



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudios de dinámica molecular de la adsorción del dióxido de carbono en una zeolita tipo Na-Y sílicea.

TESIS

Que para obtener el título de
QUÍMICA

P R E S E N T A

Minerva Valencia Ortega

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Héctor Domínguez Castro



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018.



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Carlos Mauricio Castro Acuña

VOCAL: **Profesor:** Gregoria Flores Rodríguez

SECRETARIO: **Profesor:** Héctor Domínguez Castro

1er. SUPLENTE: **Profesor:** José Luis López Cervantes

2° SUPLENTE: **Profesor:** María del Mar Estévez Fregoso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (UNAM).

ASESOR DEL TEMA:

Héctor Domínguez Castro

SUSTENTANTE (S):

Minerva Valencia Ortega

“Recuerda mirar a las estrellas y no tus pies. Intenta dar sentido a lo que ves y pregúntate por lo que hace al universo existir. Sé curioso. Aunque la vida puede parecer difícil, siempre hay algo que puedes hacer y tener éxito. Lo importante es que no te rindas.”

Stephen Hawking.

Índice General

Capítulo 1	10
1.1 Motivación	10
1.2 Hipótesis	10
1.3 Objetivos	10
1.4 Antecedentes	11
Capítulo 2	17
2.1 Surfactantes	17
2.2 Zeolitas	18
2.3 Fuerzas Intermoleculares e Intramoleculares	22
2.4 Absorción vs. Adsorción	25
Capítulo 3	27
3.1 Simulaciones por computadora	27
3.2 Dinámica Molecular	29
3.3 Algoritmos	30
3.3.1 Método de Verlet y Velocidades de Verlet	31
3.3.2 Salto de Rana	32
3.4 Condiciones Periódicas de Frontera	34
3.5 Convención de Mínima Imágen	35
3.6 Radio de Corte	36
3.7 Potenciales de Interacción	37
3.7.1 Potenciales de Enlace	37

3.7.2 Potencial de Ángulo de Valencia	38
3.7.3 Potencial de Ángulo de Torsión	39
3.7.4 Potenciales de Lennard-Jones	40
Capítulo 4	44
4.1 Método Computacional	44
4.1.1 Zeolita tipo Na-Y Silíceo	45
4.1.2 Dióxido de Carbono	46
4.1.3 Dodecil Sulfato de Sodio	47
4.2 Preparación del Sistema	50
Capítulo 5	55
5.1 Resultados	55
5.2 Adsorción de CO ₂ en zeolita	56
5.3 Adsorción de SDS en zeolita	65
5.4 Adsorción de CO ₂ en la zeolita modificada	72
Capítulo 6	79
Conclusiones	79
Trabajo a futuro	81
Referencias	83

Lista de Tablas

Tabla 1. Algunos métodos de captura de CO ₂	14
Tabla 2. Clasificación de las diferentes estructuras de silicatos	19
Tabla 3. Parámetros de Lennard-Jones y cargas para la zeolitas	45
Tabla 4. Parámetros de Lennard-Jones y cargas para la molécula de CO ₂	47
Tabla 5. Parámetros de potencial de enlace para la molécula de CO ₂	47
Tabla 6. Parámetros de potencial de ángulo para la molécula de CO ₂	47
Tabla 7. Parámetros de Lennard-Jones y cargas para la molécula de SDS	49
Tabla 8. Parámetros de potencial de enlace para la molécula de SDS	49
Tabla 9. Parámetros de potencial de ángulo para la molécula de SDS	49
Tabla 10. Parámetros de potencial de torsión para la molécula de SDS	50
Tabla 11. Parámetros de potencial de torsión para la ecuación de Ryckaert-Bellemans para la molécula de SDS.	50
Tabla 12. Dimensiones de la caja de simulación a diferentes concentraciones de CO ₂	51
Tabla 13. Coeficiente de difusión para el sodio a diferentes concentraciones de CO ₂	58
Tabla 14. Distancia entre átomos de silicio, oxígeno y sodio en nm	60
Tabla 15. Número de moléculas adsorbidas para CO ₂	63
Tabla 16. Coeficientes de difusión para Na (zeolita sin surfactante)	67
Tabla 17. Número de moléculas adsorbidas para SDS	69
Tabla 18. Número de moléculas adsorbidas para CO ₂ en la zeolita modificada.	74
Tabla 19. Coeficientes de difusión para Na (zeolita modificada)	75

Lista de Figuras

Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en CO ₂ equivalente	11
Figura 2. Emisiones de CO ₂ por sector industrial en CO ₂ equivalente	12
Figura 3. Gráfico de emisiones anuales de CO ₂ vs. población mundial anual	12
Figura 4. Representación gráfica de una molécula de surfactante.	17
Figura 5. Representación gráfica del ion ortosilicato	19
Figura 6. Representación de los huecos en una zeolita faujasita	22
Figura 7. Resumen de las principales fuerzas y su magnitud.	23
Figura 8. Representación gráfica de los fenómenos de adsorción y absorción	26
Figura 9. Simetría del algoritmo de Verlet.	32
Figura 10. Simetría del algoritmo Salto de rana.	33
Figura 11. Representación de las condiciones periódicas en una simulación.	34
Figura 12. Representación gráfica de la convención de mínima imagen	35
Figura 13. Representación del vector de enlace interatómico	38
Figura 14. Representación del ángulo de valencia entre tres átomos	38
Figura 15. Representación del ángulo diedro entre cuatro átomos	39
Figura 16. Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones	41
Figura 17. Representaciones de una zeolita tipo FAU Na-Y	46
Figura 18. Molécula de CO ₂	46
Figura 19. Molécula de SDS	48
Figura 20. Ejemplo de una disolución de SDS utilizada en la simulación	48
Figura 21. Simulación de adsorción de CO ₂ en la zeolita	51
Figura 22. Simulación de adsorción de SDS con la zeolita	53
Figura 23. Simulación de adsorción de CO ₂ con la zeolita modificada	54
Figura 24. Perfiles de densidad para los iones sodio	57

Figura 25. Función de distribución radial para ion sodio.	59
Figura 26. Configuraciones finales de adsorción de CO ₂ en zeolita	61
Figura 27. Perfiles de densidades para las configuraciones iniciales y finales de adsorción de CO ₂ en zeolita	62
Figura 28. Gráficas de la función de distribución radial para la molécula de CO ₂ con la zeolita	64
Figura 29. Configuraciones finales para los sistemas SDS-zeolita	66
Figura 30. Perfiles de densidad para las configuraciones iniciales y finales de adsorción de SDS en zeolita	68
Figura 31. Función de distribución radial para el átomo de azufre	70
Figura 32. Gráfico de potencial para las diferentes concentraciones de SDS	71
Figura 33. Configuraciones finales de adsorción de CO ₂ en zeolita modificada.	72
Figura 34. Perfil de densidad para las diferentes concentraciones de SDS y CO ₂ .	73
Figura 35. Gráfico de la función de distribución radial para el átomo de C de la molécula del CO ₂	76
Figura 36. Comparación de la recuperación de CO ₂ y el factor de separación	78

Capítulo 1

Motivación

Con el propósito de disminuir el impacto en el ambiente ocasionado por las actividades humanas que producen grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera, se han incrementado las investigaciones en el desarrollo de materiales que permitan retener un gran porcentaje de contaminantes y de bajo costo; en ese sentido el desarrollo de sólidos porosos son una buena alternativa para la adsorción de CO₂.

Hipótesis

La efectividad en la absorción de dióxido de carbono incrementará para la zeolita que presenta un surfactante de tipo aniónico en su superficie mientras que la zeolita que no presenta el surfactante adsorbido en la superficie presentará menor grado de adsorción.

Objetivos

- Estudiar el proceso de adsorción de dióxido de carbono en una zeolita bajo dos escenarios diferentes: una superficie sin modificar y una superficie modificada con un surfactante aniónico.
- Determinar el sitio de interacción entre el CO₂ y el surfactante.
- Determinar la eficiencia del modelo para la retención de moléculas de CO₂ y su posible aplicación en la problemática del cambio climático.

Antecedentes

Los combustibles fósiles son uno de los recursos energéticos más demandados, debido a su alta eficiencia. Sin embargo, las emisiones resultantes de la combustión

de éstos contienen altas concentraciones de contaminantes, a pesar de ello no todos causan el mismo impacto ambiental. Debido a la diferencia de estructura y densidad, cada uno de ellos presenta un comportamiento diferente en la atmósfera, en determinadas concentraciones algunos pueden retener con mayor facilidad la radiación solar que favorece el incremento en la temperatura, a este fenómeno se le denomina forzamiento radiativo.

Para determinar las concentraciones a las cuales resultaba perjudicial un gas se estableció una escala, el CO₂ equivalente, en esta se indica el forzamiento radiativo que provocaría un gas o una mezcla de gases. Se fijó como la unidad base el CO₂ porque es el que tiene mayor tiempo de vida en la atmósfera (5-200 años) [1].

De modo que el CO₂ es uno de los principales responsables del efecto invernadero. Como se observa en la figura 1, se encuentra en concentraciones superiores a las de otros gases (CH₄, N₂O, HFCs, SF₆, etc.) [2].

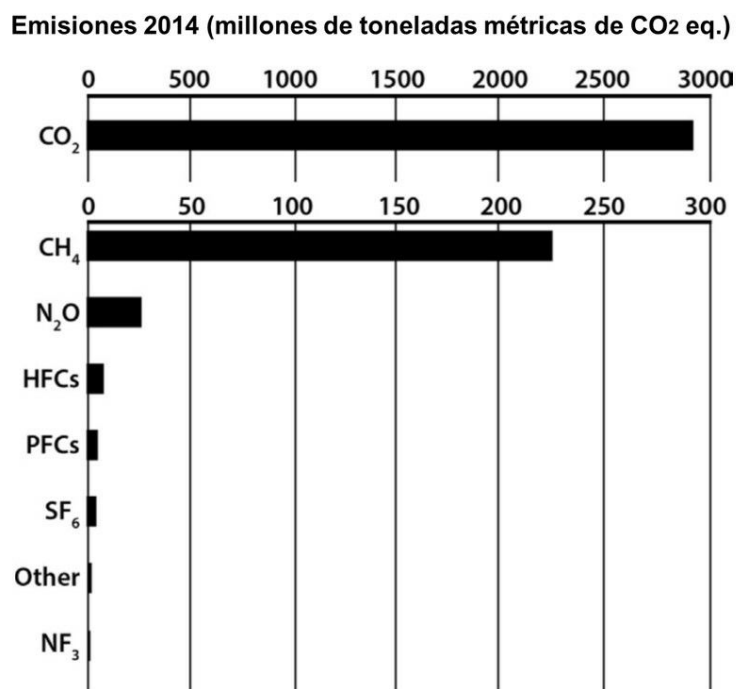


Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en CO₂ equivalente. Imagen tomada de referencia [3].

