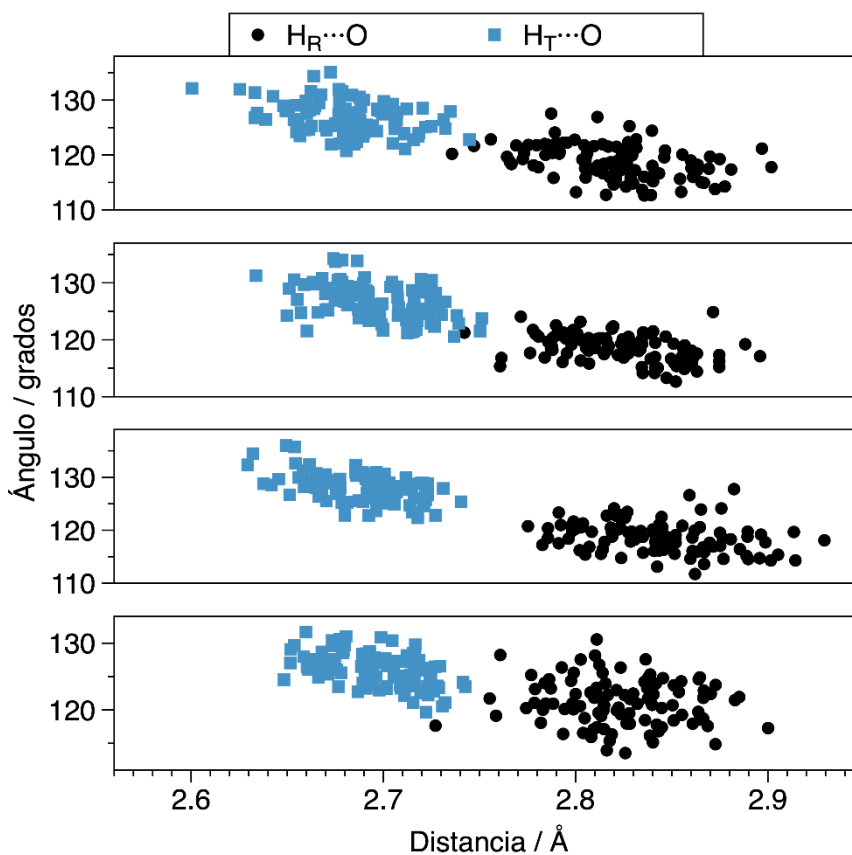


Figura 13. Formación de puentes de hidrogeno (HBs) para las interacciones $H_T \cdots O$ y $H_R \cdots O$ en sus respectivos parámetros de distancia y ángulo para las presiones desde 0.1 a 100 MPa respectivamente.

Además de la representación de los parámetros de distancia y ángulo, se cuantificaron el número de puentes de hidrógeno respecto al tiempo en sus distintas presiones tal y como se muestran en la figura 14.

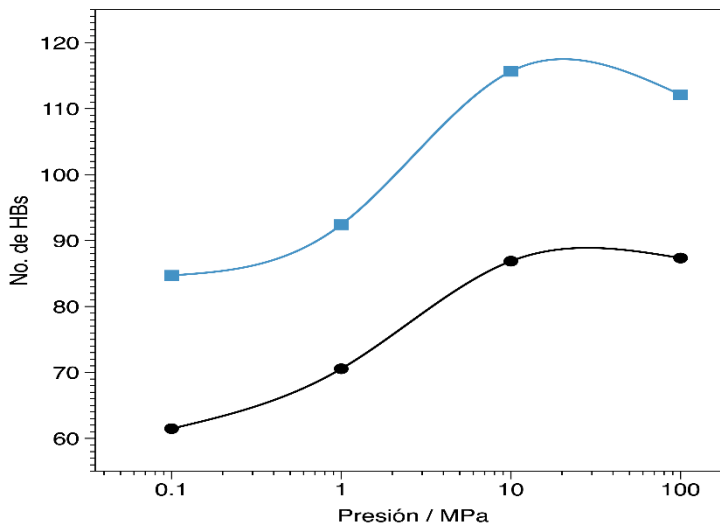


Figura 14. Numero de puentes de hidrogeno en la interacción $H_T \cdots O$ (azul) y $H_R \cdots O$ (negro) en diferentes presiones desde 0.1 a 100MPa.

