



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

**ADSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN UNA ZEOLITA TIPO Na-Y SILÍCEA
MODIFICADA CON DODECILSULFATO DE SODIO EN PRESENCIA DE DIFERENTES
IONES: UN ESTUDIO DE DINÁMICA MOLECULAR**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. MINERVA VALENCIA ORTEGA

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, ENERO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMÍCAS

**ADSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN UNA ZEOLITA TIPO Na-Y SILÍCEA
MODIFICADA CON DODECILSULFATO DE SODIO EN PRESENCIA DE
DIFERENTES IONES: UN ESTUDIO DE DINÁMICA MOLECULAR**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q.MINERVA VALENCIA ORTEGA



Ciudad de México, Enero 2020.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. OREST PIZIO
VOCAL: DR. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA
VOCAL: DR. JOSÉ GUILLERMO MÉNDEZ BERMÚDEZ
VOCAL: DRA. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN
SECRETARIO: DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

ASESOR DEL TEMA:
Héctor Domínguez Castro

SUSTENTANTE:
Minerva Valencia Ortega

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS:
El siguiente proyecto se presentó en el “11th Meeting on Molecular Simulations”, el cual se llevó a cabo en el Hotel NH Palma, Ciudad de México, del 14 al 16 de Noviembre, 2019.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al posgrado en Ciencias Químicas, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría y fomentar mi gusto por la ciencia, la investigación y la química.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas para llevar a cabo este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado en el programa de Maestría en Ciencias Químicas (C.V.U 957136).

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por el tiempo otorgado en la supercomputadora Miztli.

Al mi asesor, el Dr. Héctor Domínguez Castro por la confianza y el apoyo brindados durante el proyecto. A los miembros del jurado por el tiempo dedicado para la revisión de este escrito y por sus valiosas observaciones para mejorar mi proyecto.

A Alejandro Pompa, por apoyo en la instalación de programas para realizar mi proyecto.

Y de manera particular quiero agradecer a mis familiares y amigos,

A mi hermana Luz Valencia, por tu apoyo y cariño incondicional que me permitieron continuar.

A mis padres, Sara Ortega y Raúl Valencia, por fomentar mi gusto por la ciencia, sin su apoyo no hubiera logrado concluir mis estudios.

A mi novio, Sebastián Avalos, por tu paciencia, tu buen humor, apoyo y cariño incondicional.

A mis compañeros de laboratorio (Edith Cedillo, Marina Emilio, Edwin Chávez, Gabriel Barrera, Antonio Alvarez, Hugo Espinosa y Raúl Fuentes), por su ayuda durante la realización de éste proyecto y su invaluable amistad que vuelve más ameno mi camino. Gracias a todos por sus consejos, las risas, historias y el conocimiento compartido.

1. Generalidades

1.1. Motivación

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases que contribuyen al calentamiento global. Por otro lado las zeolitas han demostrado ser buenos adsorbentes de éste gas, sin embargo, es necesario mejorar el diseño de las mismas para remover de manera efectiva los contaminantes en el aire [1, 2]. En ese sentido la modificación de zeolitas mediante surfactantes puede ser una buena alternativa para la adsorción de dióxido de carbono. Disminuir la concentración de este gas en la atmósfera produciría un cambio positivo en los ecosistemas, para ello es necesario mejorar las propiedades de materiales como las zeolitas para remover de manera efectiva los contaminantes en el aire [1, 2]. En ese sentido la modificación de zeolitas mediante surfactantes puede ser una buena alternativa para la adsorción de dióxido de carbono.

1.2. Hipótesis

La presencia de iones en la zeolita modifican el porcentaje de adsorción; para determinar cómo altera al sistema ésta variable se considerarán 4 iones diferentes como impurezas en la zeolita, Li^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . El número de moléculas de surfactante adsorbidas en el sólido se verá afectada por los diferentes iones, así como el número de moléculas de CO_2 capturadas en la superficie. Se espera que la adsorción de CO_2 incremente para una zeolita que presenta iones de Ca^{2+} y un surfactante de tipo aniónico, (dodecil sulfato de sodio, SDS) adsorbido en la superficie en comparación con una zeolita que no presenta surfactante adsorbido e iones de Li^+ .

1.3. Objetivo General

Estudiar cómo los diferentes iones y el surfactante de tipo aniónico (SDS) modifican el porcentaje de adsorción del CO_2 en una zeolita tipo Na-Y faujosita.

1.3.1. Objetivos Particulares

- Determinar la relación entre el radio iónico, la carga y el número de moléculas de CO_2 adsorbidas.
- Determinar si los iones influyen en el arreglo estructural del surfactante.
- Determinar cual átomo de la molécula de CO_2 se aproxima más a la zeolita.
- Proponer un cambio físico en una zeolita para que incremente su porcentaje de adsorción de CO_2 , así como su posible aplicación en la problemática del cambio climático.

1.4. Antecedentes

Durante las últimas cinco décadas las emisiones de gases en la atmósfera se han incrementado debido a la quema de combustibles fósiles, la urbanización, la deforestación, la agricultura y procesos industriales [3]. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático o Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés), ha concluido que los principales gases producidos en actividades humanas son metano, óxido nitroso y dióxido de carbono, de los cuales el CO_2 es el que se presenta en mayor concentración (411 ppm en comparación con

280 ppm en etapa preindustrial) [4, 5]. Las altas concentraciones de CO_2 favorecen el incremento de la temperatura en la atmósfera, asimismo el cambio climático afecta la disponibilidad de agua, la cantidad y calidad de los alimentos; incrementa la contaminación, altera la distribución de los patógenos y los patrones de transmisión de enfermedades; también perturba el ecosistema lo que se expresa mediante temperaturas extremas, olas de calor, incendios forestales, sequías e inundaciones, con consecuencias potencialmente graves para las diversas comunidades [6]. Debido a que las altas concentraciones de CO_2 representan un riesgo para el planeta en diversos países como Estados Unidos de América, Alemania y Australia, el gobierno propuso planes de prevención en los sectores de salud: prevención primaria, secundaria y terciaria [7]. El propósito de la prevención primaria es disminuir las exposiciones a los factores de riesgo relacionados con el cambio climático; la prevención secundaria tiene como objetivo reducir la aparición o retrasar la progresión de los efectos sobre la salud relacionados con el cambio climático; y la prevención terciaria tiene como objetivo tratar y gestionar los impactos en la salud que ya han ocurrido. La mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero es un componente crítico de la prevención primaria. Desafortunadamente las reformas para reducir la cantidad de emisiones a la atmósfera [8] no han resultado y las emisiones se siguen manteniendo en concentraciones altas. Como alternativa al problema se planteó disminuir la concentración de CO_2 en el ambiente mediante la captura y almacenamiento de éste. Para llevar a cabo este proceso es necesario y deseable que sea eficiente y económico. En la literatura se reportan diversos métodos de captura:

- Disoluciones con surfactantes aminados y alcanolaminas [9, 10, 11]. Desventaja: las disoluciones se evaporan, contaminan y corroen a los equipos además regenerar la disolución implica un alto coste energético y económico.
- Disoluciones de líquidos iónicos [12]. Desventaja: los líquidos iónicos son tóxicos la síntesis de éstos requiere numerosos pasos, esto disminuye la disponibilidad de los líquidos iónicos e incrementa su costo. La viscosidad de las disoluciones es alta, lo cual complica su uso.
- Disoluciones de surfactantes con cadena hidrocarbonada [13]. Desventaja: la disolución se evapora modificando la concentración, esto favorece la formación de micelas.
- Sólidos aminados [14, 15, 16]. Desventaja: los grupos amino se encuentran en la superficie y reaccionan con el ambiente, degradando la superficie.

Sin embargo algunos métodos requieren de numerosos pasos o generan residuos tóxicos. Por otro lado, los métodos en fase sólida permiten capturar y recuperar el CO_2 retenido mediante cambios térmicos reversibles debido a la baja capacidad calorífica que poseen. Estudios reportan que los sólidos que presentan mayor grado de adsorción y selectividad son las zeolitas [17]. Estructuralmente, las zeolitas se constituyen por iones ortosilicatos, una unidad tetraédrica que se forma con un átomo de silicio situado al centro de cuatro oxígenos (figura1).

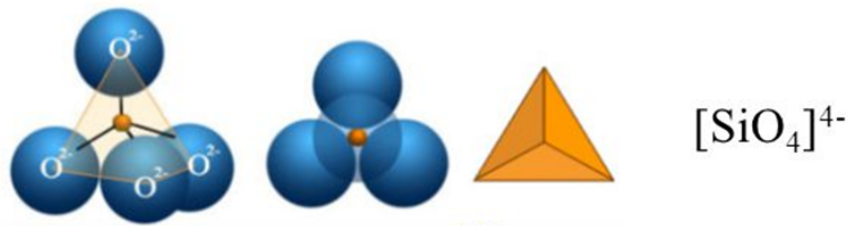


Figura 1: Representación de la unidad mínima de una zeolita.

El Si^{+4} es un catión altamente cargado, por lo que se debe encontrar lo más alejado posible de los demás iones, es por ello que cuando los iones SiO_4^{-4} interactúan entre sí por medio de un oxígeno, comúnmente se dice que el ion se polimeriza, así mismo las cargas negativas se neutralizan con diferentes cationes, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} y C^{4+} [18].

Las zeolitas pueden intercambiar parcial o totalmente los cationes de su estructura por otros [19]. Esta propiedad ha permitido utilizarlas en la fórmula de los detergentes de uso común. En EUA, del total de la producción de zeolitas, las que se destinan a este uso representan el 81 % del total fabricado. Los detergentes contienen ingredientes que neutralizan los iones de calcio y magnesio presentes en el agua. Anteriormente se utilizaban compuestos solubles como: los tripolifosfatos (TPF) y el carbonato de sodio. Sin embargo, los fosfatos en particular se le atribuyen efectos nocivos irreversibles en lagos y ríos. El carbonato de sodio presenta desventaja por ser poco eficiente para eliminar al magnesio presente en el agua debido a que el carbonato de magnesio formado es muy soluble en solución acuosa. Por lo anterior, las compañías fabricantes de detergentes enfocaron sus estudios hacia los usos potenciales de las zeolitas. Si bien la zeolita no pudo sustituir totalmente a los fosfatos, sí permitió lograr una reducción sustancial de la concentración de estos últimos en las fórmulas, con la ventaja adicional de que la zeolita se elimina fácilmente por los procesos convencionales de tratamiento de aguas, además de que no se ha comprobado que su presencia ocasione trastornos a los animales de lagos y ríos [20]. Los desechos zeolíticos provenientes de detergentes pueden encontrarse impregnados de SDS y iones de calcio y magnesio, por lo que éste residuo cotidiano puede fungir como sorbente de CO_2 . La presencia de iones en las zeolitas es importante, ya que algunas investigaciones han demostrado que pueden incrementar las interacciones electrostáticas de la superficie con el CO_2 [21, 22]. Además del intercambio catiónico las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos como la dealuminación y la realuminación que permiten modificar las propiedades físicas y químicas de las superficies. Sin embargo, modificar la composición de la zeolita mediante dealuminación puede generar defectos en la estructura y desestabilizarla por lo que también se han diseñado procedimientos experimentales para sintetizarlas con la composición deseada y no solo eso, con el arreglo estructural deseado, ya que existen alrededor de 180 diferentes topologías para las zeolitas. En comparación con los métodos analizados con anterioridad, una superficie zeolítica impregnada con un surfactante de cadena hidrocarbonada presenta ventajas dentro de los principios de la química verde [23]:

- Todos los reactivos propuestos se encontrarán en el producto final.
- El disolvente propuesto es de baja toxicidad, así como los reactivos (SDS y zeolita)
- La superficie puede ser reutilizada sin necesidad de utilizar una mayor cantidad de reactivos.