Realizar un estudio de las concentraciones de contaminantes en el aire no permite solucionar el problema ni revertir el efecto. Para ello es necesario conocer la procedencia de las emisiones. En la figura 2 se muestra la procedencia de

emisiones de CO₂ debido a diferentes sectores industriales, la gráfica muestra que la mayor cantidad de emisiones provienen del sector energético[4].

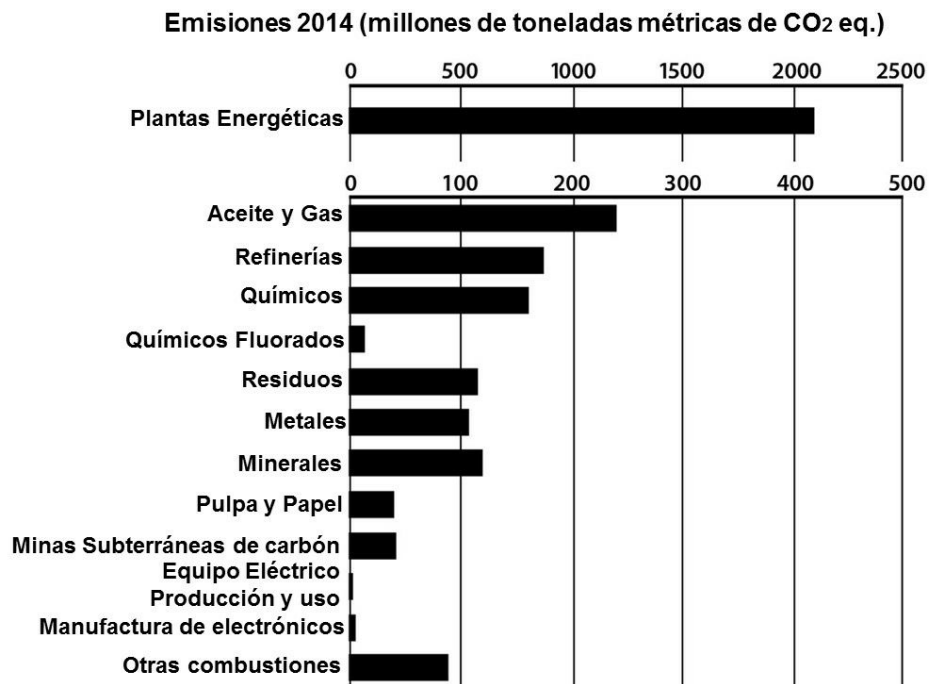


Figura 2. Emisiones de CO₂ por sector industrial en CO₂ equivalente. Imagen tomada de referencia [3].

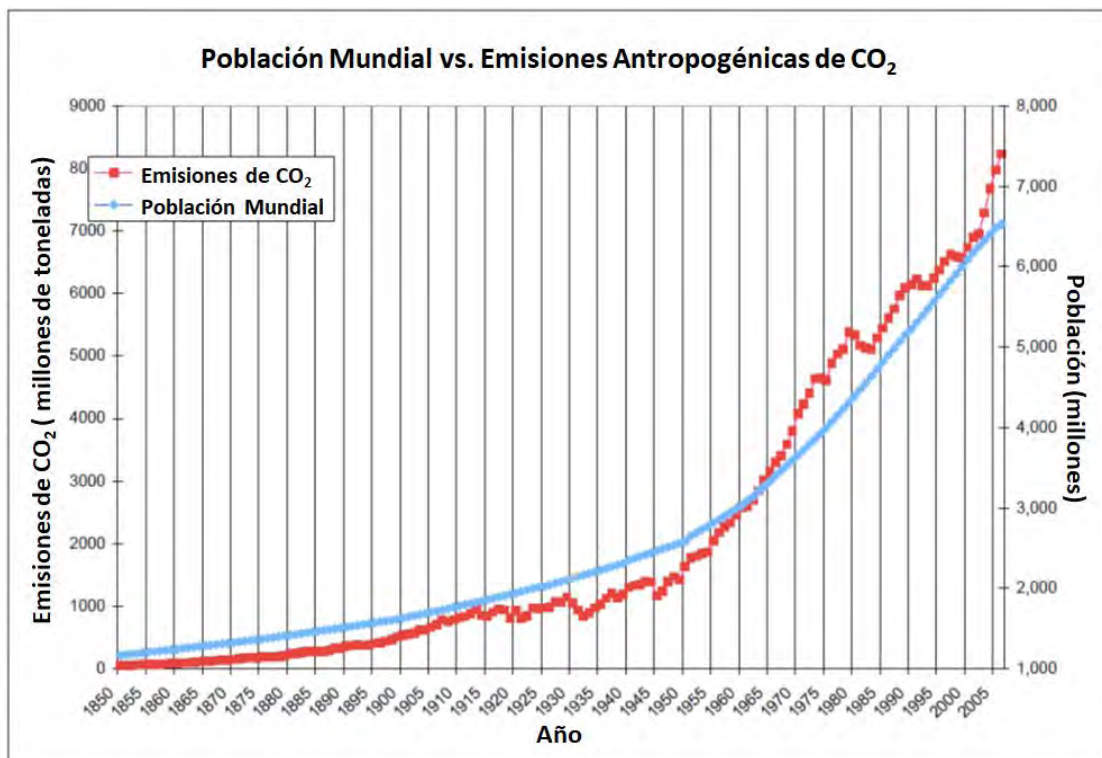


Figura 3. Gráfico de emisiones anuales de CO₂ vs. población mundial anual. Imagen tomada de referencia [5].

De la gráficas se observa que las emisiones en el ambiente se encuentran íntimamente relacionadas con la población , es decir, a medida que la población aumenta, la demanda de los recursos también. Ante esta situación se han desarrollado diversos estudios para conocer los efectos a corto y largo plazo del CO₂ en el aire.

Las investigaciones demostraron que las altas concentraciones de CO₂ en el aire causaban un daño irreversible al planeta, el calentamiento global [6]. En diversos lugares del mundo como Estados Unidos de América, Alemania, Australia, entre otros países, los gobernadores plantearon reformas para reducir la cantidad de emisiones a la atmósfera [7], desafortunadamente no han resultado y las emisiones siguen incrementando año con año.

Como alternativa al problema se planteó disminuir la concentración de CO₂ 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 general la captura de gas en los procesos industriales se puede llevar a cabo en tres diferentes etapas [3,8]:

- Precombustión: Para llevar a cabo la combustión se produce una atmósfera de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Posteriormente el CO se hace reaccionar a altas presiones y temperaturas con agua para favorecer la formación de CO₂, éste se remueve para enriquecer el medio en H₂.
- Oxígeno-combustible: La atmósfera donde se lleva a cabo la combustión está enriquecida en CO₂ y oxígeno (O₂). Se le inyecta O₂ a alta presión para desplazar el CO₂ y obtener una corriente con alta pureza.
- Postcombustión: A las emisiones resultantes de la combustión se remueve el CO₂ presente y se desecha el resto de los gases .

De acuerdo a la etapa en la que se realiza la captura del CO₂, la composición de éste varía. La cantidad de CO₂ resultante de un flujo de postcombustión es de 10 a 15% de la composición total [4, 9], mientras que para la precombustión la concentración de CO₂ en el flujo es mayor, entre 50-55% de la composición total. Para un proceso, la cuantitatividad es un factor importante en la eficiencia, así como

un número de pasos implicados en el mismo. Por ello la captura de CO₂ en la etapa de precombustion no es eficiente, se requieren más pasos en el proceso para incrementar la cantidad de CO₂ capturado [8, 10], por otro lado la postcombustión resulta ser económica, puesto que no es necesario implementar más métodos para incrementar la concentración de CO₂ y se puede realizar fuera de la industria.

Para el sector industrial, donde el CO₂ tiene amplios usos [9], un método selectivo y eficaz podría incrementar la producción y disminuir el costo de diversos productos.

En la literatura se reportan diversos métodos de captura, a pesar de ello, ninguno ha resultado ser eficiente. A continuación se anexa una tabla de los métodos reportados en la literatura con sus desventajas.

Tabla 1
Algunos métodos experimentales para captura de CO₂.

Método	Desventaja
Soluciones con surfactantes aminados y alcanolaminas [11, 12]	Las soluciones se evaporan, contaminan y corroen a los equipos. Regenerar la disolución implica un alto coste energético y económico
Soluciones de líquidos iónicos [13]	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 era alta, lo cual complica su uso.
Soluciones de surfactantes con cadena hidrocarbonada [14]	La solución se evapora modificando la concentración, esto favorece la formación de micelas.
Sólidos aminados [4]	Los grupos amino se encuentran en la superficie y reaccionan con el ambiente, degradando la superficie.

Los métodos en fase sólida permiten capturar y recuperar el CO₂ mediante cambios térmicos reversibles debido a la baja capacidad calorífica que poseen [15]. Estudios

reportan que los sólidos que presentan mayor grado de adsorción son las zeolitas [16], sin embargo el grado de adsorción es mayor en una disolución, es por ello que los métodos en fase acuosa predominan sobre los métodos en fase sólida.

Entre los diferentes tipos de zeolitas también se han estudiado diferentes arreglos derivados de ella como la alúmina (AlO_2) [17] y la sílice (SiO_2).

¿Por qué estudiar diferentes tipos de zeolitas y composiciones? La respuesta es sencilla, dentro de los factores que favorecen la adsorción en una superficie sólida se encuentran la porosidad y las impurezas presentes en el sólido. Ambos efectos físicos se encuentran relacionados, pues uno depende de el otro, es decir, de acuerdo a la forma y tamaño de los huecos dentro del arreglo estructural se pueden introducir diversos tipos y cantidades de impurezas en la superficie [18, 19].

Los iones sodio y calcio son impurezas que normalmente se encuentran de manera natural en las zeolitas [20] y se mostró que pueden incrementar las interacciones electrostáticas de la superficie con el CO_2 [21,22,23].

Esto nos lleva a pensar, si experimentalmente se han propuesto soluciones de surfactantes de cadena hidrocarbonada, y demostraron ser buenos absorbentes de CO_2 , ¿Los efectos se podrán incrementar si una zeolita se impregna con ellos? y ¿Qué tipo de impurezas favorecen las interacciones electrostáticas entre la superficie y el gas?

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 [24]:

- 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, los estudios teóricos en el ámbito son pocos. El

desarrollo de estudios teóricos permite conocer el comportamiento de los sistemas y modificarlos para optimizar procesos, además de ser más rápidos y económicos comparados con los estudios experimentales.

Una de las investigaciones más representativas en el ámbito es la de Lima, O. y cols. [16], mediante simulaciones computacionales determinaron la adsorción de CO_2 en una zeolita tipo NaX, faujasita, impregnada con monoetanolamina (MEA). La adsorción del gas no incremento porque la molécula de MEA es pequeña y ocupa huecos dentro de la zeolita [16].