Capítulo 7

Análisis de Resultados

7.1 Propiedades termodinámicas de la mezcla

Se obtuvieron las propiedades termodinámicas de densidad y coeficiente de difusión de la mezcla entre [C₆mim][Tf₂N] y el CO₂ a una temperatura de T = 298.15K y un rango de presiones que va de 0.1 MPa a 100 MPa. En la Figura 4-a se aprecia la densidad con respecto a la presión. La densidad de la mezcla tiene un comportamiento exponencial después de los 10 MPa de presión es donde comienza a aumentar de forma considerable coincidiendo con el cambio de fase del CO₂. A los 100 MPa de presión la densidad alcanza un valor de casi 1.43 gr/cm³.

En la Figura 4-b se representa el coeficiente de difusión. Para la presión de 100 MPa el coeficiente de difusión del CO₂ sufre una importante disminución llegando a los 4x10⁻⁶ cm²/s coincidiendo con el cambio de fase del CO₂ de gas a líquido provocando la disminución en el coeficiente de difusividad.

Los coeficientes de difusión del catión y anión se encuentran en un rango aproximado de 0.8x10⁻⁷ D/cm²/s a 2.3x10⁻⁷ D/cm²/s. Cabe resaltar que en todas las presiones el coeficiente del catión es mayor al del anión exceptuando la presión de 0.1 MPa donde el coeficiente el anión es mayor al del catión. Tal vez este comportamiento se debe a la baja presión aplicada en el sistema, lo que permite un mayor movimiento del anión, pero no así del catión. Posiblemente al incrementar la presión la movilidad del anión se ve afectada en mayor medida que la del catión.

Es importante conocer las propiedades termodinámicas de la mezcla como lo son la densidad y el coeficiente de difusión pues en un futuro se podrían usar para la elaboración de modelado de los procesos de absorción y diversas estimaciones posteriores.

7.2 Interacciones no covalentes entre Anión-CO₂

En la Figura 5 se muestran los centroides de las interacciones no covalentes del Anión y CO₂. Cabe resaltar la disminución del intervalo de los ángulos a la presión de 1 MPa que va de 93° a 147°. Probablemente las interacciones del sistema en esta presión están siendo interrumpidas y este mismo fenómeno sea el causante del aumento del coeficiente de difusión de 0.1 MPa a 1 MPa.

La Figura 6 muestra el número de interacciones S...O dadas en el sistema Anión-CO₂ en todo el tiempo de simulación basado en el valor de $g(r) = 1.63$ que se encuentran a una distancia de 3.0 a 5.0 Å en donde se puede apreciar el aumento de interacciones conforme aumenta la presión del sistema. La figura 7 contiene un promedio de la totalidad de interacciones cada punto en la gráfica representa un valor promedio cada 10,000 pasos. La figura muestra todas las presiones con sus respectivos parámetros de distancia y ángulo. En la presión de 100 MPa se puede apreciar una ligera tendencia de las interacciones en la disminución de la distancia, quizá provocada por el aumento de presión.

La Figura 8 contiene 4 pares de moléculas renderizadas de Anión-CO₂. Cada par está representado sin isosuperficies y con isosuperficies. En las representaciones que incluyen isosuperficies se ve un área de color verde lo que indica una fuerza de atractiva débil entre el anión y el CO₂. También se distingue un área color azul en el anión la cual representa el enlace entre el CF₃ y el S.