Cada uno de los diferentes métodos reportados con anterioridad son experimentales, sin embargo, el desarrollo de estudios teóricos permite conocer el comportamiento de los sistemas [24] y modificarlos para optimizar procesos, además de ser más rápidos y económicos comparados con los estudios experimentales. Existen dos métodos diferentes para llevar a cabo las simulaciones por computadora, los clásicos y los cuánticos. Dentro de los métodos clásicos se encuentran, el método de Monte Carlo y la Dinámica molecular.

El método de Monte Carlo consiste en colocar un determinado número de partículas en una celda de simulación, tomar una de ellas al azar y cambiar sus coordenadas aleatoriamente. Por medio de leyes de la mecánica estadística se considera el cambio de energía generado en el sistema y en base a ello se determina si el movimiento es o no aceptado. Este procedimiento se lleva a cabo para todas las partículas que conforman el sistema, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.

El método por dinámica molecular se basa en la solución de las ecuaciones de movimiento de las

moléculas que conforman al sistema. Cuando se tiene un sistema con N partículas interactuando unas con otras a través de un potencial de interacción, las trayectorias de las partículas involucradas en el sistema se pueden hallar resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton[25],

$$m_i \ddot{r}_i = f_i, \quad (1)$$

donde m_i es la masa de la partícula i, \ddot{r}_i es la aceleración de la partícula i y f_i es la fuerza total ejercida sobre la partícula i. La fuerza que actúa sobre una partícula depende de la posición del resto, por lo que las ecuaciones de movimiento de todas las partículas están acopladas. La principal contribución de energía potencial en un sistema se debe al potencial de Lennard-Jones y el potencial electrostático entre dos partículas [26].

El potencial de Lennard-Jones representa la interacción entre dos partículas no cargadas. A distancias cortas las fuerzas son repulsivas, a distancias largas son atractivas y cuando la distancia es infinitamente grande es cero. Se representa mediante la siguiente expresión,

$$\nu^{Lj}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (2)$$

donde, σ es la distancia finita en la que el potencial entre las partículas es cero, $\nu(r = \sigma) = 0$, r es la separación entre las partículas y ϵ es el parámetro de energía, el término que está elevado a la sexta potencia representa la atracción y el término elevado a la doceava potencia representa la repulsión entre las moléculas.

El potencial electrostático son fuerzas de Coulomb que incluyen a las interacciones entre cargas, como los momentos polares, dipolares o cuadrupolares.

2. Descripción del sistema

En el presente trabajo, mediante dinámica molecular, se propone modificar una zeolita para incrementar la captura de dióxido de carbono (CO₂). Este método permite medir las fuerzas intermoleculares en el sistema y determinar si un proceso es favorable. Para llevar a cabo las simulaciones se requiere conocer parámetros como la longitud de enlace, la carga, la masa y los parámetros de potencial de Lennard-Jones para cada uno de los átomos que componen a las moléculas presentes en cada uno de los componentes del sistema (zeolita, dióxido de carbono y dodecilsulfato de sodio); estos parámetros se pueden obtener en bases de datos o mediante cálculos cuánticos[27].

En las simulaciones atomísticas existen tres modelos para representar las moléculas, el modelo de átomo unido, el modelo de grano grueso y todos los átomos. El modelo se elige de acuerdo a las propiedades que se desean medir, por ejemplo, para simular cambios de fase, el modelo de grano grueso es ideal porque una molécula se puede representar como una partícula y se disminuye el tiempo de cómputo; mientras que para sistemas donde se desean estudiar propiedades como el momento dipolar es recomendable utilizar un modelo de átomo unido o todos los átomos (all-atom), debido a que en ésta representación se encuentran todos los átomos que conforman la molécula. Para fines de este proyecto se utilizó el modelo de átomo unido.

Las simulaciones fueron realizadas con el paquete GROMACS con un tiempo de paso de 0.002 ps usando el ensamble NVT y el termostato de Nosé-Hoover con un radio de corte de Van der Waals de 2 nm y radio de corte de Coulomb de 2 nm. A continuación se describen cada uno de los componentes del sistema, así como el tratamiento previo de cada uno de ellos antes de construir los sistemas de estudio.

2.1. Zeolita tipo Na-Y Silícea

Los diferentes tipos de zeolitas, así como las estructuras derivadas de cada uno de los diferentes modelos que se han caracterizado y reportado se concentran en la base de datos de la International Zeolite Association (IZA) [28], se optó por una zeolita tipo FAU (faujosita) debido al tamaño de poro. La cavidad más grande posee un diámetro de 7.5Å, presenta una celda cúbica, donde $a=b=c= 24.2576 \text{ \AA}$ y su fórmula química es $(\text{Si}_{192}\text{O}_{384})$ [29, 30]. En la base de datos se eligió el acta cristalográfica de la zeolita tipo FAU Na-Y silícea. Elegir un arreglo estructural que posee sólo dos átomos diferentes disminuye la complejidad del sistema, sin embargo, para comenzar éste estudio se desean estudiar las interacciones que favorecen el proceso de adsorción en éste tipo de sólidos, por ello no se optó por la estructura que presenta aluminio. En la figura 2 se muestra el esquema general de una zeolita FAU.

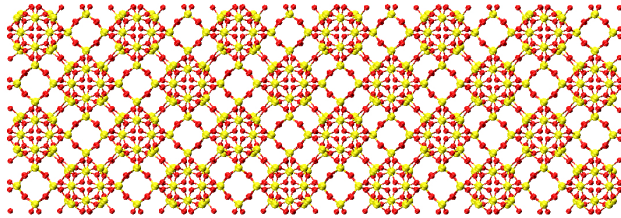


Figura 2: Representación de la unidad mínima de una zeolita FAU. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, mientras que las esferas amarillas representan los átomos de silicio. Imagen tomada de [31]

Mediante el programa VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis) [32] se construyó la superficie, se replicó la celda unitaria en tres unidades a lo largo del eje X y dos unidades en el eje Y para generar una superficie rectangular. Debido a que la superficie no tenía iones, el sistema presentaba carga. Para neutralizar el sistema se agregaron iones de potasio, litio, calcio o magnesio. Después de correr la simulación por 10 ns, los respectivos iones se distribuyeron en los canales y cavidades del mineral. Los parámetros de potencial de Lennard-Jones y cargas utilizados para la zeolita fueron los reportados por Watanabe, et al. [33, 34], mientras que los parámetros de Lennard-Jones y cargas para los iones monovalentes se consideraron los reportados por Salah, et al. [35] y los valores reportados por Li, et al. [36] para los iones divalentes.

En la siguiente tabla se resumen todos los parámetros utilizados para la zeolita.

Cuadro 1: Parámetros de potencial de Lennard-Jones y cargas para la zeolitas. Donde σ es la distancia en la que el potencial entre las partículas es cero y ϵ es el parámetro de energía.

Átomo	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{KJ/mol})$	q (e)
Silicio (Si)	0.0677	0.84512	+2
Oxígeno (O)	0.2708	0.15481	-1
Litio (Li^+)	0.12599	0.26150	+1
Potasio (K^+)	0.31426	0.36401	+1
Magnesio (Mg^{2+})	0.21114	0.06276	+2
Calcio (Ca^{2+})	0.24357	0.50208	+2

2.2. Dióxido de Carbono (CO₂)

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que se encuentra presente en la atmósfera [37], se genera mediante los procesos de combustión. En condiciones ambientales es más denso que el oxígeno por lo que afecta el ciclo del oxígeno e incrementa la temperatura terrestre [38].

Es una molécula lineal compuesta por dos átomos de oxígeno unidos a un átomo de carbono mediante un enlace doble (figura 3). La linealidad en la molécula permite que sea apolar y poco reactiva. Existen dos modelos para representar ésta molécula, el modelo rígido y el modelo flexible.

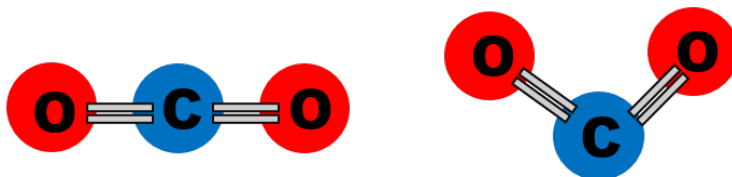


Figura 3: Molécula de CO₂

Debido a la baja reactividad de la molécula se utilizó modelo flexible para poder estudiar los momentos dipolares de la molécula mediante una variación en el ángulo, sin embargo, la longitud de enlace C-O se mantiene constante. Para determinar la confiabilidad del modelo se realizaron unas simulaciones previas, se construyeron tres sistemas con diferentes número de moléculas: 500, 1000 y 2000 moléculas de CO₂. Se determinó la densidad del gas para cada uno de los sistemas a una temperatura de 350 K.

En la literatura se reporta un valor de 90 Kg/m³ para la densidad[39], mientras que en la simulación se obtuvo un valor de 92 Kg/m³, el cual se aproxima al reportado. Los parámetros de potencial de Lennard-Jones y cargas utilizados para la simulación, así como los parámetros intramoleculares de la molécula se encuentran en la referencia [40].

2.3. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)

Es uno de los surfactantes aniónicos más utilizados en productos de cuidado personal, se encuentra en productos como detergentes, jabones, pasta de dientes y champús; además de ser un ingrediente principal en la producción de papel, cosméticos y polímeros [41]. La molécula se conforma de una cadena de doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato. Para la simulación, los grupos CH₂ y CH₃ se representan como una sola partícula (figura 4).

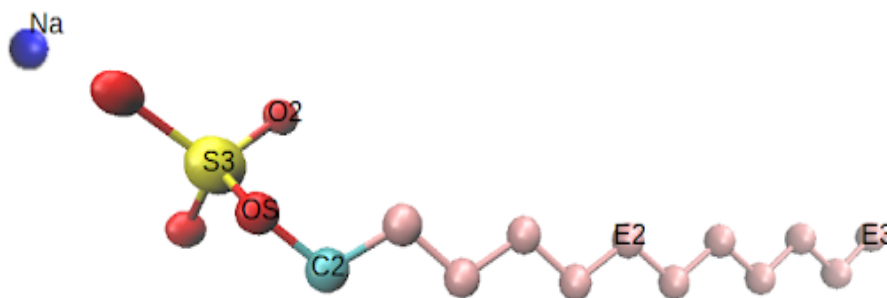


Figura 4: Molécula de SDS. Donde: S3=S, O2=O, OS=O, C2=CH₂, E2=CH₂ y E3=CH₃.