Se pretende llevar a cabo un estudio teórico en el sistema propuesto para posteriormente realizar una comparación entre el sistema propuesto por Lima, O. y cols. [16]. Las variables a considerar dentro del proyecto son la concentración de dodecilsulfato de sodio que se coloca en la superficie y las concentraciones de gas CO_2 . Se considerarán a los iones sodio como impurezas, debido a que la presencia de éstos permite neutralizar la carga interna que presenta la zeolita.

Al estudiar este sistema se espera que la cantidad de CO_2 capturado incremente en la superficie que se encuentra impregnada con dodecilsulfato de sodio (SDS) y que a su vez presenta impurezas.

Capítulo 2

2.1 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias que presentan actividad en la superficie de los sistemas que los contienen, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que está disuelto o bien la tensión superficial de una interfase, si es que la hubiera. Cuando se presenta una interfase sólido-líquido se favorecen fenómenos físicos como la adsorción y la absorción.

Las propiedades que presentan estas sustancias se deben a la estructura de las moléculas (figura 4), las cuales se encuentran constituidas por dos partes, una hidrofílica y una hidrofóbica. La parte hidrofílica también conocida como grupo cabeza, solvata a la molécula debido a la presencia de un grupo polar que interacciona con el agua mediante interacciones dipolo-dipolo o ion-dipolo, mientras que la parte no polar generalmente está constituida por una cadena hidrocarbonada [25].



Figura 4. Representación gráfica de una molécula de surfactante. Imágen tomada de referencia [26]

De acuerdo a la naturaleza polar del grupo cabeza, los surfactantes se pueden clasificar en iónicos, no iónicos y anfóteros.

Los surfactantes iónicos son aquellos que en solución se ionizan, de acuerdo a la carga que presente el grupo hidrófobo de la molécula pueden ser catiónicos y aniónicos, para los catiónicos el grupo queda con una carga positiva, mientras que para los aniónicos una carga negativa, los no iónicos se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles como el éter, sin formar iones, pues la parte activa no presenta carga. Por último los anfotéricos presentan ambas cargas en la parte activa.

Desarrollar modelos moleculares de un surfactante permite predecir el comportamiento y las propiedades de éstas tanto en solución como en una interfase. Del mismo modo, un buen modelo permite reproducir estructuras de micelas, densidad, entre otras propiedades y permite diseñar experimentos con mayor eficiencia.

Para el caso de las adsorciones, elegir un surfactante puede resultar costoso, pues se deben realizar diversas pruebas con diferentes surfactantes como los aminados o los de cadena hidrocarbonada para saber si alguno de ellos presenta afinidad por la superficie, realizar un estudio computacional permite determinar la cantidad de moléculas que interaccionan entre sí, conocer esos datos evita realizar un gasto innecesario en reactivos y generar desechos [27].

2.2 Zeolitas

Las zeolitas son minerales compuestos por aluminosilicatos, su estructura forma cavidades que pueden ser ocupadas por iones grandes y/o moléculas de agua, las cuales tendrán gran libertad de movimiento, permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible [28].

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 [29] (figura 5).

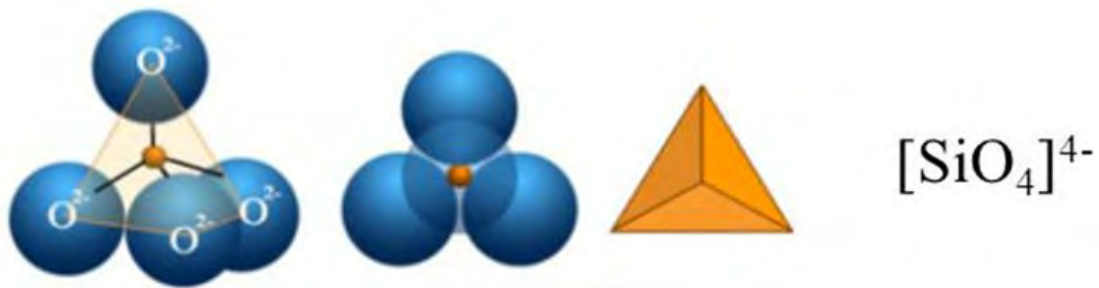
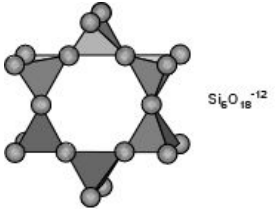
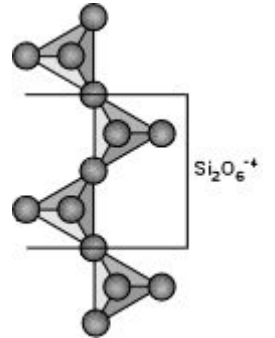
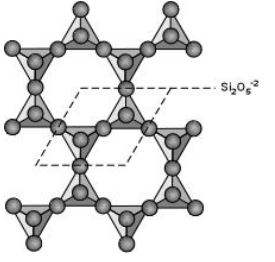
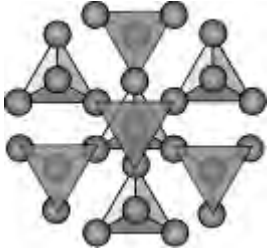


Figura 5. Representación gráfica del ion ortosilicato. Imagen tomada de referencia [30].

Según las reglas de Pauling 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 tipos de cationes como K^+ , Na^+ , Ca^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} y C^{4+} que le permite formar arreglos muy específicos. Este tipo de arreglos da lugar a las diferentes estructuras. De acuerdo al acomodo que presentan los tetraedros se han clasificado seis grupos diferentes [31] (Tabla No.2).

Tabla 2
Clasificación de las diferentes estructuras de silicatos.

Tipo	Descripción	Estructura	Ejemplo
Nesosilicatos	Se conforman por tetraedros independientes de ortosilicatos; no comparten vértices u oxígenos con tetraedros adyacentes. Se unen mediante cationes divalentes (X^{2+}).		El mineral olivino.
Sorosilicatos	Presentan la unión de dos tetraedros mediante un átomo de oxígeno.		Akermanita y la hemimorfita.

Ciclosilicatos	Son anillos cerrados de silicatos, se forman al unirse tres, cuatro o seis tetraedros.		Minerales como la donitoita y beril.
Inosilicatos	Los tetraedros se unen entre sí en forma de cadenas simples o dobles. En las cadenas simples, dos oxígenos del tetraedro se unen lateralmente, mientras que las cadenas dobles se forman por unión de dos cadenas simples.		Las series de tremolita y ferroactinolita.
Filosilicatos	Los tetraedros se polimerizan a lo largo del plano xy, de modo que tres vértices de cada tetraedro se unen con los vértices vecinos, generando una capa plana de anillos hexagonales.		La mica y el talco
Tectosilicatos	Todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de (SiO) ⁴⁻ , éstos forman redes tridimensionales. Algunos tectosilicatos, pueden tener un exceso de cargas negativas, originadas por la substitución isomórfica de Si por Al en algunos tetraedros.		Los cuarzos y las zeolitas pertenecen a este grupo.

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad para intercambiar parcial o totalmente los cationes que compensan la carga de la estructura, como el Na^+ , K^+ y el NH_4^+ por otros cationes [32]. 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 [33]. Los procedimientos mediante los cuales se puede llevar a cabo el intercambio catiónico en una zeolita son:

- 1) Intercambio Hidrotérmico o por contacto con una solución salina, la cual también puede tener un solvente no acuoso.
- 2) Intercambio en contacto con una sal fundida.
- 3) Intercambio por contacto con un compuesto gaseoso.

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 [34].

Las zeolitas contienen anillos o poros, de acuerdo al tamaño de ellos se clasifican en [33]:

- Poro extragrande ($\Theta > 9\text{\AA}$)
- Poro grande ($6\text{\AA} < \Theta < 9\text{\AA}$)
- Poro mediano ($5\text{\AA} < \Theta < 6\text{\AA}$)
- Poro pequeño ($3\text{\AA} < \Theta < 5\text{\AA}$)

Dentro de las zeolitas se encuentra la faujasita Y, la cual presenta una estructura rígida y muy estable. Está constituida por 192 tetraedros y cerca del 50 % de su volumen son huecos.

Éste tipo de zeolitas presentan un arreglo estructural característico, pues dentro de la celda cúbica hay los ortosilicatos que forman anillos sextuples que se encuentran conectados con un cuboctaedro por medio de puentes de oxígeno entre los anillos (figura 6) [35].

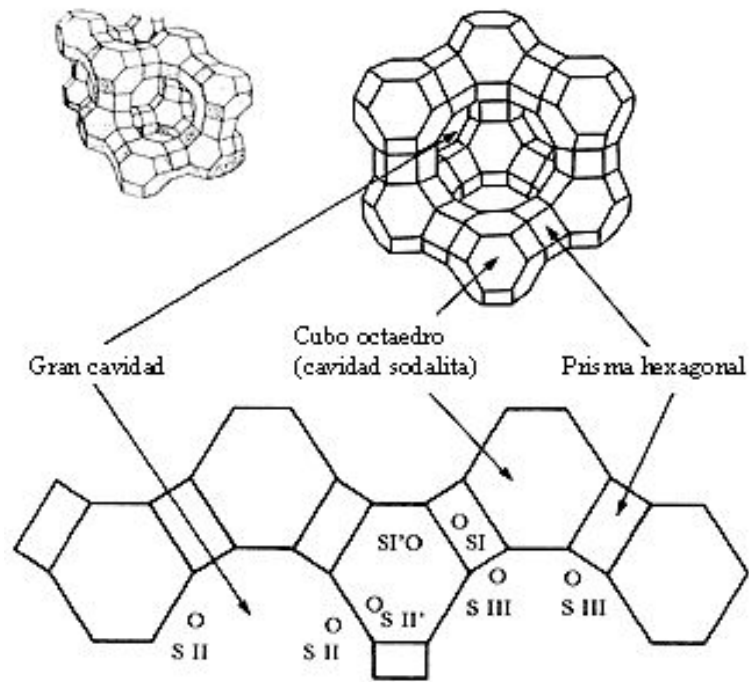


Figura 6. Representación de los huecos en una zeolita faujasita [31].

2.3 Fuerzas Intermoleculares e Intramoleculares

Las fuerzas intramoleculares se diferencian de las intermoleculares en el tipo de interacciones que se estudian. Las interacciones intramoleculares se enfocan en las interacciones átomo-átomo que componen una molécula y hacen referencia a enlaces iónicos, metálicos y covalentes, mientras que las intermoleculares son las que se llevan a cabo entre moléculas como las interacciones por ión-ión, ión-dipolo, ión-dipolo inducido y de van der Waals, por lo que las fuerzas intramoleculares son de mayor magnitud que las intermoleculares (figura 7) [36,37].