7.3 Interacciones no covalentes y puentes de hidrógeno entre Cation-Anión

La Tabla 2 contiene los parámetros geométricos distancia-ángulo de los pares de moléculas catión-anión C-H_T... O más representativas, de manera similar la Tabla 3 contiene los parámetros geométricos distancia-ángulo de la interacción C-H_R... O. Dichos parámetros están representados en la figura 9 y en la figura 11 en la cual las distancias en las diferentes presiones se encuentran en un intervalo de 2.3 Å a 3.1 Å y 2.2 Å a 3.2 Å respectivamente. Los valores de ángulo abarcan un intervalo de 90° a 170° y 92° a 170° respectivamente. Sin importar la variación en la presión del sistema el comportamiento de los iones es muy similar en ambas interacciones en todo el rango de presiones, en opinión de este autor quizá se deba a las propiedades termodinámicas como lo son la estabilidad térmica y el punto de ebullición que ostentan los LI.

La Figura 10 contiene 4 pares de moléculas renderizadas de catión-anión con interacción C-H_T...O de manera análoga la Figura 12 contiene 4 pares de moléculas renderizadas de catión-anión con interacción C-H_R...O. Cada par está representado sin isosuperficies y con isosuperficies. En las representaciones que incluyen isosuperficies se puede observar un área de color verde-azulada en dicha interacción lo que indica una fuerza atractiva débil, pero a su vez mas fuerte que la vista entre el anión y el CO₂. Además, se puede distinguir un área mayor en esta interacción.

7.4 Puentes de hidrogeno formados en el Líquido Iónico

En la Figura 13 se exponen los parámetros de distancia y ángulo donde se da la formación de los puentes de hidrogeno en las interacciones $H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$ en las 4 presiones estudiadas. En el grafico se manifiesta una clara diferencia entre los parámetros de una interacción y otra. En la interacción $H_T \cdots O$ se forman ángulos mayores comparados a los ángulos formados en la interacción $H_R \cdots O$. Probablemente la diferencia del tamaño de los ángulos se debe al hidrogeno extra en la interacción $H_T \cdots O$.

La distancia a la que se encuentran los HBs en la interacción $H_T \cdots O$ es menor a la distancia en la interacción $H_R \cdots O$. De igual manera, quizá se le pueda atribuir la disparidad en las distancias al hidrogeno extra que se encuentra en la interacción $H_T \cdots O$. Provocando una fuerza atractiva mayor en esta interacción.

La Figura 14 enumera el número de HBs de ambas interacciones dadas entre catión y anión. Es evidente un mayor número de HBs en la interacción $H_T \cdots O$ en comparación a la interacción $H_R \cdots O$ en todas las presiones estudiadas a lo cual este autor lo atribuye a la existencia de un hidrogeno más con el que pueden interactuar los átomos de oxígeno.

También se observa un incremento HBs conforme aumenta la presión hasta 10 MPa después comienzan a disminuir los puentes de hidrogeno en la presión de 100 MPa. Quizá este comportamiento se deba gracias a que el aumento de presión forma interferencias entre las mismas interacciones lo que genera una disminución entre las interacciones que entran en los parámetros establecidos.

Capítulo 8

Conclusiones y trabajo a futuro

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye con respecto a la importancia de las interacciones no covalentes presentadas entre el anión y el CO₂ cuya interacción más significativa es del tipo S...O.

También se puede concluir que las propiedades termodinámicas son cruciales en el análisis y entendimiento de dichas interacciones ya que de esta forma se obtiene un panorama más amplio con el cual es posible conocer las características particulares de este LI.

El estudio de líquidos iónicos como absorbentes de CO₂ es relativamente reciente y aunque cada vez es más común su uso en las industrias, aún queda tiempo para considerarlo como alternativa viable para la retención del gas. Este trabajo aporta evidencia que expone las interacciones no covalentes generadas en la mezcla LI+CO₂ y como estas interacciones son un factor importante que puede influenciar la absorción del CO₂.

Este estudio solo abarca una pequeña parte en el campo de líquidos iónicos y su utilización como absorbentes. Se sugiere que en el futuro se trabaje en condiciones diferentes como lo son la presión, el volumen y la temperatura con el objetivo de hacer una comparación y analizar la influencia que generan los cambios de dichos parámetros en la absorción de CO₂. También se recomienda hacer un análisis más amplio de las propiedades termodinámicas de la mezcla y cotejar los resultados con los obtenidos en este trabajo con el fin de descubrir las mejores condiciones para la absorción del gas.