Utilizando el modelo rígido SPC/E para el agua [42, 43], se construyeron cuatro disoluciones de SDS: 20 moléculas de SDS = 0.061 M, 40 moléculas de SDS = 0.122 M, 60 moléculas de SDS =

0.183 M y 80 moléculas de SDS = 0.244 M. Estas disoluciones se corrieron por 10 ns a 298 K. Los parámetros intramoleculares, de potencial de Lennard-Jones y cargas con los que se llevó a cabo la simulación se encuentran en la referencia [44].

El proyecto se planteo en tres etapas:

1. Determinar el número de moléculas de dióxido de carbono que la zeolita adsorbe sin el SDS. Para ello se construyó una superficie con cuatro diferentes iones (Li^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2}), después se colocó un bulto de gas previamente equilibrado en la caja de simulación (figura 5a) y se anularon las condiciones periódicas en la dirección z del sistema. Al introducir condiciones periódicas, la celda de simulación se replica en el espacio formando una red infinita de modo que cuando una partícula dentro de la celda cambia de posición o sale de la celda original una imagen de la misma entrará por el lado opuesto, así se asegura que el número de partículas en la simulación se mantiene constante. Utilizamos tres diferentes cantidades de moléculas de CO_2 : 500, 1000 y 2000, para determinar el número de moléculas de CO_2 que satura la superficie. Las simulaciones se corrieron durante 15 ns a $T=350$ K.

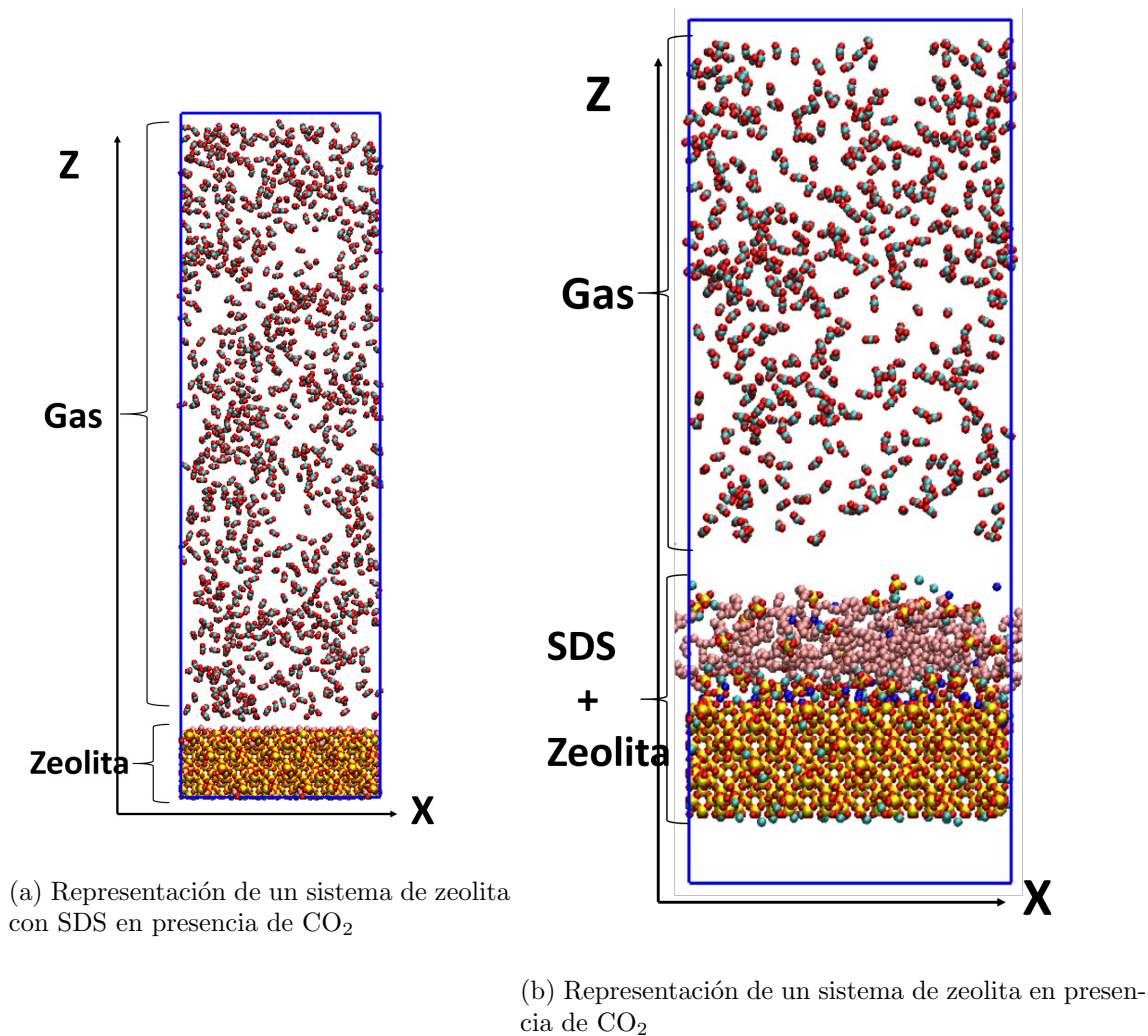


Figura 5: Representación gráfica de los sistemas con zeolita

2. Determinar si el surfactante se adsorbe en la zeolita. Al introducir una disolución de SDS en

la caja de simulación de la zeolita se podrá determinar si algún átomo de la molécula de SDS se aproxima a la zeolita o si la formación de una micela es más probable. Las simulaciones fueron corridas durante 15 ns a $T= 298$ K con cada una de las disoluciones mencionadas anteriormente.

3. Determinar si las moléculas de surfactante adsorbidas en la zeolita incrementan el número de moléculas de dióxido de carbono en la superficie. De las simulaciones realizadas en la segunda etapa se utilizaron los sistemas que presentaron moléculas de SDS adsorbidas en la zeolita, se removió el agua del sistema para incrementar el número de cavidades vacías en la zeolita y se colocó el CO_2 (figura 5b). Las simulaciones se corrieron durante 15 ns, sin condiciones periódicas en la dirección z a $T=350$ K, con 500, 1000 y 2000 moléculas de CO_2 .

3. Resultados

En esta sección se describen los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas con dinámica molecular. En total se estudiaron sesenta sistemas, 12 de ellos presentaban diferentes iones en la zeolita y diferente número de moléculas de dióxido de carbono, mientras que los sistemas restantes presentan SDS en la zeolita y diferente cantidad de moléculas de CO_2 . Para los siguientes análisis el átomo de oxígeno de la molécula de CO_2 se representa con la letra O y el de la zeolita con Oz. Los primeros análisis que se realizaron en la zeolita sin surfactante fue determinar la función de distribución radial para realizar una comparación entre las distancias atómicas reportadas en el acta cristalográfica.

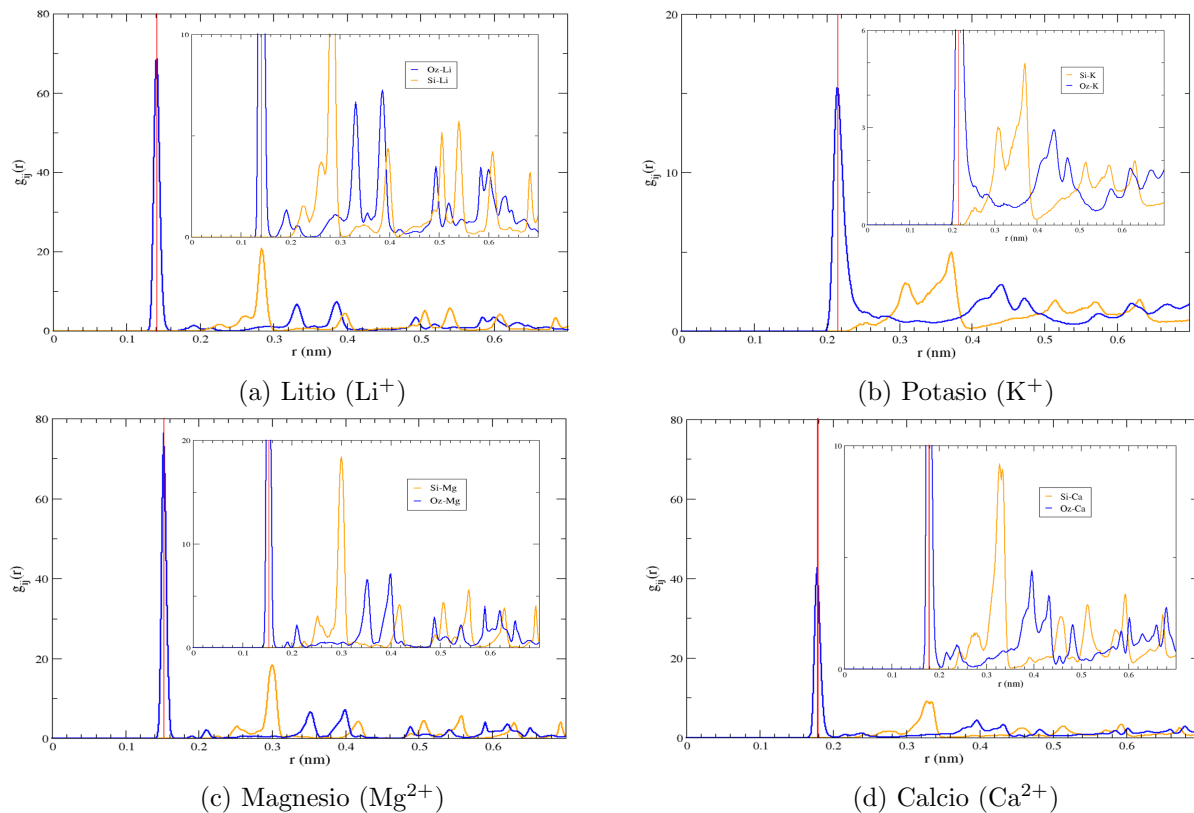


Figura 6: Función de distribución radial para la zeolita con los diferentes iones

La función obtenida, $g_{ij}(r)$ es la probabilidad de encontrar un átomo A a una distancia r de un átomo B. El cálculo de átomos presentes en circunferencia se determina mediante,

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle \rho_j(r) \rangle}{\langle \rho_j \rangle_{local}} \quad (3)$$

donde $\langle \rho_j(r) \rangle$ es la densidad de la partícula B a una distancia r alrededor de las partículas A y $\langle \rho_j \rangle_{local}$ se define como la densidad promedio de partículas j de todas las esferas que se encuentran alrededor de las partículas i. Ésta función se determinó para el átomo de oxígeno y silicio con cada uno de los iones (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}), como se puede observar en la figura 6, para todos los casos la curva de mayor altura a menor radio lo presenta el átomo de oxígeno, lo cual indica que iones se aproximan a los átomos de oxígeno de la base tetraédrica de la molécula que conforma a la zeolita. Esto se debe a que la unidad monomérica de una zeolita presenta carga negativa debido a la presencia de 4 átomos de oxígeno enlazados al átomo de silicio. Las distancias calculadas entre los diferentes cationes y los átomos de silicio y oxígeno que conforman la zeolita se resumen en la siguiente tabla,

Cuadro 2: Distancias atómicas calculadas mediante la función de distribución radial.