Tipo de interacción	Modelo	Comentario
carga-carga		—NH_3^{\oplus} $\text{O}^{\ominus}=\text{C—}$ fuerza de larga distancia, no direccional
carga-dipolo		—NH_3^{\oplus} H—O—H Dependen de la orientación del dipolo
dipolo-dipolo		H—O—H H—O—H Dependen de la orientación mutua de los dipolos
carga-dipolo inducido		—NH_3^{\oplus}
dipolo-dipolo inducido		H—O—H Dependen de la polarizabilidad de la molécula donde se induce el dipolo
dispersión		
repulsión de Van der Waals		
puentes de hidrógeno		$\text{N—H}^{\oplus} \cdots \text{O}^{\ominus}=\text{C—}$ depende del par donador-aceptor

Figura 7. Resumen de las principales fuerzas y su magnitud. Imagen tomada de referencia [38].

Entonces, las interacciones intramoleculares definen los cambios químicos que pueden llevarse a cabo en una molécula, por ejemplo: determinar la energía necesaria para romper un enlace y formar una nueva molécula. Las interacciones intermoleculares se enfocan en las propiedades físicas del sistema, como lo son un

cambio de fase (vaporizar una sustancia), la densidad, la solubilidad, la tensión superficial, entre otras.

Se sabe que existen tres tipos de fuerzas de atracción entre moléculas neutras [39, 40]:

- **Fuerzas dipolo-dipolo:** Se presentan cuando el extremo positivo de una molécula se atrae con el extremo negativo de otra molécula que se encuentre cerca de esta, la interacción se presenta en moléculas polares. Para moléculas con masas y tamaños aproximadamente iguales, la intensidad de la atracción aumenta al incrementarse la polaridad.
- **Fuerzas de dispersión de London:** Las moléculas no polares no pueden presentar una interacción tipo dipolo-dipolo, sin embargo, el movimiento de los electrones puede crear un momento dipolar instantáneo. Al igual que las interacciones dipolo-dipolo, la fuerza sólo es significativa cuando las moléculas se encuentran cerca.

Otro factor que influye en la capacidad para formar los momentos dipolares de la molécula es la polarizabilidad, por ello las moléculas más polarizables tienen fuerzas de dispersión de mayor magnitud. Las fuerzas de dispersión tienden a aumentar con el tamaño molecular.

- **Fuerzas de puente de hidrógeno:** Estas interacciones se generan cuando en una existe entre el átomo de hidrógeno un enlace polar y un par de electrones no compartido en un ion o átomo electronegativo pequeño.

Entre partículas que presentan carga se encuentran:

- **Fuerzas ion-dipolo:** La atracción se genera entre un ion y la carga parcial de un extremo de una molécula polar, así pues, un ion positivo es atraído hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que un ion negativo es atraído hacia el extremo positivo de un dipolo.

Se pueden determinar las fuerzas que influyen en un sistema considerando la estructura y la composición de las sustancias. Aunque las fuerzas incrementan con el peso molecular, la estructura sigue siendo un factor determinante. Las fuerzas de

punto de hidrógeno son las de mayor intensidad dentro de las interacciones intermoleculares, no obstante, la intensidad de ellas no es comparable con la de un enlace, la energía proveniente de enlaces iónicos o covalentes es aún mayor.

2.4 Absorción vs. Adsorción

Es importante diferenciar los fenómenos de absorción y adsorción, a pesar de que están relacionados, cada uno de ellos describe diferentes tipos de interacciones (figura 8).

La absorción puede ser un proceso químico o físico en donde los átomos, iones o moléculas de una sustancia penetran en la fase de un segundo componente del sistema [41]. También implica un cambio en el volumen del sistema, pues al ser absorbido, el volumen se reduce al de solo un componente. Una adsorción ocurre cuando las moléculas de un gas o una solución se unen en una capa condensada que se deposita en la superficie de un líquido o sólido, en éste fenómeno el volumen no varía pues las moléculas que interaccionan con la superficie pueden regresar al bulto y ser sustituida por otra de la misma naturaleza [42].

En un proceso de adsorción, las moléculas que se unen a la superficie se denomina adsorbato y la superficie donde se adhieren se denomina adsorbente. Una vez que la molécula ha sido adsorbida puede moverse a lo largo de la superficie, quedarse fija o sufrir una reacción química. De acuerdo al comportamiento en el límite de adsorción se pueden definir dos procesos, la fisisorción y la quimisorción [43, 44]:

- Fisisorción o adsorción física: este proceso se rige por interacciones físicas, como son las fuerzas de Van der Waals. Las características principales de éste proceso son
 - La energía de sublimación es del orden de 20-40 KJ/mol.
 - El adsorbato se encuentra relativamente libre para rotar o difundirse sobre la superficie.
 - La estructura molecular del sólido no se modifica a lo largo del proceso, excepto para algunos sólidos como el hielo.

- El equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente y si la presión decrece en el sistema ocurre una desorción, excepto en sólidos porosos.
- Quimisorción o adsorción química: En éste caso las moléculas del bulto forman enlaces químicos con las moléculas de la interfase. Las características principales son:
 - Las energías de sublimación se encuentran en el orden de 100-400 KJ/mol.
 - Normalmente posee sitios específicos de enlace, por lo que el adsorbato se inmoviliza y no se difunde sobre la superficie.
 - En los sólidos covalentes o metálicos a menudo ocurre un reacomodo de las moléculas de la superficie.

Ambos fenómenos pueden presentarse en un sistema, cuando éste ocurre el proceso se denomina sorción.

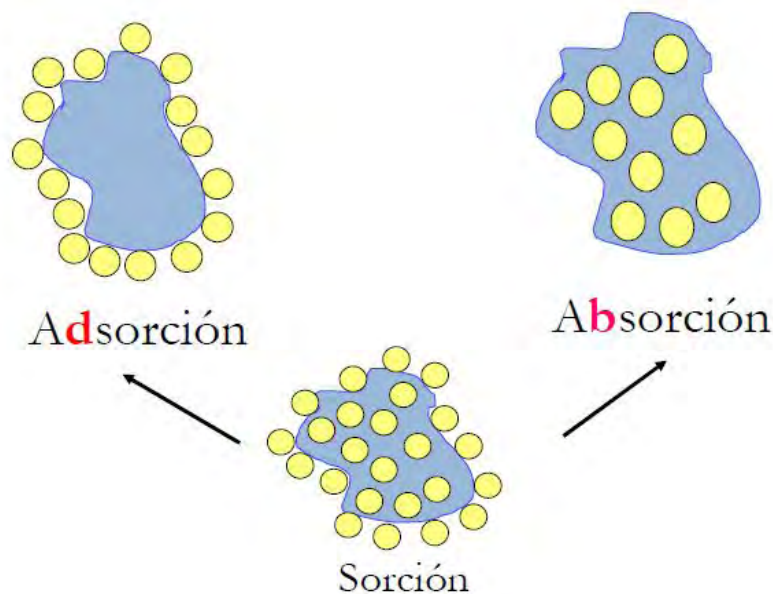


Figura 8. Representación gráfica de los fenómenos de adsorción y absorción. Imagen tomada de referencia [39].

En éste proyecto, los sistemas planteados presentaran ambos fenómenos. Se medirá la adsorción de SDS en la zeolita y la absorción de CO₂ en la zeolita.

Capítulo 3

3.1 Simulación por computadora

El desarrollo de la ciencia se basa en experimentos de dos naturalezas, aquellos que se realizan en los laboratorios y los teóricos como las simulaciones por computadora [45].

Una simulación es un modelo matemático que describe o recrea de manera computacional el proceso de un sistema[46]. Cuando a finales de los años 50 se llevó a cabo la primera simulación por computadora para un sistema de esferas rígidas, las partículas se movían a una velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas, la comunidad científica cuestionó los resultados y si cálculos de esa naturaleza serían capaces de reemplazar un experimento real, pues se consideraban que la cantidad de partículas utilizadas eran pocas y la idealidad del sistema no describe los resultados experimentales[47].

Con los años los avances tecnológicos permitieron mejorar las simulaciones: incrementar el número de partículas utilizadas en un sistema, incrementar el tiempo de la simulación, entre otras cosas. La comunidad científica comenzó a ver las simulaciones como una herramienta útil y su campo de trabajo no solo se limitó a la física donde se utiliza para realizar estudios de mecánica estadística, materia condensada, física del plasma, física de gravitación, física de partículas y teoría de campos [48], también se le dio aplicaciones en química para realizar estudios de sistemas como mezclas moleculares, compuestos orgánicos, sales iónicas y transporte a través de membranas [49], dentro del área de biología permite estudiar macromoléculas como proteínas y ácidos nucleicos (ADN y ARN) [50].

Una de las características más importantes de las simulaciones es que permiten estudiar sistemas en condiciones extremas como lo son altas presiones y altas temperaturas, que son difíciles de reproducir en un laboratorio, además permite estudiar la interacción entre las especies presentes en el sistema.

Las simulación por computadora a pesar de ser realizada con pocas moléculas en comparación con un método experimental es factible debido a técnicas simulaciones como las condiciones periódicas, la convención de mínima imagen y el radio de corte, las cuales se describen a detalle más adelante. Además permite determinar propiedades macroscópicas como la constante dieléctrica, la densidad, entre otras que posteriormente se comparan con los resultados experimentales.

De acuerdo a la aplicación que se le da a las simulaciones por computadora, estas proporcionan diferente información [46]:

- Como un experimento, la simulación imita el comportamiento de un sistema de la naturaleza.
- Como una herramienta, la simulación permite tratar experimentos reales y el estudio de los mismos, como establecer argumentos para explicar el comportamiento de un experimento.
- Como intermediario entre la parte teórica y experimental, una simulación es un experimento y la comparación entre ellos permite tomar decisiones sobre un proceso específico.

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 como iones o moléculas en una celda de simulación, tomar una de ellas al azar y moverla aleatoriamente de posición. 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 [51].

El método por dinámica molecular se basa en la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento, también conocidas como ecuaciones de Newton, de las moléculas que conforman al sistema. Las interacciones que experimenta cada una de las moléculas presentes en la caja de simulación es diferente, debido a que cada una de ellas poseen diferente número de moléculas vecinas, la fuerza que se calcula para cada una de las moléculas determina el movimiento que éstas tendrán en el sistema; al final se puede realizar un seguimiento en el espacio y tiempo de las moléculas porque se conoce su trayectoria.

En ambos métodos los modelos deben ser contruidos, codificados, ejecutados y finalmente validados. Ambos métodos siguen la misma secuencia y en el equilibrio termodinámico ambos métodos generan el mismo resultado final.

3.2 Dinámica Molecular

Debido a la facilidad con la que puede ser modelado un experimento real, el método de dinámica molecular es uno de los métodos más utilizados para el cálculo de propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas de un sistema.

En la dinámica molecular es necesario considerar ciertas aproximaciones [48].