Referencias Bibliográficas

- Alamo, C. M. (2017). *CAPTURA DE CO2 MEDIANTE OPERACIONES DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS*. Madrid.
- C. Chen, Z. W. (2011). Research of carbon dioxide absorption and desorption in organic amine aqueous solutions. *China Environ. Sci*, 31:1109–1114.
- Cai W, L. J. (2012). *Molecular Dynamics*. In: *Comprehensive Nuclear Materials, Volume 1*. Amsterdam.
- Castner, J. F. (2007.). The physical chemistry of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4639–4640.
- Coma, L. G. (2016). *Temperature effect on CO2 recovery by membranes and ionic liquids*. Santander.
- E. D. Bates, R. D. (2002). CO2 Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. . *J. Am. Chem. Soc.*, , 124 (6):926–927.
- Haile, J. M. (1997). *Molecular Dynamics Simulation:Elementary Methods*. Wiley Professional Paperback Edition.
- IEA. (31 de Julio de 2020). *Total primary energy supply by fuel, 1971 and 2018*. Obtenido de <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/total-primary-energy-supply-by-fuel-1971-and-2018>
- J. A. Aunión, M. P. (2019). *El País*. Obtenido de El CO2 en el cambio climático | La Cumbre del Clima: <https://elpais.com/especiales/2019/el-co2-en-el-cambio-climatico/>
- J. Contreras-García, W. Yang, and E. R. Johnson, *J. Phys. Chem. A* 115, 12983 (2011).
- J. Contreras-García, R. A. Boto, F. Izquierdo-Ruiz, I. Reva, T. Woller, and M. Alonso, *Theor. Chem. Acc.* 135, 242 (2016).
- Kratz, E. G. (2016). *"Non covalent index plots in molecular systems"*. Obtenido de <https://www.github.com/kratman/nciplot.html>
- MedeA, Materials Design, Inc., Version 2.15.9 (2014).

- M.S. Shannon, J. B. (2011). Properties of alkylimidazoles as solvents for CO₂ capture and comparisons to imidazolium-based ionic liquids *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50:8665–8677.
- Nápoles, P. R. (2014). Políticas de mitigación del cambio climático en. *Realidad, datos y espacio. Revista internacional de estadística y geografía*, 16-31.
- Organización Mundial de la Salud. (2 de Mayo de 2018). Obtenido de Calidad del aire y salud: [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Paredes, B. D. (2014). *ESTUDIO DE PROCESOS PARA LA CAPTURA DE CO₂ DESDE EL GAS ASOCIADO DE PETRÓLEO Y FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN PARA UTILIZARLO EN RECUPERACIÓN*. Quito.
- Petrucci, R. (2011). *Química General*. Pearson.
- Comisión Intersecretarial de Cambio Climático. (2012). Quinta comunicación nacional ante la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. Ciudad de México: Grupo Communicare.
- Quintero, L. (4 de Septiembre de 2016). *El Economista*. Obtenido de Industria en Guanajuato se consolida a través de clústeres: <https://www.economista.com.mx/estados/Industria-en-Guanajuato-se-consolida-a-traves-de-clusteres-20160904-0037.html>
- R. Hayes, G. G. (2015). Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 115(13):6357–6426.
- RAE. (28 de de Agosto de 2020). *Diccionario de la lengua española, 23.^a ed., [versión 23.3 en línea]*. Obtenido de <https://dle.rae.es>
- Ruiz, A. G. (1998). *Química General*. Ciudad de Mexico: Pearson Educacion.
- S.N. Aki, B. M. (2004). High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:20355–20365.
- Santamaría, E. S. (2014). *Carbon dioxide separation by means of supported ionic liquid membranes*. Cantabria (España).
- S. Plimpton, J. *Comput. Phys.* 117, 1 (1995).
- S. P. Lloyd, *IEEE Trans. Inf. Theory* 28, 129 (1982).