Datos Obtenidos			Datos Reportados[30, 22]		
Catión	Catión-Oz (nm.)	Catión-Si (nm)	Catión	Catión-Oz (nm.)	Catión-Si (nm)
Li^+	0.1442	0.2872	Li^+	0.2048	0.3019
K^+	0.2161	0.3711	K^+	0.2750	0.3590
Mg^{2+}	0.1519	0.3023	Mg^{2+}	0.2529	0.3449
Ca^{2+}	0.1830	0.3407	Ca^{2+}	0.2529	0.3449

De acuerdo con la literatura, los iones presentes en una zeolita pueden modificar su patrón de adsorción de acuerdo con la composición de la zeolita y la densidad de carga que presenten los iones [45, 46] por ello es importante determinar las distancias y que los valores se encuentren cercanos con las reportadas en el acta cristalográfica, los valores obtenidos muestran un porcentaje de error alto para la interacción catión-Oz, la diferencia de valores puede deberse a los . La distribución de los iones se determinó mediante un la densidad, figura 7 para cada uno de los iones, el perfil se determina calculando la densidad local a lo largo de la longitud de la caja de simulación en la dirección z , se divide al sistema en intervalos de tamaño Δz en la dirección perpendicular a la superficie, la zeolita. Si la especie para la cual nos interesa calcular el perfil de densidad es a , una vez dividido el sistema, se cuenta el número de átomos de a que se encuentran en cada sección de corte y este número se divide entre el volumen de la rebanada.

$$\rho_a(z) = \frac{\sum_{i=1}^N m_i(z)}{N L_x L_y \Delta z} \quad (4)$$

La ecuación anterior representa el cálculo del perfil de densidad másica en la dirección z , donde $m_i(z)$ representa la masa de las partículas presentes en cada rebanada del sistema, N es el número total de configuraciones, L_x y L_y son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones x y y respectivamente. En la figura 7 se muestra el perfil de densidad para cada uno de los iones en la zeolita. El área delimitada por las líneas verdes representa el área ocupada por la zeolita, en todos los casos se observan que la mayoría de los iones se concentran en los bordes de la superficie. En ese sentido podemos notar que en los siguientes sistemas de estudio el tamaño del ion puede influir más que la carga en el número de moléculas de CO_2 adsorbidas.

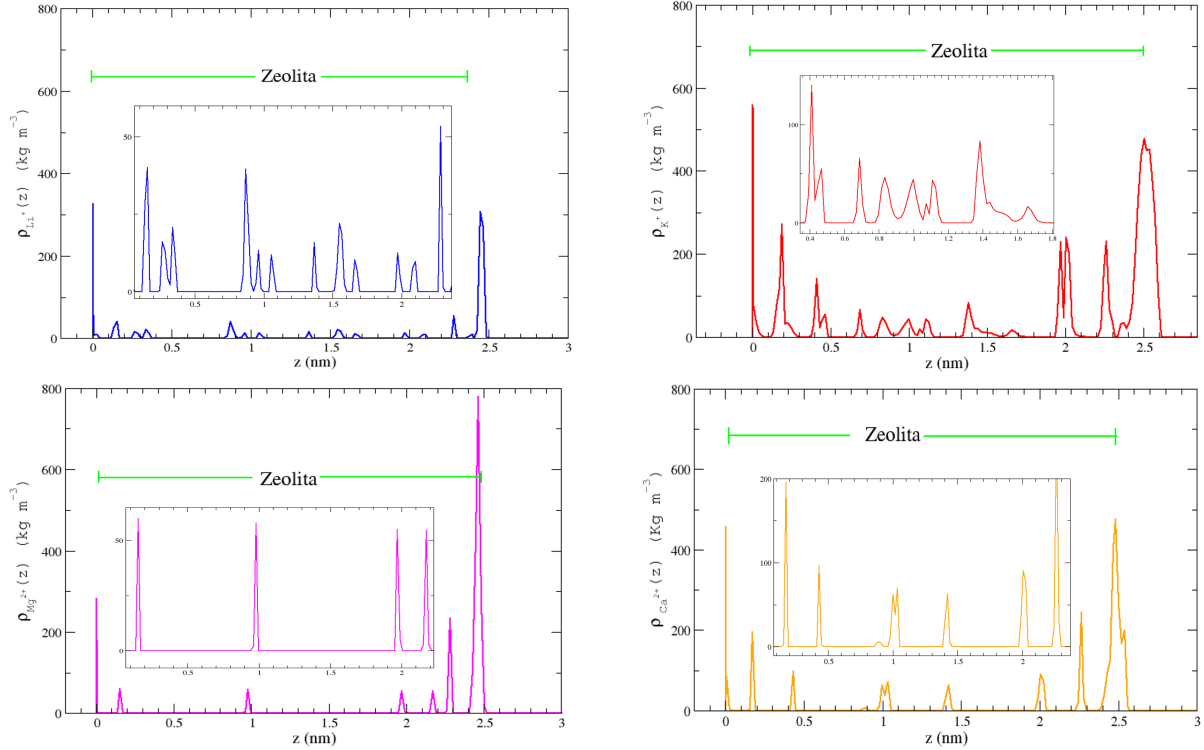


Figura 7: Perfil de la densidad másica para los diferentes iones en la zeolita

Dentro de los iones propuestos, el litio es el que posee el menor radio iónico mientras que el de mayor tamaño es el potasio, de acuerdo con la tendencia se espera que la cantidad de moléculas de CO_2 adsorbidas decrete de acuerdo con la siguiente serie $\text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$.

3.1. Adsorción de CO_2 en la zeolita

Se calculó el perfil de densidad másica para el centro de masa de la molécula de CO_2 , si en la gráfica se observa una curva con uno o más máximos en el área ocupada por la zeolita podríamos asegurar que las moléculas de CO_2 se concentran en un área específica de la caja de simulación y que hay adsorción. Cuando hay un máximo es adsorción en monocapa, mientras que si hay dos o más máximos consecutivos es adsorción en multicapa. En las gráficas de perfil de densidad de todos los sistemas se observó el mismo patrón, a continuación se muestra el perfil de densidad obtenido para la zeolita con iones de litio a diferentes números de moléculas de CO_2 para mostrar el patrón de curvas que presenta este tipo de sistema, figura 8, el área ocupada por la zeolita se encuentra delimitada por las líneas naranjas.

Como se puede observar en el perfil obtenido, hay dos máximos en la curva uno en $r = 1\text{nm}$ y otro en $r = 2.5\text{nm}$, éstos valores corresponden a el borde superior e inferior de la zeolita, aunque no son las únicas áreas de adsorción si son las que contienen la mayor cantidad de moléculas de CO_2 . El número de moléculas de CO_2 adsorbidas se obtiene a partir del cálculo del área bajo la curva de la curva de mayor altura, y en este caso hay formación de monocapas de adsorción en ambos bordes de la superficie.

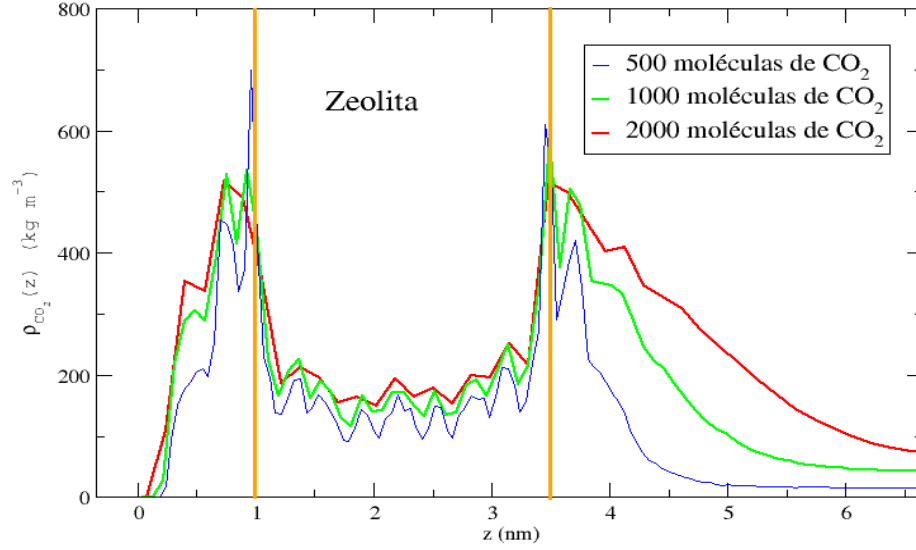


Figura 8: Perfil de densidad obtenido para la zeolita con iones de Li^+ a diferentes números de moléculas de CO_2

Por ejemplo, para el sistema de 500 moléculas de CO_2 se obtiene un valor de $618.653 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \text{nm}$, cuyas unidades son obtenidas de la gráfica del perfil de densidad másica (ρ vs. z), de modo que el número de moléculas de CO_2 se obtiene de la siguiente manera,

$$N_{\text{CO}_2} = (618,653 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \text{nm}) (\frac{1 \times 10^{-9} \text{m}}{1 \text{nm}}) (7,42 \times 10^{-9} \text{m}) (4,95 \times 10^{-9} \text{m}) (\frac{1000 \text{g}}{1 \text{Kg}}) (\frac{1 \text{mol CO}_2}{44 \text{g CO}_2}) (\frac{6,022 \times 10^{23} \text{moléculas de CO}_2}{1 \text{mol de CO}_2}) \quad (5)$$

$$N_{\text{CO}_2} = 310,87 \text{ moléculas de CO}_2 \approx 311 \text{ moléculas de CO}_2$$

El cálculo se realizó para cada una de las cantidades de CO_2 , una vez obtenidos éstos valores se obtuvo el porcentaje de moléculas adsorbidas,

$$\%N_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}(100)}{\text{Número de moléculas de CO}_2 \text{ iniciales}} \quad (6)$$

En la figura 9 se resumen los porcentajes de moléculas de CO_2 adsorbidas para cada ion. Se observa que en todos los casos el ion litio es el que presenta el mayor porcentaje de moléculas adsorbidas en comparación con el resto de los iones, mientras que el potasio es el que presenta el menor porcentaje de adsorción para todos los casos. Al comparar éstos iones se observa que el radio iónico si afecta en el porcentaje de adsorción, es decir, a mayor tamaño, menor porcentaje de adsorción. Al considerar todos los iones podemos observar que una tendencia $\text{Li}^+ (\approx 60 \text{ picómetros}) > \text{Mg}^{2+} (\approx 82 \text{ pm}) > \text{Ca}^{2+} (\approx 118 \text{ pm}) > \text{K}^+ (\approx 133 \text{ pm})$ [47].