- La aproximación de Born- Oppenheimer, establece que las velocidades de los electrones de un átomo son mayores con respecto al núcleo debido a la diferencia de masa entre el núcleo y los electrones, lo cual permite separar la parte nuclear de la electrónica.
- El núcleo se mueve en un campo fijo, el cual es generado por el promedio de densidades electrónicas, las cuales cambian con el movimiento del núcleo.

De este modo la dinámica del núcleo queda determinada como una superficie de energía potencial,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}^N) = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (\text{ec. 3.1})$$

La fuerza que actúa sobre cada partícula del sistema se determina por el gradiente de la energía potencial. La forma más común de escribir las ecuaciones de Newton es,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (\text{ec. 3.2})$$

Sin embargo en ambas ecuaciones se observa que la fuerza que experimenta cada una de las partículas depende de la posición relativa de las demás partículas en el sistema. La solución de estas ecuaciones permiten determinar la trayectoria de las partículas en el sistema.

Para poder resolver las ecuaciones 3.1. y 3.2 para un sistema de N partículas es necesario utilizar un método finito de paso-tiempo, ya que es esencial que las posiciones de las partículas varíen de manera gradual con el tiempo, para ello se desarrolla una expansión de Taylor con respecto al tiempo.

3.3 Algoritmos

Por la complejidad de las ecuaciones se han desarrollado distintos métodos numéricos como el de las diferencias finitas. Las características que se desean incluir en un algoritmo son:

1. Ser rápido y requerir poca memoria.
2. Permitir el uso de un paso largo del tiempo δt .
3. Duplicar la trayectoria clásica lo más cerca posible.
4. Satisfacer las leyes de conservación de energía, momentum, y ser reversible en el tiempo.
5. Ser simple en forma y facil de programar.

Los algoritmos que cumplen con la mayor cantidad de características, de las mencionadas con anterioridad son el método de las velocidades de Verlet y el el Salto de rana, el cual es una modificación del primero.

3.3.1 Método de Verlet y Velocidades de Verlet

Este método se desarrolló en 1967 por Verlet y es uno de los más utilizados en dinámica molecular, es una solución directa de las ecuaciones de segundo orden. El método considera un sistema adelantado en el tiempo por un paso de tiempo δt , para ello utiliza la posición $\mathbf{r}(t)$, la aceleración $\mathbf{a}_i(t)$ en el tiempo t y la posición $\mathbf{r}(t - \delta t)$ para posteriormente calcular las nuevas posiciones $\mathbf{r}(t + \delta t)$ en un tiempo $(t + \delta t)$. Al realizar una expansión en series de Taylor de las coordenadas de la partícula con respecto al tiempo t se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + V_i(t)\delta t + \frac{a_i(t)\delta t^2}{2} + \dots \quad (\text{ec. 3.3})$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - V_i(t)\delta t + \frac{a_i(t)\delta t^2}{2} - \dots \quad (\text{ec. 3.4})$$

donde δt es un intervalo de tiempo menor al que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y se define como 'time-step'. Al sumar las ecuaciones anteriores y truncar la expansión en el término cuadrático se obtiene como resultado la siguiente expresión,

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + a_i(t)\delta t^2 \quad (\text{ec. 3.5})$$

la cual define la posición de la partícula al tiempo $t + \delta t$.

El algoritmo de Verlet no utiliza el valor de la velocidad para calcular la nueva posición de la partícula, sin embargo se puede conocer la velocidad mediante la trayectoria de la partícula, mediante la siguiente expresión,

$$V_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (\text{ec. 3.6})$$

En este caso la velocidad permite calcular la energía cinética del sistema.

Otra propiedad que caracteriza a este algoritmo es la simetría que presenta lo cual hace posible que sea reversible en el tiempo, debido a ello las fuerzas son conservativas y por lo tanto el momento lineal también se conserva (figura 9).

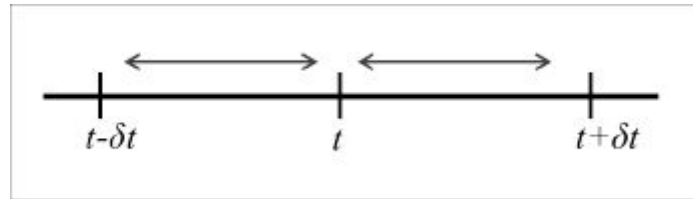


Figura 9. Simetría del algoritmo de Verlet. Imágen tomada de referencia [53].

Una desventaja que presenta este algoritmo es la cantidad de datos que requiere almacenar, ya que depende de las posiciones en $\mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{r}(t - \delta t)$, una alternativa es el método de velocidades de Verlet, el cual a través de una reformulación en las expansiones de Taylor considera de forma directa la velocidad,

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m} \delta t^2 \quad (\text{ec. 3.7})$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{f(t + \delta t) + f(t)}{2m} \delta t \quad (\text{ec. 3.8})$$

En ambos casos las ecuaciones se resuelven para cada una de las partículas que conforman el sistema, la partícula se mueve de un tiempo t a un tiempo δt . Este proceso se repite hasta que el sistema alcance el equilibrio.

3.3.2 Salto de Rana

Se han realizado diversas modificaciones al algoritmo de Verlet y este algoritmo es una de las diversas variantes, fue propuesto en 1972 por Hockney, las ecuaciones que definen al algoritmo son:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + V_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \quad (\text{ec. 3.9})$$

$$V_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = V_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + a(t) \delta t \quad (\text{ec. 3.10})$$

Los valores que considera este algoritmo son las posiciones iniciales de las partículas, las aceleraciones y las velocidades de medio paso (mid-step). Su nombre deriva de ésta definición, si se observa la ecuación 3.10 implementa valores para la velocidad cada medio paso, en la figura 10 se muestra un esquema general del cálculo que realiza el algoritmo.

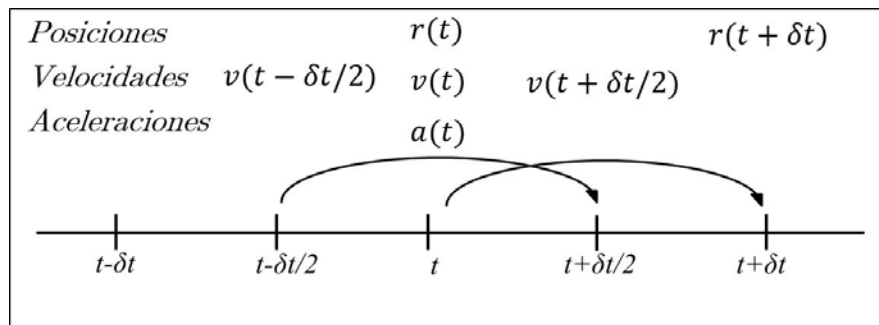


Figura 10. Simetría del algoritmo de Salto de rana. Imagen tomada de referencia [53].

Durante este paso los valores de la velocidad se determinan mediante la siguiente expresión,

$$V_i(t) = \frac{1}{2} \left(V_i\left(t + \frac{\delta(t)}{2}\right) + V_i\left(t - \frac{\delta(t)}{2}\right) \right) \quad (\text{ec. 3.11})$$

El valor de la velocidad se utiliza en la ecuación 3.12 para generar las nuevas posiciones con lo que las aceleraciones podrán ser evaluadas para el siguiente paso, el proceso se repite hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio se obtiene la trayectoria de evolución de las posiciones, velocidades y fuerzas de todas las partículas durante la simulación.

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \left(v_i(t) + \frac{a(t) \delta t}{2} \right) + \dots \quad (\text{ec. 3.12})$$

A diferencia del algoritmo de Verlet el salto de rana presenta de manera explícita la velocidad, sin embargo presenta un desventaja y es que no es posible calcular la energía cinética instantánea al mismo tiempo que las posiciones han sido definidas.

3.4 Condiciones periódicas de frontera

Las simulaciones por computadora se realizan con un pequeño número de moléculas, $10 \leq N \leq 10\,000$, en comparación a las que presenta un experimento, se encuentra limitado por el almacenamiento de la computadora en la que se realiza y de una manera crucial por la velocidad de ejecución del programa seleccionado. El tiempo requerido para un ciclo doble que permita evaluar las fuerzas y la energía potencial del sistema es proporcional a N^2 , para ello es necesario establecer condiciones que reduzcan esta dependencia a $\mathcal{O}(N)$ para sistemas grandes, aunque el cálculo de las energías y las fuerzas no reducen su tiempo de cómputo. En adición, las fuerzas que presenta un sistema en la superficie son de diferente magnitud a las que se presentan en el bulto de un líquido.

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 (figura 11), así se asegura que el número de partículas en la simulación se mantiene constante y se eliminan los efectos superficiales.

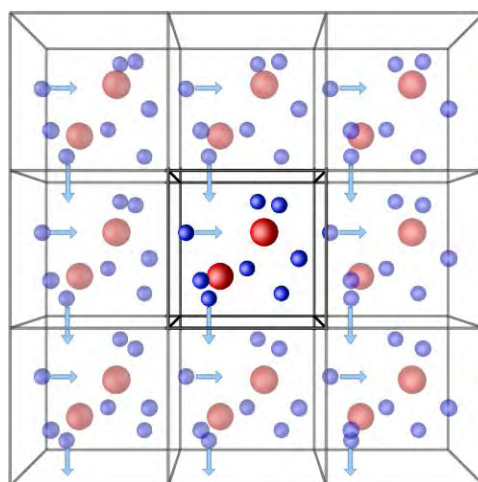


Figura 11. Representación de las condiciones periódicas en una simulación. Imagen tomada de referencia [54].

3.5 Convención de mínima imagen

Así como es las condiciones periódicas de frontera permiten cuantificar las interacciones de largo alcance, la convención de mínima imagen permite estudiar las interacciones de corto alcance entre las moléculas. De este modo se calcula la fuerza que actúa en cada una de las moléculas debido a las interacciones que presenta con todas las demás moléculas de la celda de simulación, este proceso debe llevarse a cabo con cada una de las moléculas que conforman la celda principal de simulación y las celdas imagen, sin embargo, resulta imposible realizar este proceso debido a que el proceso sería infinito y el tiempo de cómputo sería elevado. La convención de mínima imagen permite reducir el número de interacciones, esto se logra construyendo una caja de dimensiones similares a las de la caja original centrada en una de las partículas de este modo la partícula centrada interactúa con las partículas cercanas a ella que pueden localizarse en la misma caja o en la caja imagen (figura 12). Posteriormente se realiza el mismo procedimiento para las demás partículas.