- Vásquez L., W. S., Vásquez L., W. F., Hernández, C. E., & Niño R., Z. (2017). Design of a filtration system for amine solutions used in washing CO₂ in ammonia plants. *INGENIERÍA UC*, 327-340.
- W. Zhang, L. Y. (2014). CO₂ capture with complex absorbent of ionic liquid, surfactant and water. . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1):227—232.

Anexos

Anexo 1.

```
clear all
record=xlsread('record');
datos=importdata('clus_ad_os.txt',' ',1);
data=datos.data;
%a=data;
k=1;
nh= record(3,1); % number of atoms
nh8=nh+8;
q=9;
r=1;
bb=size(data);
b=bb(1,1);
for qq=1:101
    p=q:nh8;
        cap(:,1)=record(p,1); %id
        cap(:,2)=record(p,2);% molecules
        cap(:,3)=record(p,3); % type
        cap(:,4)=record(p,4); % position x
        cap(:,5)=record(p,5); % position y
        cap(:,6)=record(p,6); % position z

        %%%%%%%%%

    %for j=1:101
        s=1;
        am=[0 0 0 0 0 0 0 0];
```



```
for i=r:b
    if data(i,1)~=0
        am(s,:)=data(i,:);
        s=s+1;
    else
        r=i+1;
        break
    end
end

end

%dlmwrite('ejemplo.xyz',a,'-append','delimiter',' ','roffset',2)
%end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Acording with the centroid, choose the correct
pair of ions%%%%%%%%

%%% Centroids of centroids, choise each one x one.
vv=[4.5198 142.44];

for jj = 1:length(am)
    ee=1;

    df=abs((vv(1,1)) - am(jj,4));
    af=abs(vv(1,2) - am(jj,8));
    if (df<=0.05 && af<=0.8)
        a(ee,:)=am(jj,:);
        ee=ee+1;

        aa=size(a);
        aca=aa(1,1);
        for j = 1:aca
            e=1;

            for i = 1:nh
```

```

        if a(j,2) == cap(i,2)
            C_M(e,:)=cap(i,:);
            C_sM(e,:)=cap(i,3:6);
            e=e+1;
        end

        if a(j,6) == cap(i,2)
            C_M(e,:)=cap(i,:);
            C_sM(e,:)=cap(i,3:6);
            e=e+1;
        end
    end

    end

    C_M=sortrows(C_M,2);
    dlmwrite('cda.xyz',C_M,'-

append','delimiter',' ','roffset',1)

    C_sM=sortrows(C_sM,1);
    dlmwrite('cda_sM.xyz',C_sM,'-

append','delimiter',' ','roffset',2)

    end

    end

    k=k+1;
    q=nh8+10;
    nh8=q+(nh-1);
    p=q:nh8;
end
```

Anexo 2

```
clear all

datos=importdata('clus_ad_os.txt',' ',1);

data=datos.data;

b=length(data);

r=1;

for c=1:2

    s=1;

    a=[0 0 0 0 0 0 0 0];

    for i=r:b

        if data(i,1)~=0

            if data(i,8)~=180

                a(s,:)=data(i,:);

                s=s+1;

            end

        else

            r=i+1;

            break

        end

    end

end

%%%% Cluster analysis %%%%%%

% k-means clustering, using centroids
```

```
aa=a(:,4);

aa(:,2)=a(:,8);

[idx,C] = kmeans(aa,10);

% dlmwrite('ejem.txt',a,'-append','delimiter','
','roffset',1)

dlmwrite('centroid1.txt',C,'-append','delimiter','
','roffset',0)

dlmwrite('cidx.txt',idx,'-append','delimiter','
','roffset',1)

end

datos=importdata('centroid1.txt',' ',1);
d=datos.data;
[idx,Ce] = kmeans(d,10);
scatter(d(:,1),d(:,2),50,idx);
hold on
plot(Ce(:,1),Ce(:,2),'kx','MarkerSize',15,'LineWidth',3);

dlmwrite('centroid_a.txt',Ce,'-append','delimiter',' ','roffset',0)
```