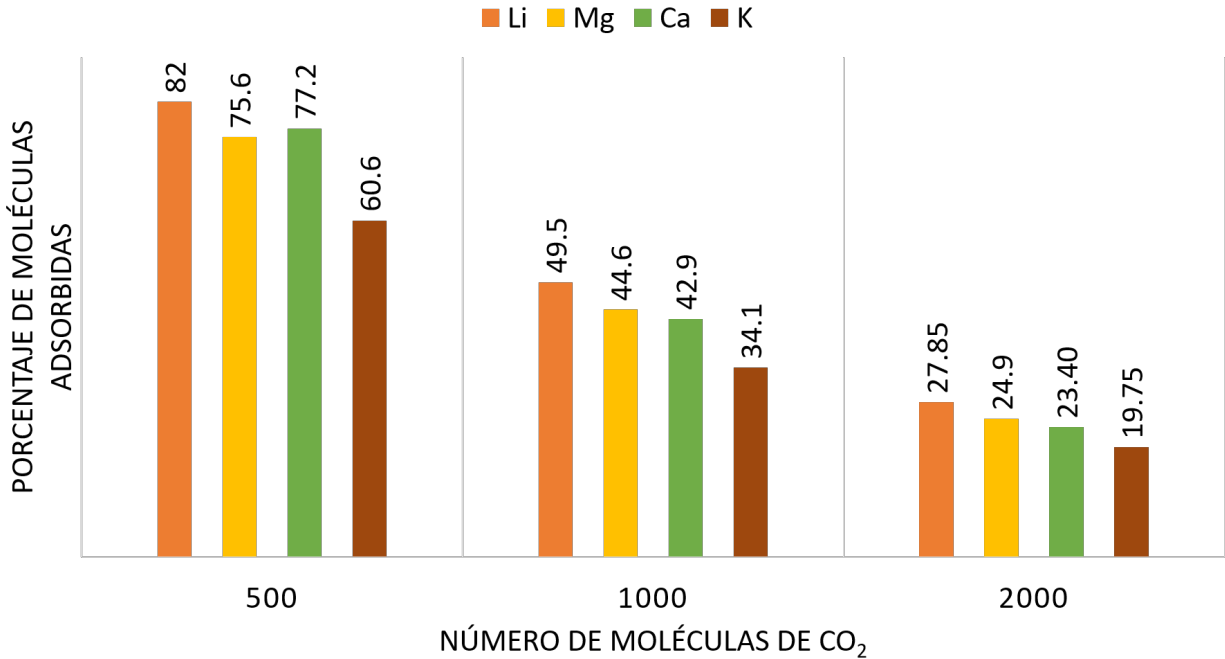


Figura 9: Número de moléculas de CO₂ adsorbidas en zeolita en presencia de diferentes iones

Al considerar la carga de los iones, se observa que el litio presenta un mayor porcentaje de adsorción en comparación con el magnesio, lo cual indica que a mayor carga no hay incremento en el porcentaje de adsorción de CO₂. Después se determinó la función de distribución radial, hay que aclarar que el sistema es isotrópico no homogéneo, por lo que la función de distribución radial no tendrá valor de 1, sino de 2. A pesar de ello se calculó porque permite determinar qué átomo de la molécula de CO₂ se encuentra más cerca de la zeolita (figura 10).

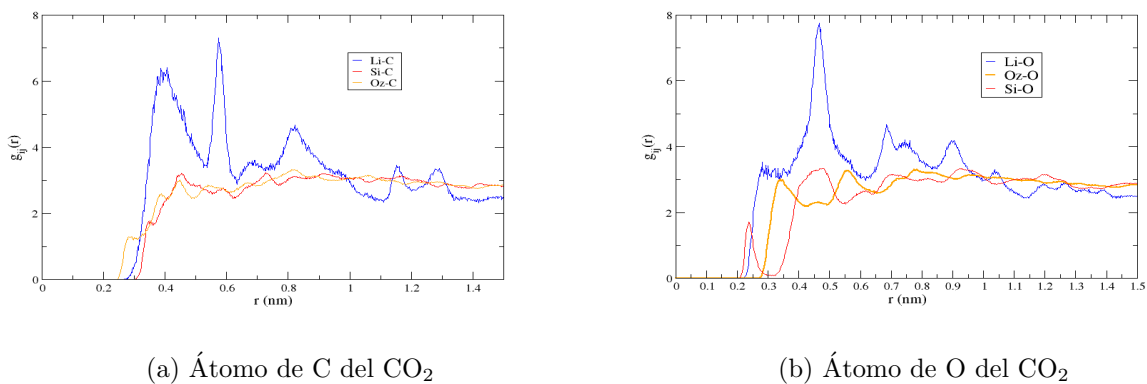


Figura 10: Función de distribución radial para cada átomo que compone a la molécula de dióxido de carbono (CO₂).

De las gráficas se puede concluir que el átomo de la molécula de CO₂ que se encuentra más cerca de la zeolita es el carbono, debido a que presenta un máximo a menor radio, en comparación con el átomo de oxígeno. Por otra parte también se observa que la interacción C-ion es la de mayor

probabilidad, por lo que se puede concluir que los iones en la zeolita influyen en el número de moléculas de CO_2 .

Además la probabilidad de la interacción Si-O es menor porque el átomo de silicio se encuentra más impedido por los oxígenos del tetraedro. Es probable que para que la interacción C-ion se favorezca la molécula de CO_2 modifique su ángulo de 180° para formar un dipolo parcialmente negativo en el átomo de carbono, sin embargo, determinar la función radial no es suficiente para afirmar ésto.

3.2. Adsorción de SDS en la zeolita

Se determinaron los perfiles de densidad másica de la molécula de SDS para los diferentes iones, al igual que en el caso anterior, el número de moléculas de SDS adsorbidas se verá afectado por la carga o el tamaño del ion.

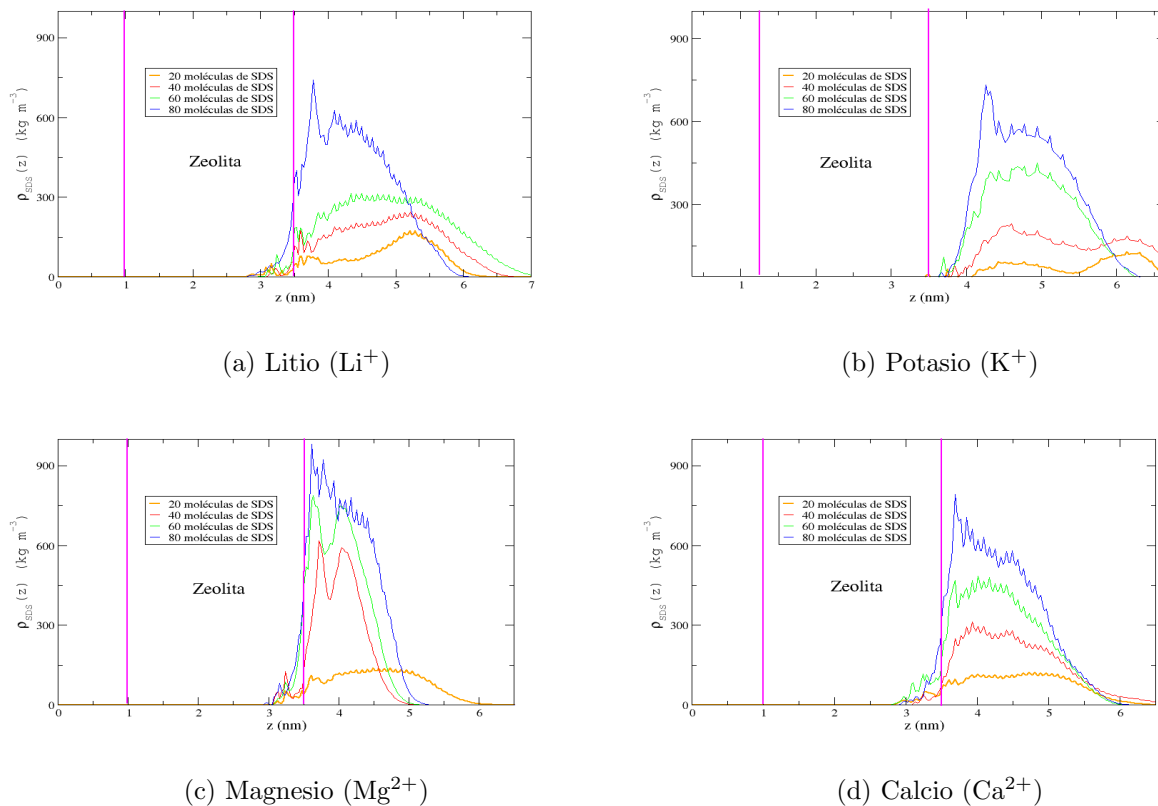


Figura 11: Perfil de densidad másica para las diferentes cantidades de moléculas de SDS en las zeolitas a diferentes iones

En la figura 11 se observa cada uno de los perfiles de densidad obtenidos para los diferentes iones, el área ocupada por la zeolita se encuentra delimitada por dos rectas color rosa.