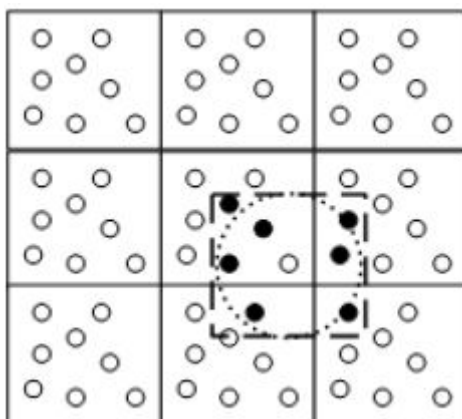


Figura 12. Convención de mínima imagen, la caja con líneas punteadas encapsula las moléculas de las que se determina la interacción, en este caso la molécula central es la esfera blanca, además se observa una circunferencia dentro que hace referencia al radio de corte. Imágen tomada de referencia [55].

3.6 Radio de Corte

La convención de mínima imagen permite reducir el cálculo de potenciales de corto alcance a una expresión de $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos, la cual representa todas las interacciones a pares que ocurren dentro de esa región, no obstante, esta aproximación continua teniendo un gran número de cálculos lo cual se traduce en un alto coste computacional en la evaluación de la energía potencial del sistema, por ello es necesario hacer otra aproximación que permita reducir la cantidad de términos.

El radio de corte es una herramienta que permite descartar términos de interacciones por pares y para ello, se considera que una circunferencia rodea a una partícula aleatoria, de modo que las partículas que se encuentran dentro de la circunferencia presentan una mayor interacción que las que se encuentran fuera de ésta. De esta manera la expresión anterior se reduce a $4\pi r_c^3/3L^3$ términos para las interacciones por pares.

La energía potencial total de un sistema considera las interacciones que tiene una partícula con las vecinas a ésta, sin embargo, conforme la distancia entre las moléculas incrementa, la interacción entre ellas disminuye. Aplicando el radio de corte (r_c) el potencial se describe mediante la siguiente relación,

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

Donde r_c es el radio de corte, el cual puede tener un valor máximo de $\frac{1}{2}L$ que es consistente con la convención de mínima imagen, recordando que L hace referencia al valor de la arista de la caja. En la figura 11, se observa una circunferencia con una línea punteada, esta representa de manera gráfica el radio de corte.

Es importante mencionar que al utilizar esta herramienta, las propiedades termodinámicas tienden a variar de aquellas calculadas con el potencial completo, por lo que no puede tomar cualquier valor, debe ser elegido considerando que las interacciones a anular no sean significativas, tomando en consideración que a mayor radio de corte menor será el error por truncamiento de potencial.

Para definir las interacciones electrostáticas, las cuales son de largo alcance, se utilizan las sumas de Ewald, las cuales se detallan más adelante.

3.7 Potenciales de Interacción

Las moléculas que se trabajan dentro de esta simulación no pueden ser considerados como cuerpos esféricos que interaccionan entre sí, debido a que cada una de ellas presenta un arreglo estructural característico y por ende las interacciones que sufre cada una de ellas es distinta para cada posición atómica en la molécula. La función que describe las interacciones presentes en un sistema de N partículas es,

$$U(r^{(N)}) = U_{inter} + U_{intra} \quad (\text{ec. 3.13})$$

El potencial intramolecular se expresa mediante la siguiente expresión [56],

$$U(r^{(N)}) = U_r + U_\theta + U_\phi \quad (\text{ec. 3.14})$$

Dónde U_r es el potencial de enlace entre los átomos, U_θ es el potencial de ángulo de valencia y U_ϕ es el potencial de ángulo de torsión en la molécula, también conocido como ángulo diedro.

3.7.1 Potencial de Enlace

En esta simulación el enlace entre dos átomos se representa mediante un oscilador armónico (figura 13),

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (\text{ec. 3.15})$$

donde r_{ij} es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio r_{eq} y k_r es una constante que se relaciona con la fuerza del enlace, si el enlace entre ellas es fuerte el valor de k_r será grande.

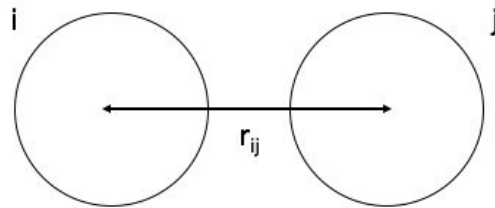


Figura 13. Representación del vector de enlace interatómico .Imágen tomada de referencia [57].

3.7.2 Potencial del ángulo de valencia

Éste potencial también es de tipo armónico, se da por la unión entre 3 átomos (figura 14) y se define mediante la siguiente expresión,

$$U(\theta) = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (\text{ec. 3.16})$$

donde θ es el ángulo desplazado a partir de un ángulo de equilibrio θ_{eq} y k_θ es la constante de fuerza que caracteriza al sistema para los átomos i, j y k .

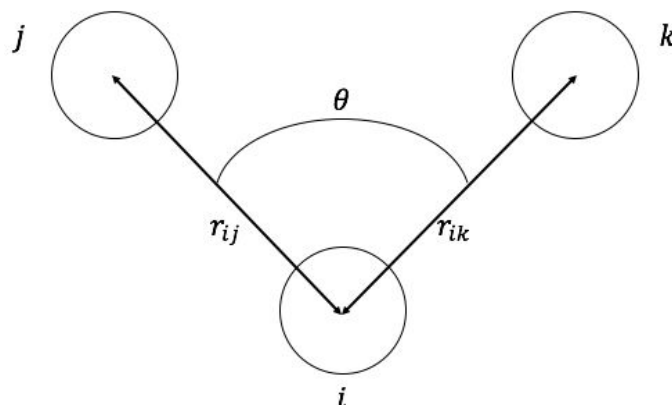


Figura 14. Representación del ángulo de valencia entre 3 átomos enlazados .Imágen tomada de referencia [57].

3.7.3 Potencial de ángulo de torsión

Se define con base en las coordenadas de cuatro átomos, permite describir la interacción que surge de las fuerzas de torsión en las moléculas. La fuerza de torsión representa la energía asociada a la rotación a través del enlace entre j y k , si las longitudes y los ángulos de valencia son fijos, esta fuerza solo depende del ángulo de rotación de estos mismos, el cual se define como ángulo diedro (figura 15).

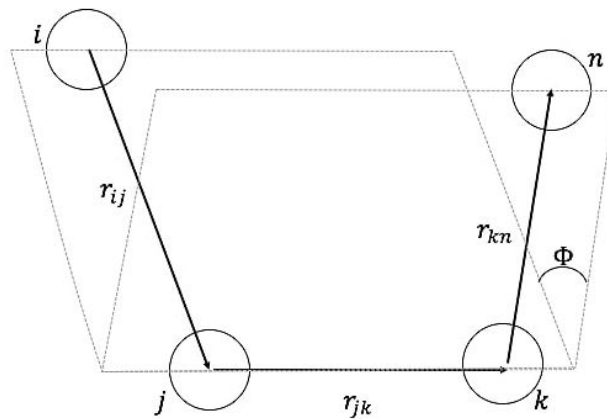


Figura 15. Representación del ángulo diedro entre cuatro átomos .Imágen tomada de referencia [57].

el ángulo diedro es aquel que se forma entre el plano que pasa por los átomos ijk y el plano que pasa por los átomos jkn , medido en el plano normal al enlace entre los átomos j y k .

Este ángulo permite modelar las interacciones entre los átomos de la molécula del dodecil sulfato de sodio(SDS), sin embargo, como la molécula presenta parte hidrofóbica y una hidrofílica, la composición atómica es diferente; por ello es necesario definir dos tipos de potencial, para la parte hidrofílica se considera un potencial de tipo coseno,

$$U(\phi_{ijkn}) = A(1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})) \quad (\text{ec. 3.17})$$

mientras que para la parte hidrofóbica(cadena hidrocarbonada) se considera un potencial tipo Ryckard-Bellemans, el cual suele utilizarse para definir alcanos.

$$U(\phi_{ijkn}) = A(a_0 + \sum_{i=1}^5 (a_i \cos^i(\phi))) \quad (\text{ec. 3.18})$$

3.7.4 Potencial de Lennard-Jones.

El potencial utilizado para la simulación, es un potencial de Lennard-Jones 12-6 que representa la interacción entre dos partículas no cargadas, de acuerdo con la siguiente expresión,

$$v^{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{ec. 3.19})$$

donde, σ es la distancia finita en la que el potencial entre las partículas es cero, $v(r = \sigma) = 0$, 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.

Es importante destacar que para determinar estos parámetros para átomos distintos, por ejemplo a y b se utilizan las reglas conocidas como reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot,

$$\epsilon_{ab} \approx (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{ec. 3.20})$$

$$\sigma_{ab} \approx \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (\text{ec. 3.21})$$

En la figura 16 se observa la representación gráfica de la ecuación de Lennard-Jones donde se nota la caída abrupta que representa una interacción repulsiva, mientras que el término atractivo queda representado por la curva que decrece rápidamente a cero, Este fenómeno se puede explicar gracias al principio de exclusión de Pauli, de acuerdo a este principio si la distancia entre dos átomos es muy pequeña las nubes electrónicas de estos se traslapan produciendo el incremento de energía en el sistema; el término atractivo se produce por la deformación de las nubes electrónicas de los átomos, estas deformaciones producen interacciones dipolo-dipolo.

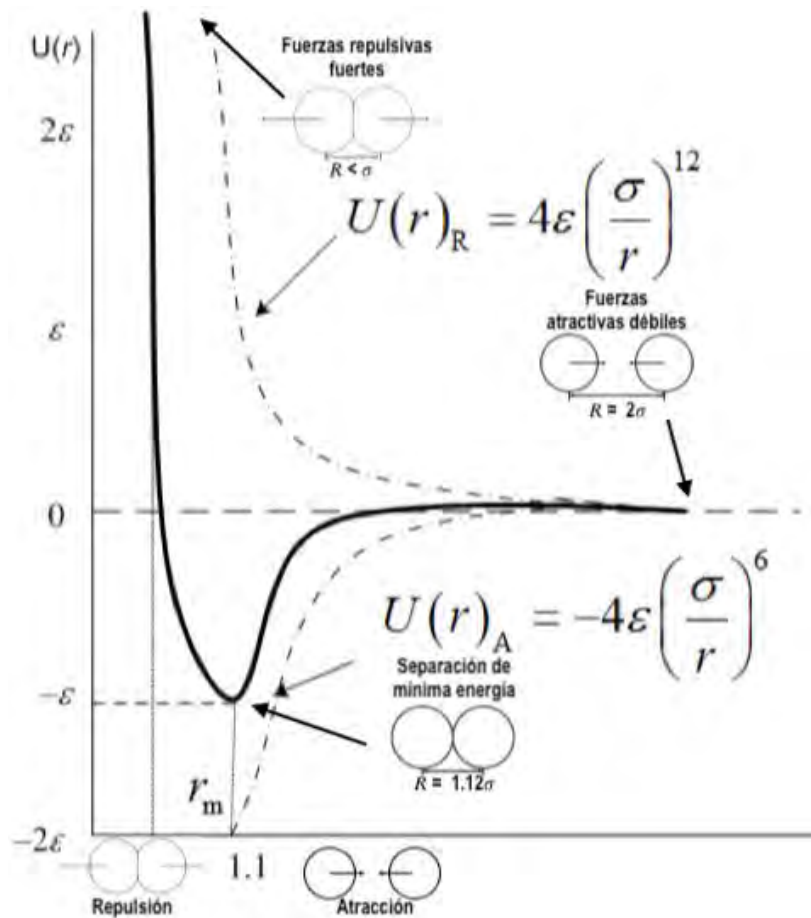


Figura 16. Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones .Imágen tomada de referencia [58].