En éste caso también ocurre una adsorción en monocapa, porque en las cuatro gráficas podemos observar un punto máximo en la curva a $\approx 3,5\text{nm}$ para los sistemas con 80 moléculas de SDS, mientras que para los sistemas de 20 moléculas de SDS no hay un punto máximo definido, la curva es muy ancha, lo cual indica que hay moléculas de SDS distribuidas en el agua y muy pocas cerca de la zeolita. Conforme se incrementa el número de moléculas de SDS en algunos casos como para el magnesio la curva reduce su ancho e incrementa su altura, mientras que para otros como el potasio

sólo incrementa la altura de la curva. Para calcular el número de moléculas de SDS adsorbidas se integró el área bajo la curva, una vez obtenidos los valores se les dio el siguiente tratamiento,

$$N_{SDS} = (120,362 \frac{kg}{m^3} nm) (\frac{1 \times 10^{-9} m}{1 nm}) (7,42 \times 10^{-9} m) (4,95 \times 10^{-9} m) (\frac{1000g}{1Kg}) (\frac{1mol SDS}{265,4g SDS}) (\frac{6,022 \times 10^{23} moléculas de SDS}{1mol de SDS}) \quad (7)$$

$$N_{SDS} = 10,03 \text{ moléculas de SDS} \approx 10 \text{ moléculas de SDS}$$

El cálculo se realizó para cada una número de moléculas de SDS y los diferentes iones, una vez obtenidos éstos valores se obtuvo el porcentaje de moléculas adsorbidas,

$$\%N_{SDS} = \frac{N_{SDS}(100)}{\text{Número de moléculas de SDS iniciales}} \quad (8)$$

Los porcentajes calculados se resumen en la siguiente figura,

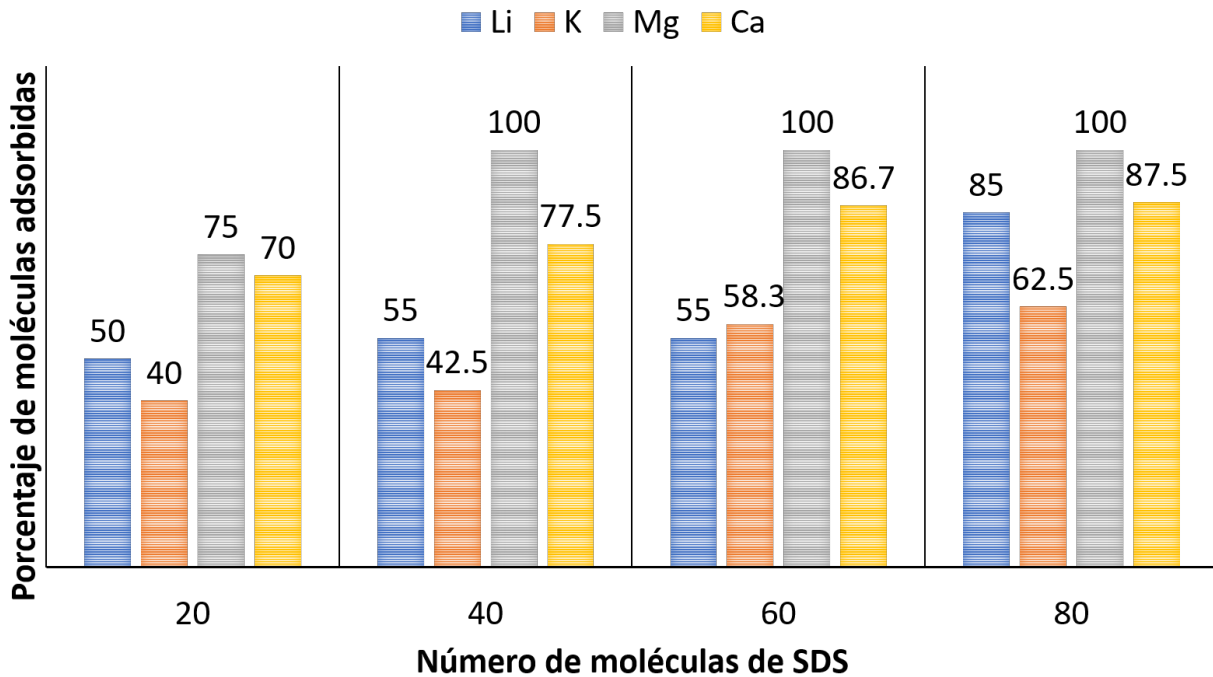
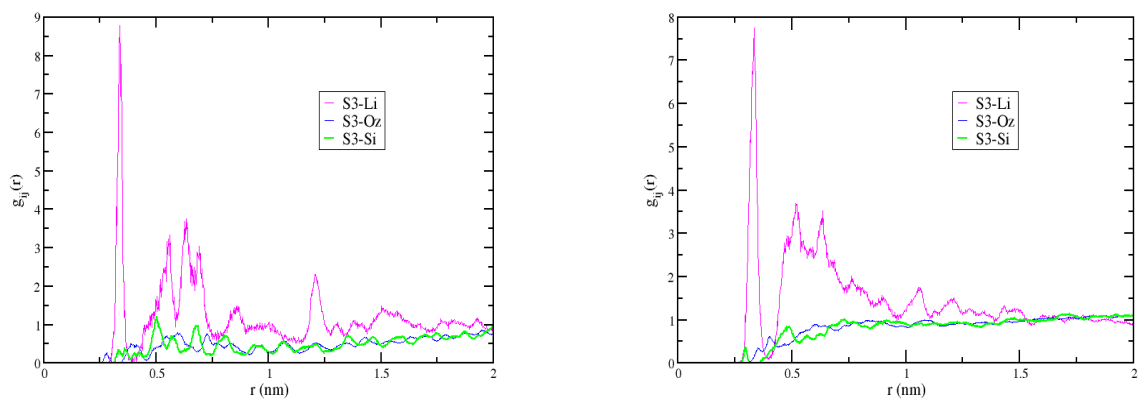


Figura 12: Moléculas de SDS adsorbidas en la zeolita

En la gráfica de barras (figura 12) se observa que para los sistemas de 20, 40, 60 y 80 moléculas de SDS el porcentaje de adsorción es muy bajo para los iones monovalentes, mientras que para los iones divalentes los porcentajes de adsorción incrementan. La tendencia que se observa en éste caso es $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+} > K^{+}$.

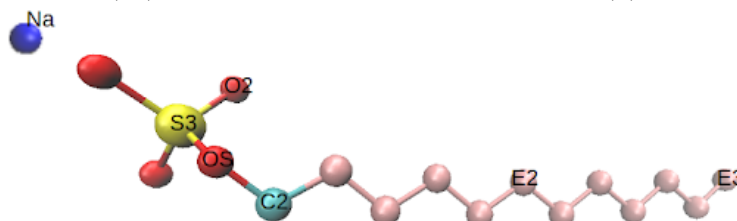
En éste caso observamos que la carga del ion si fue un factor determinante en el porcentaje de adsorción, no sólo el tamaño del ion como en la adsorción del CO_2 . Para los iones divalentes ($2+$) es donde se observó que hubo más adsorción, pero el ion magnesio, el cual presenta menor radio iónico que el calcio fue el que adsorbió mas; mientras que para los iones monovalentes el porcentaje

de adsorción fue menor para el potasio que para el litio, considerando que el potasio tiene mayor radio iónico que el litio observamos una tendencia. Esto ocurre debido a que al haber una mayor densidad de carga el grupo sulfato siente una mayor fuerza de atracción y el ion al poseer un menor tamaño favorece que exista una mayor área disponible para la molécula de SDS. Se puede concluir que a mayor densidad de carga y menor radio iónico el porcentaje de moléculas de SDS adsorbidas incrementará.

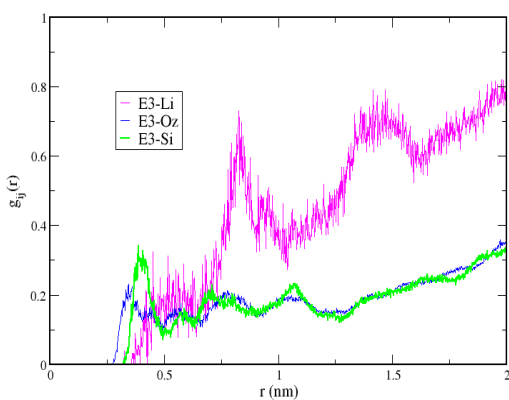


(a) 20 SDS (S3)

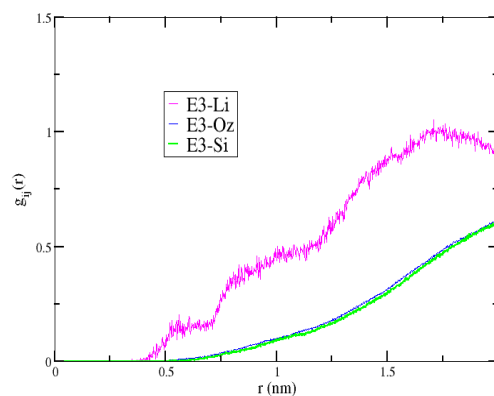
(b) 80 SDS (S3)



(c) Representación de grupos en la molécula de SDS



(d) 20 SDS (E3)



(e) 80 SDS (E3)

Figura 13: Función de distribución radial para los grupos S3 y E3 de la molécula de SDS en la zeolita con Li^+

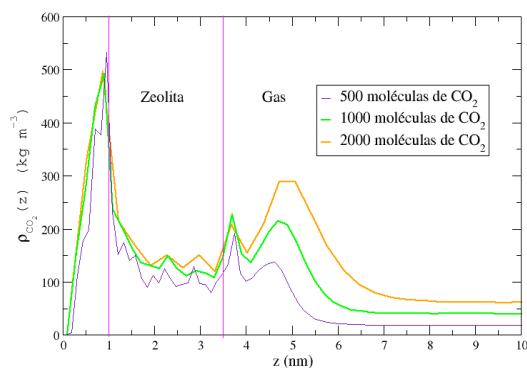
Por otro lado se determinó la función de distribución radial con respecto al grupo sulfato y el grupo CH_3 de la molécula de SDS, para tener una noción de la orientación de la molécula en la superficie.

En la figura 13 se observan las funciones de distribución radial para la zeolita con iones de litio con 20 y 80 moléculas de SDS para observar si había cambios en la orientación de acuerdo con el número de moléculas de SDS presentes en el sistema. La etiqueta S3 hace referencia al grupo sulfato de la molécula de SDS, el cual es el grupo cabeza y es el que se desea que interaccione con la superficie y la etiqueta E3 hace referencia al grupo CH_3 , el cual es el último grupo de la cadena hidrocarbonada que presenta la molécula (figura 13c); se desea que éste grupo se encuentre fuera de la zeolita, pues de acuerdo con la literatura los grupos CH_2 y CH_3 de la molécula son los que favorecen la adsorción del CO_2 ; la figura indica que la principal interacción a una distancia de aproximadamente 0.3 nm es S3-Li para 20 y 80 moléculas de SDS. Los átomos de silicio y oxígeno que conforman a la zeolita no interactúan con la molécula de SDS, lo cual indica que la molécula presenta la orientación deseada, aunque para el grupo CH_3 en presencia de 20 moléculas de SDS se observa que la principal interacción es E3-Oz, sin embargo, éste pico puede deberse a las moléculas de SDS que no se adsorben en la superficie y forman micelas cerca de la misma, es por ello que su probabilidad es menor.

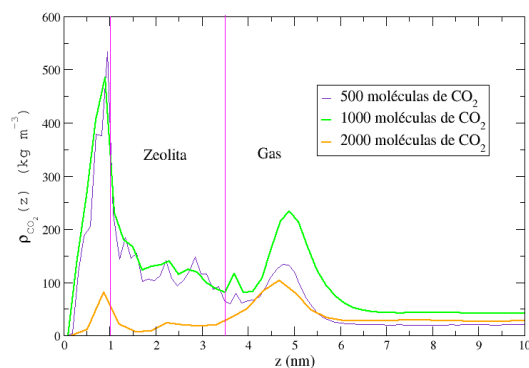
Para el caso del grupo E3 con 80 moléculas de SDS se observa que no hay interacción con ninguno de los átomos que conforman a la zeolita, esto concuerda con los análisis realizados anteriormente y es otra prueba de que la cabeza del surfactante interactúa con la superficie por medio de los iones presentes en la misma.