Por otro lado, las interacciones entre dos partículas con carga no pueden representarse con el potencial de Lennard-Jones, el potencial que mejor describe su comportamiento es el potencial de Coulomb, el cual se define mediante,

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{ec. 3.22})$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j , respectivamente, y r_{ij} es la distancia entre las partículas.

Es importante definir que existen dos tipos de interacciones, las de corto alcance y las de largo alcance. Se considera una interacción de largo alcance cuando el potencial $U(r)$ decae más lentamente que r^{-d} , siendo d la dimensionalidad del sistema (generalmente $d=3$), y r la distancia entre las partículas. Por el contrario, si el potencial de la interacción $U(r)$ decae más rápidamente que r^{-d} la interacción se considera de corto alcance. Cuando se trabaja con interacciones de corto alcance el

potencial tiende rápidamente a cero y es posible truncarlo por medio del radio de corte llevando a cabo una corrección al modelo para disminuir el error. Sin embargo, las interacciones de largo alcance electrostáticas no se pueden manejar de esta manera. Este potencial de Coulomb varía con la distancia de forma $1/r$, es decir, sigue teniendo un efecto importante a distancias grandes entre átomos.

Debido a que el alcance de este potencial es mayor que la mitad de la arista de las cajas de simulación, no es posible truncar el potencial. Sin embargo, existe un método eficiente para calcular las interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito conocido como sumas de Ewald.

El método de las sumas de Ewald [59, 60] consiste en transformar una serie lenta y que converge condicionalmente en la suma de dos series que convergen rápidamente más un término constante (ec. 3.23). Esto permite tomar en cuenta todas las interacciones entre las partículas de la caja central y sus imágenes periódicas mediante las interacciones electrostáticas de Coulomb.

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1-G(r)}{r} + C \quad (\text{ec. 3.23})$$

Donde $G(r)$ es una distribución gaussiana de cargas, $G(r)/r$ representa el espacio real, $(1-G(r))/r$ representa el espacio de Fourier (k) y C es una constante. La ecuación decae rápidamente con k . De acuerdo con el método de Ewald, la ecuación 3.23 puede reescribirse como

$$U_{SE} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b \frac{q_{jb} \text{erfc}(kr_{iajb})}{r_{iajb}} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{jb} \text{erf}(kr_{iajb})}{r_{iajb}} + \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(h) S(-h) - \frac{k}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \quad (\text{ec. 3.24})$$

donde $\text{erf}(x)$ es la función error y $\text{erfc}(x)$ es la función error complementaria, k es un parámetro de convergencia arbitrario y V es el volumen. La elección adecuada del parámetro k permite utilizar un número moderado de vectores k para modelar el espacio recíproco.

Los dos primeros términos de la ecuación se deben al potencial de sistemas de cargas puntualmente apantalladas que se calculan en el espacio real. El tercer término se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco

sumando sobre los vectores $h = 2\pi n/L^2$. El último término es la autocorrección de la energía.

Una descripción física de esta ecuación es que cada punto con carga en el sistema se apantalla por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo contrario. Para contrarrestar esta distribución de carga, se agrega una segunda distribución de carga gaussiana del mismo signo y magnitud que la distribución original a cada carga. Los términos en el espacio k están definidos como:

$$S(h) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{ihr_{ia}} \quad (\text{ec. 3.25})$$

$$Q(h) = \frac{e^{-h^2}}{h^2} \quad (\text{ec. 3.26})$$

$$r_{iajb} = r_{ia} - r_{jb} \quad (\text{ec. 3.27})$$

En este trabajo se utilizó el método fast smooth Particle Mesh Ewald (PME), el cual es una modificación de las sumas de Ewald [56, 57]. En el método PME, los términos en el espacio real son calculados de la misma manera que en el método de las sumas Ewald. Sin embargo, la suma en el espacio recíproco está representada por una celda rectangular tridimensional y requiere una transformada de Fourier rápida en tres dimensiones (FFT), la cual debe ser distribuida sobre los procesos de estudio.

Capítulo 4

4.1 Método Computacional

En este proyecto se realizaron estudios mediante experimentos computacionales para observar el comportamiento de una superficie modificada como la zeolita frente a CO_2 y determinar si incrementa la cantidad de moléculas adsorbidas en comparación con la superficie no modificada.

Para llevar a cabo las simulaciones se requiere conocer la configuración espacial de las moléculas (zeolita, dióxido de carbono y dodecilsulfato de sodio), como la longitud de enlace, los átomos que la componen así como la carga y masa que estos poseen; por ello es necesario obtener los parámetros, estos se pueden obtener en bases de datos o mediante cálculos cuánticos [61].

En las simulaciones existen dos modelos para representar las moléculas, el modelo de átomo unido y el modelo de grano grueso. 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 resulta ideal pues la rotación de la molécula no influye en su comportamiento y disminuye el tiempo de cómputo. Se recomienda utilizar un modelo de átomo unido o todos los átomos (all-atom) cuando se estudian interacciones intermoleculares, debido a que la rotación en la molécula puede favorecer las mismas. Para fines de este proyecto se utilizó el modelo de átomo unido, el cual es una simplificación del modelo all-atom.

A continuación se listan y describen brevemente los parámetros utilizados en este proyecto.

4.1.1 Zeolita tipo Na-Y Silíceea

Se obtuvo el acta cristalográfica de la zeolita tipo FAU en la base de datos IZA [62], dentro de los archivos disponibles se optó por la Na-Y Silíceea, la cual se encuentra libre de impurezas. 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.

Posteriormente se agregaron iones de sodio que neutralizan la carga negativa, los cuales se distribuyen en los canales y cavidades del mineral. La cavidad más grande posee un diámetro de 7.5 Å (figura 17).

La zeolita utilizada en la simulación presenta una celda cúbica, donde $a=b=c= 24.74$ Å, la fórmula de la zeolita es $\text{Na}_{88}(\text{SiO}_4)_{44}$.

Los parámetros de Lennard-Jones y cargas utilizados en la simulación fueron los reportados por Wantanabe, et al. [63],

Tabla 3

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

Sitio	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)	q (e)
Si (Silicio)	0.0677	0.84512	+2
O (Oxígeno)	0.2708	0.15481	-1
Na ⁺ (sodio)	0.22750	0.48130	+1

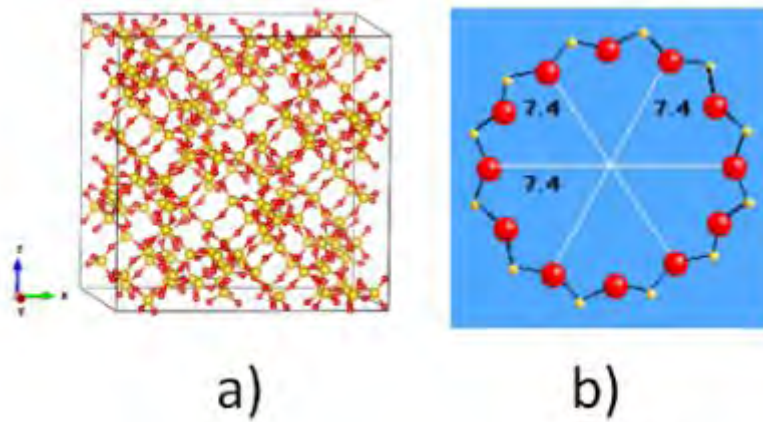


Figura 17. a) Representación de una celda unitaria de una zeolita tipo FAU Na-Y. b) Cavity de mayor tamaño presente en la zeolita tipo FAU. Imágen tomada de referencia [62]. En ambas figuras los átomos de silicio se encuentran representadas con esferas amarillas, mientras que los oxígenos se representan con esferas rojas.

4.1.2 Dióxido de Carbono (CO₂)

El CO₂ es una molécula lineal compuesta por dos átomos de oxígeno unidos a un átomo de carbono mediante un doble enlace (figura 18). La linealidad de la molécula permite que esta sea apolar y poco reactiva.



Figura 18. Molécula de CO₂.

En condiciones ambientales el CO₂ es un gas incoloro e inodoro, el cual es más denso que el oxígeno [64]. Debido a la baja reactividad que esta presenta se optó por trabajar con un modelo flexible, en este modelo hay una variación en el ángulo que presenta la molécula, sin embargo la longitud de enlace C-O se mantiene constante.

Una vez construida la molécula se construyeron tres sistemas con diferentes concentraciones: 500, 1000 y 2000 moléculas de CO₂. Los sistemas se equilibraron y 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 [65], mientras que en la simulación se obtuvo un valor de 92 Kg/m³, el cual se aproxima al reportado.

A continuación se muestran los parámetros de Lennard-Jones y cargas utilizados para la simulación, también se presentan los parámetros intramoleculares de la molécula de CO₂ [66],

Tabla 4

Parámetros de Lennard-Jones y cargas para la molécula de CO₂.

Sitio	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)	q (e)
C (carbono)	0.32823	2.00105	0.752
O (oxígeno)	0.44765	0.32179	-0.376

Tabla 5

Parámetros intramoleculares para la molécula de CO₂. Potencial de Enlace.

Enlace	K_r (KJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	$r_{eq.}$ (nm)
C-O	3.2508x10 ⁷	0.1170

Tabla 6

Parámetros intramoleculares para la molécula de CO₂. Potencial de ángulo.

Enlace	K_θ (KJ mol ⁻¹ rad ⁻²)	$\theta_{eq.}$ (deg.)
O-C-O	500	180

4.1.3 Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)

El SDS es uno de los surfactantes aniónicos más representativos, se emplea en productos como detergentes, jabones y champús, además de ser un ingrediente principal en la producción de papel, cosméticos y polímeros. Debido a su amplio uso también es uno de los principales contaminantes en el agua [67].

La molécula se conforma de una cadena de doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato (figura 19), sin embargo en el modelo de átomo unido los grupos CH₂ y CH₃ son un sitio.