3.3. Adsorción de CO_2 en la zeolita modificada

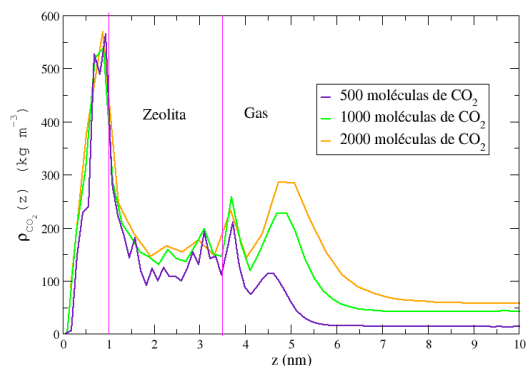
En la última parte de los resultados se pretende determinar si la cantidad de dióxido de carbono adsorbido en la superficie incrementa con respecto a la primera parte de la simulación y determinar los factores que afectan o favorecen al proceso. Como se observó en la sección anterior, la adsorción de SDS no fue favorable para todas las cantidades de moléculas y todos los iones, por ello sólo se construyeron los sistemas de 60 y 80 moléculas de SDS, los cuales fueron los que mostraron mayor adsorción de SDS. Se determinó el perfil de densidad para cada uno de los sistemas, en la figura 14 se muestran un ejemplo de los perfiles obtenidos, se seleccionó el de un ión monovalente y el de uno divalente para hacer una comparación de la adsorción entre las cargas, así mismo, ambos poseen el menor radio iónico de los propuestos. En ambos casos se observa que el mayor grado de adsorción se presenta en el borde inferior de la superficie, es decir, el área que se encuentra libre de surfactante, por otro lado, la cara que presenta el surfactante presenta un mayor grado de adsorción cuando hay 60 moléculas de SDS que cuando hay 80, debido al gran tamaño de la molécula, el incrementar el número de moléculas de SDS satura la interfaz de la zeolita disminuyendo los sitios disponibles de interacción en la zeolita. Al comparar el borde inferior y el borde superior de la zeolita se puede concluir que las interacciones de la molécula de CO_2 son más fuertes con los iones en la zeolita que con las cadenas hidrocarbonadas del SDS, es por ello que se observa un mayor grado de adsorción en el área libre de SDS. También podemos observar que el número de moléculas adsorbidas incrementa con la carga del ion presente. Para la curva de Li^+ con 2000 moléculas de CO_2 se observa el menor grado de adsorción, mientras que para el sistema de Mg^{+2} con 2000 moléculas de CO_2 se observa que hay un leve incremento de las moléculas adsorbidas en comparación con los sistemas de 500 y 1000 moléculas. Por lo tanto, además del número de moléculas de SDS presentes en la zeolita también afecta la carga del ion. Posteriormente se realizó la integración del área bajo la curva con el fin de conocer el número de moléculas de CO_2 adsorbidas para cada sistema y determinar si el tamaño del ion afectaba el porcentaje de adsorción.



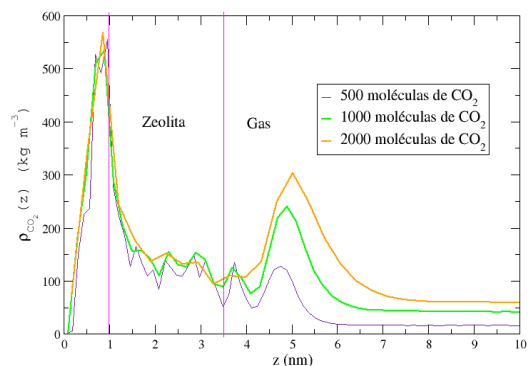
(a) Li^+ con 60 SDS



(b) Li^+ con 80 SDS



(c) Mg^{2+} con 60 SDS



(d) Mg^{2+} con 80 SDS

Figura 14: Perfil de densidad másica para el CO_2 en una zeolita con Li^+ y Mg^{2+} en presencia de 60 y 80 moléculas de SDS

En las figuras 15 y 16 se resumen el porcentaje de moléculas de CO_2 obtenidas para cada caso. Para los sistemas de 500 moléculas de CO_2 y 60 moléculas de SDS no se aprecia una diferencia significativa en el porcentaje de moléculas adsorbidas, todos los sistemas se encuentran alrededor de 250 moléculas, aunque en todos los casos se logró adsorber mas de la mitad de las moléculas presentes, pero al comparar los sistemas con 1000 y 2000 moléculas de CO_2 con 60 moléculas de SDS se observa que para ambos casos las cargas de los iones divalentes presentan un mayor número de moléculas de CO_2 adsorbidas en su superficie en comparación con los iones monovalentes, sin embargo, al comparar los radios iónicos se observa que los iones que poseen mayor tamaño presentan menos moléculas adsorbidas en comparación con los iones pequeños. Los iones que presentan más moléculas adsorbidas son calcio, magnesio y litio; el potasio es el catión de mayor tamaño y es el que posee menor número de moléculas adsorbidas, sin embargo para el sistema de 500 moléculas de CO_2 se observa que es el ion que presenta mayor adsorción, lo cual indica que debido a su gran tamaño le es más facil atraer más moléculas de CO_2 pero se satura con facilidad.

Por último se determinó la función de distribución radial para determinar los principales átomos con los que interacciona la molécula de CO_2 . En la figura 17 (consultar la figura 13c para las abreviaciones) se muestra la función de distribución radial obtenida para la molécula de CO_2 en

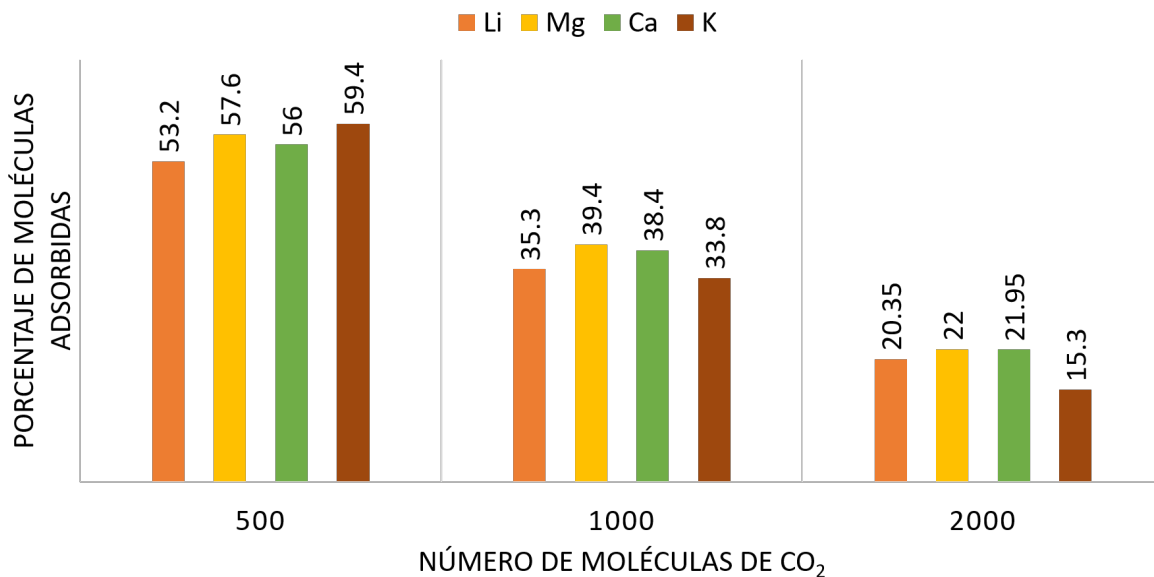


Figura 15: Moléculas de CO₂ adsorbidas en la zeolita con 60 moléculas de SDS para los diferentes iones.

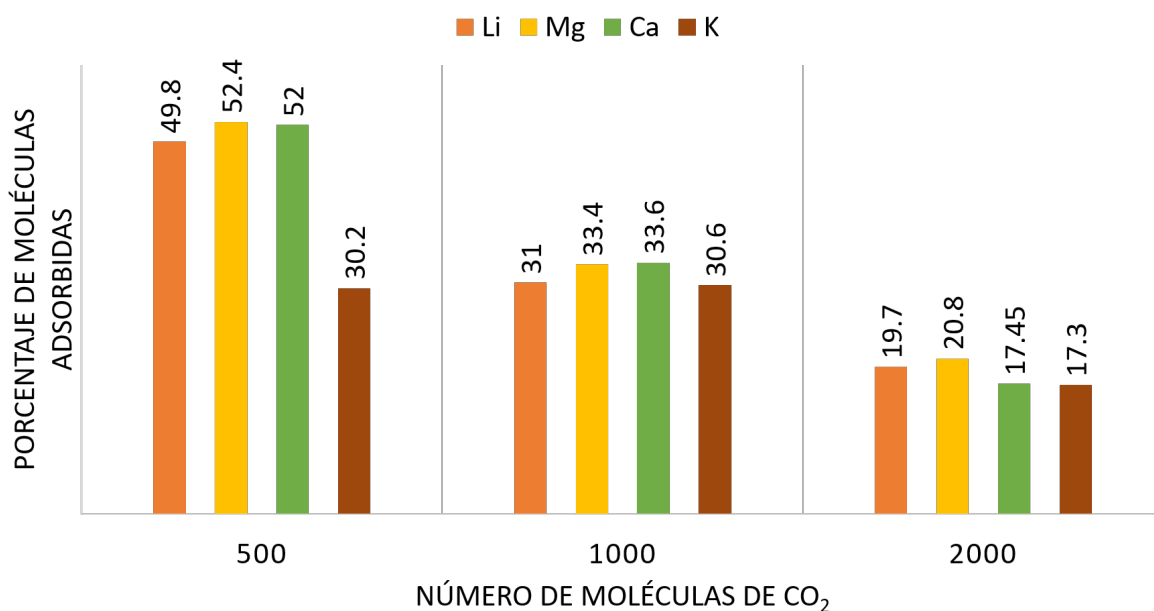
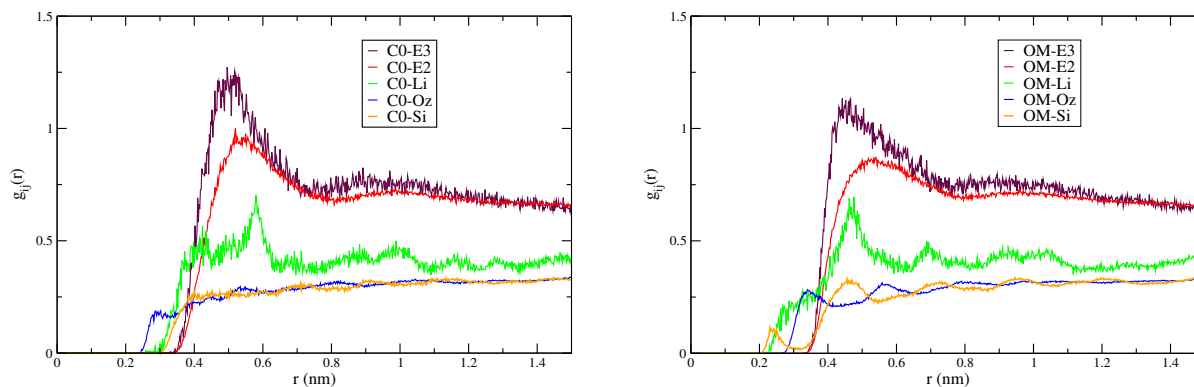


Figura 16: Moléculas de CO₂ adsorbidas en la zeolita con 80 SDS para los diferentes iones.

presencia de iones litio y 80 moléculas de SDS. En las gráficas obtenidas se observa que la interacción con mayor probabilidad es la C0-E3 y OM-E3, aunque en los perfiles de densidad se apreciaba otra cosa con la función de distribución radial observamos que el grupo CH₃ de la molécula de SDS es primordial, seguido del grupo CH₂ dentro de la adsorción del mismo y que presenta mayor interacción con éstos grupos que con los átomos que componen a la zeolita.



(a) Átomo de C del CO_2 con la zeolita modificada (b) Átomo de O del CO_2 con la zeolita modificada

Figura 17: Función de distribución radial para la molécula de CO_2 . Las etiquetas E2 hacen referencia a los grupos CH_2 del SDS, E3 para el grupo CH_3 del SDS, OM para el oxígeno de la molécula de CO_2 , C0 para el carbono de la molécula de CO_2 y Oz para el átomo de oxígeno de la zeolita.

3.4. Conclusión

La modificación de una zeolita mediante la presencia de un surfactante de tipo aniónico (SDS) no resultó ser un material que favorezca el incremento en la retención de moléculas de CO_2 , para ninguno de los iones propuestos en presencia del surfactante en comparación con la zeolita sin surfactante, sin embargo, los valores obtenidos de moléculas adsorbidas se encuentran muy cercanos entre la zeolita sin modificar y la modificada. Ésto da pie al posible uso de las zeolitas que se generan como desecho durante un ciclo de lavado, puesto que se incorporan en las formulaciones de detergentes para la remoción de iones de calcio y magnesio, de éste modo se genera un residuo como el propuesto en el proyecto; una zeolita impregnada de SDS, iones calcio y iones magnesio. Dentro del estudio la zeolita modificada que presentaba iones de calcio o de magnesio es la que presentó el mayor número de moléculas adsorbidas, no se obtuvo lo esperado, pues el magnesio presentó un mayor porcentaje de adsorción y no el calcio. Éste proyecto no define completamente el uso que se espera, pues es necesario realizar más estudios con una composición diferente en la zeolita, no sólo una tipo silíceo, sino un aluminosilicato.

Referencias

- [1] J. Davison. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO_2 . *Energy*, 32(7):1163 – 1176, 2007.
- [2] A. E. O. Lima, V. A. M. Gomes, and S. M. P. Lucena. Theoretical study of $\text{CO}_2:\text{N}_2$ adsorption in faujosite impregnated with monoethanolamine. *Braz. J. Chem. Eng.*, 32:663 – 669, 09 2015.
- [3] A. Woodward. Climate change: Disruption, risk and opportunity. *Global Transitions*, 1:44 – 49, 2019.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Synthesis Report: Summary for Policy-makers*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 2014.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Intergovernmental panel on climate change, 2018. global warming of 1.5 °C. http://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_spm_final.pdf.

- [6] S. Tong and K. Ebi. Preventing and mitigating health risks of climate change. *Environmental Research*, 174:9 – 13, 2019.
- [7] C. Butler and D. Harley. Primary, secondary and tertiary effects of eco-climatic change: The medical response. *Postgraduate Medical Journal*, 86:230–4, 04 2010.
- [8] Naciones Unidas 1998. Protocolo de kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>.
- [9] Jean-Marc G. Amann and C. Bouallou. CO₂ capture from power stations running with natural gas (NGCC) and pulverized coal (PC): Assessment of a new chemical solvent based on aqueous solutions of N-methyldiethanolamine + triethylene tetramine. *Energy Procedia*, 1(1):909 – 916, 2009.
- [10] G. A. Orozco, V. Lachet, and A. D. Mackie. A molecular simulation study of aqueous solutions of amines and alkanolamines: mixture properties and structural analysis. *Molecular Simulation*, 40(1-3):123–133, 2014.
- [11] A. Schäffer, K. Brechtel, and G. Scheffknecht. Comparative study on differently concentrated aqueous solutions of MEA and TETA for CO₂ capture from flue gases. *Fuel*, 101:148 – 153, 2012.
- [12] W. Zhang, L. Ye, and J. Jiang. CO₂ capture with complex absorbent of ionic liquid, surfactant and water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1):227 – 232, 2015.
- [13] J. Zhang, B. Han, Y. Zhao, J. Li, M. Hou, and G. Yang. CO₂ capture by hydrocarbon surfactant liquids. *Chem. Commun.*, 47:1033–1035, 2011.
- [14] T. O. Nelson, A. Kataria, P. Mobley, M. Soukri, and J. Tanthana. RTI’s solid sorbent-based CO₂ capture process: Technical and economic lessons learned for application in coal-fired, NGCC, and cement plants. *Energy Procedia*, 114:2506 – 2524, 2017.
- [15] Y. Lara and L. M. Romeo. Amine-impregnated alumina solid sorbents for CO₂ capture. lessons learned. *Energy Procedia*, 114:2372 – 2379, 2017.
- [16] E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, Ş. Sariođlan, N. Karademir, and E. Alper. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, 3(1):37 – 50, 2017.
- [17] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, and P. A. Webley. CO₂ capture by adsorption: Materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1):11 – 18, 2007.
- [18] G. D. Gatta and P. Lotti. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019.
- [19] G. Aguilar-Armenta, G. Hernandez-Ramirez, E. Flores-Loyola, A. Ugarte-Castaneda, N. Rutilo S. Gonzalez, C. Tabares-Munoz, A. Jimenez-Lopez, and E. Rodriguez-Castellon. Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite. *J. Phys. Chem. B*, 105(7):1313–1319, 2 2001.
- [20] P. Bosch and I. Schifter. La zeolita una piedra que hierve. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html.

- [21] M.-L. Zanota, N. Heymans, F. Gilles, B.-L. Su, and G. De Weireld. Thermodynamic study of LiNaKLSX zeolites with different Li exchange rate for N₂/O₂ separation process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143(2):302 – 310, 2011.
- [22] R. Kodasma, J. Feroso, and A. Sanna. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO₂ capture. *J. Chem. Eng.*, 358:1351 – 1362, 2019.
- [23] S. L. Y. Tang, R. L. Smith, and M. Poliakoff. Principles of green chemistry: Productively. *Green Chem.*, 7:761–762, 2005.
- [24] G. Maurin, P. L. Llewellyn, and R. G. Bell. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: Grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements. *J. Phys. Chem. B*, 109(33):16084–16091, 2005.
- [25] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, New York, United States, 1991.
- [26] M. J. Abraham, B. Hess, D. van der Spoel, E. Lindahl, and the GROMACS development team. Gromacs user manual version 4.0. www.gromacs.org, 2005.
- [27] L. Füst-Molnár and P. Pulay. Gaussian-based first-principles calculations on large systems using the fourier transform coulomb method. *J. of Mol. Structure: THEOCHEM*, 666-667:25 – 30, 2003.
- [28] Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de la Zeolita(IZA-SC). Database of zeolite structures. <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>.
- [29] J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, and G.J. Ray. Powder neutron diffraction and ²⁹Si MAS NMR studies of Siliceous Zeolite-Y. *Journal of Solid State Chemistry*, 106(1):66 – 72, 1993.
- [30] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins. FAU - Na-Y, siliceous. In *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, pages 174 – 175. Elsevier Science B.V., Amsterdam, fifth edition, 2007.
- [31] M. Portilla. Zeolitas. <https://www.slideshare.net/leugim89/zeolitas-28464310>.
- [32] K. Momma. Vesta-visualization for electronic and structural analysis. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>.
- [33] K. Watanabe, N. Austin, and M. R. Stapleton. Investigation of the air separation properties of zeolites types A, X and Y by Monte Carlo simulations. *Molecular Simulation*, 15(4):197–221, 1995.
- [34] Makrodimitris K., Papadopoulos G. K., and Theodorou D. N. Prediction of permeation properties of CO₂ and N₂ through silicalite via molecular simulations. *J. Phys. Chem. B*, 105(4):777–788, 2001.
- [35] S. Bouazizi and S. Nasr. Local order in aqueous lithium chloride solutions as studied by X-ray scattering and molecular dynamics simulations. *J. Mol. Structure*, 837(1):206 – 213, 2007.
- [36] P. Li, B. P. Roberts, D. K. Chakravorty, and K. M. Merz. Rational design of particle mesh Ewald compatible Lennard-Jones parameters for +2 metal cations in explicit solvent. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(6):2733–2748, 2013.

- [37] S. Goel and D. Agarwal. Carbon dioxide. In *Encyclopedia of Toxicology*, pages 675 – 677. Academic Press, Oxford, third edition, 2014.
- [38] Liliana Braga. Dióxido de carbono. <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/DioxiCar.htm>.
- [39] National Institute of Standards and Technology. Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [40] R. Fuentes-Azcatl and H. Domínguez. Prediction of experimental properties of CO₂: improving actual force fields. *Journal of Molecular Modeling*, 25(6):146, 2019.
- [41] H. M. Nguyen, C. M. Phan, and T. Sen. Degradation of sodium dodecyl sulfate by photoelectrochemical and electrochemical processes. *J. Chem. Eng.*, 287:633 – 639, 2016.
- [42] M. Chaplin. Water models. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html.
- [43] National Institute of Standards and Technology. Spc/e water reference calculations - 10Å cutoff. <https://www.nist.gov/mml/csd/chemical-informatics-research-group/spce-water-reference-calculations-10a-cutoff>.
- [44] Edgar Núñez-Rojas and Hector Domínguez. Computational studies on the behavior of sodium dodecyl sulfate (SDS) at TiO₂(rutile)/water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2):417 – 427, 2011.
- [45] Hamida Panezai, Minghui Fan, Jihong Sun, Shiyang Bai, and Xia Wu. Influence of Ca²⁺ or Na⁺ extraframework cations on the thermal dehydration and related kinetic performance of LSX zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99:1 – 10, 2016.
- [46] M. Fan, J. Sun, S. Bai, and H. Panezai. Size effects of extraframework monovalent cations on the thermal stability and nitrogen adsorption of LSX zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202:44 – 49, 2015.
- [47] Educaplus. Radio iónico de pauling. <http://www.educaplus.org/elementos-quimicos/propiedades/radio-ionico-pauling.html>.