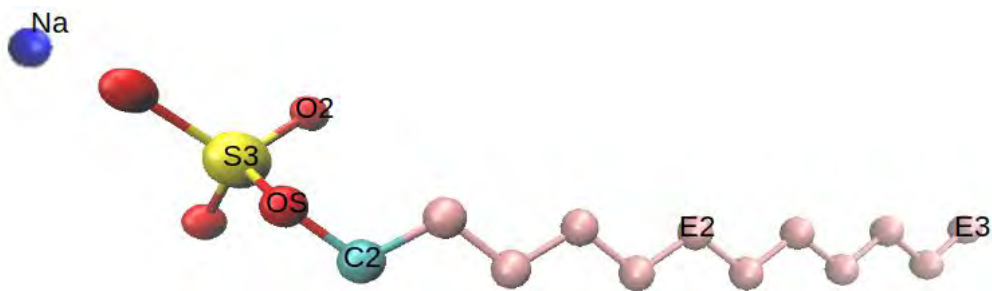


Figura 19. Molécula de SDS.

El SDS es un surfactante de tipo iónico por lo que es muy soluble en agua. Para la simulación, se construyeron cuatro disoluciones de SDS, las cuales contenían 18180 moléculas de agua con: 20, 40, 60 y 80 moléculas de SDS respectivamente (figura 20). Experimentalmente las concentraciones molares corresponden a: 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.

El propósito de simular disoluciones de SDS es favorecer la ionización de las moléculas. Las disoluciones se equilibraron a condiciones ambientales, 298 K y 1 bar.

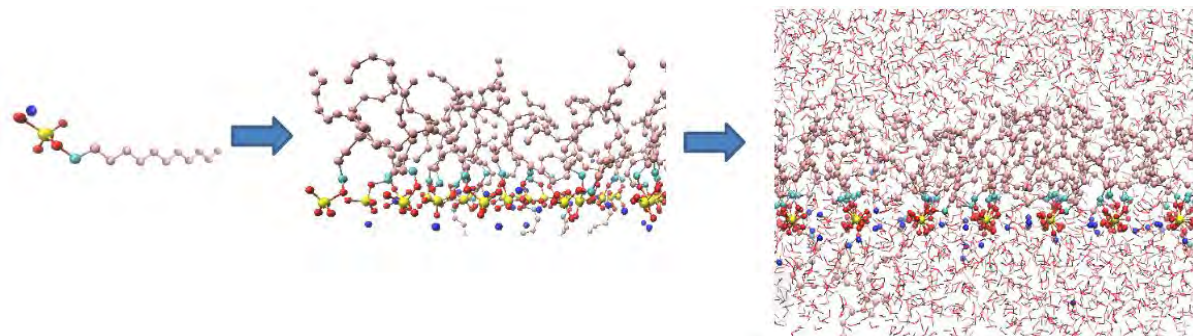


Figura 20. Ejemplo de una de las disoluciones de SDS utilizadas en la simulación. En la imagen las moléculas representadas en líneas rojas simulan al agua, mientras que las esferas en tono rosa pálido representa la cadena hidrocarbonada del SDS y las esferas azul rey representan los iones de sodio.

Los parámetros intramoleculares, de Lennard-Jones y cargas con los que se llevó a cabo la simulación se muestran en las siguientes tablas [68],

Tabla 7

Parámetros de Lennard-Jones y cargas para la molécula de SDS.

Sitio	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)	q (e)
S3	0.3550	1.0460	+1.2840
O2	0.3150	0.8368	-0.6540
OS	0.3000	0.7113	-0.4590
C2	0.3905	0.4937	+0.1370
E2	0.3905	0.4937	0
E3	0.3905	0.7322	0
Na	0.22750	0.4813	+1

Tabla 8

Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS. Potencial de Enlace.

Enlace	K_r (KJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	$r_{eq.}$ (nm)
S3-O2	376560	0.1460
S3-OS	251040	0.1580
OS-C2	251040	0.1420
C2-E2	259408	0.1530
E2-E2	259408	0.1530
E2-E3	259408	0.1530

Tabla 9

Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS. Potencial de ángulo.

Enlace	K_θ (KJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	$\theta_{eq.}$ (deg)
O2-S3-O2	426.77	115.4
O2-S3-OS	426.77	102.6
S3-OS-C2	520.07	112.6
OS-C2-E2	520.07	109.5
E2-E2-E2	520.07	111.0
E2-E2-E3	520.07	111.0

Tabla 10

Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS. Potencial de Torsión.

Enlace	K_{θ} (KJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	$\theta_{eq.}$ (deg)	n
O2-S3-OS-C2	1.0460	0.000	3
S3-OS-C2-E2	3.0334	0.000	3
OS-C2-E2-E2	4.1840	0.000	3

Tabla 11

Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS. Potencial de Torsión para la ecuación de Ryckaert-Bellemans.

Enlace	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
C2-E2-E2-E2	18.439	-24.156	-26.072	6.080	52.145	62.587
E2-E2-E2-E2	18.439	-24.156	-26.072	6.080	52.145	62.587
E2-E2-E2-E3	18.439	-24.156	-26.072	6.080	52.145	62.587

4.2 Preparación del Sistema

La primera etapa de la simulación consistió en determinar si el surfactante iba a interactuar con la zeolita y observar el comportamiento del CO₂ frente a la zeolita.

Las configuraciones de CO₂ generadas anteriormente se introdujeron en la caja de simulación con la zeolita, como se puede observar en la figura 21.

Las simulaciones con las tres diferentes concentraciones de CO₂ 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 a temperatura T= 350 K con un radio de corte de 2 nm. Se colocaron paredes de potencial, las cuales anulaban las condiciones periódicas del sistema en la dirección de z, para poder determinar la cantidad de moléculas de CO₂ adsorbidas a la superficie y evitar que interactúen con la misma en dirección contraria. Las moléculas de CO₂ simuladas anteriormente se introdujeron en la caja de simulación con la zeolita. Las dimensiones de la celda de simulación variaron de acuerdo a la cantidad de moléculas de CO₂ (ver Tabla No.12). Las simulaciones se corrieron durante 15 ns.

Tabla 12

Dimensiones de la caja de simulación para las diferentes concentraciones de CO₂.

No. moléculas	X (nm)	Y (nm)	Z (nm)
500	7.422	4.948	14.550
1000	7.422	4.948	25.506
2000	7.422	4.948	47.512

Pasados los primeros 10 ns de simulación las moléculas de CO₂ se adhieren a la superficie, posteriormente se corrieron los sistemas 5 ns adicionales para asegurar que el grado de adsorción se mantenía constante y realizar los análisis pertinentes para caracterizar el fenómeno. Al no observar cambios en la configuración los últimos 5 ns fueron utilizados para el análisis de datos.

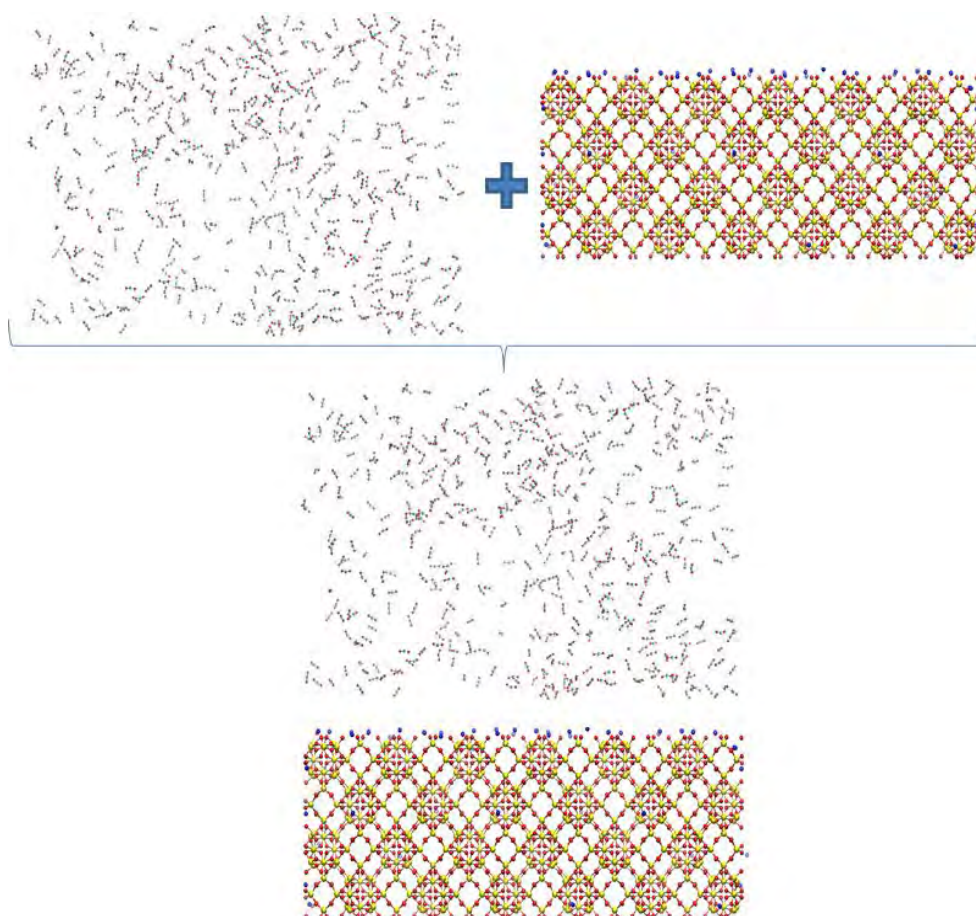


Figura 21. Simulación de adsorción de CO₂ en la zeolita. Las esferas en color amarillo representan los átomos de silicio, mientras que las esferas en color rojo los átomos de oxígeno. Las esferas azules representan los iones sodio, mientras que las esferas en azul claro representan el átomo de carbono en la molécula de CO₂.

La segunda etapa de la simulación consistió en determinar si el surfactante presentaba afinidad por la superficie, para ello se introdujeron en la caja de simulación con la zeolita, como se puede apreciar en la figura 22.

Las simulaciones con las cuatro diferentes concentraciones de SDS 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 a temperatura $T= 298$ K con un radio de corte de 2 nm. Inicialmente fueron colocadas perpendiculares a la superficie con el grupo de la cola apuntando en dirección contraria al sólido. Las dimensiones de la celda de simulación fueron $X=7.422$ nm $Y=4.948$ nm y $Z=6.000$ nm. Las simulaciones fueron corridas durante 15 ns.

Al igual que en la primera parte, transcurridos los primeros 10 ns de la simulación se observó la configuración final del sistema, las moléculas de SDS interaccionaban con la superficie mediante los grupos sulfato de la molécula. Posteriormente se corrieron los sistemas 5 ns adicionales para asegurar que el grado de adsorción se mantenía constante y realizar los análisis pertinentes para caracterizar el fenómeno. Al no observar cambios en la configuración los últimos 5 ns fueron utilizados para el análisis de datos.

Al finalizar el tiempo de la simulación se removieron las moléculas de agua, esto haciendo alusión a que experimentalmente es posible evaporar el agua de la zeolita sin realizar cambios bruscos en la temperatura.

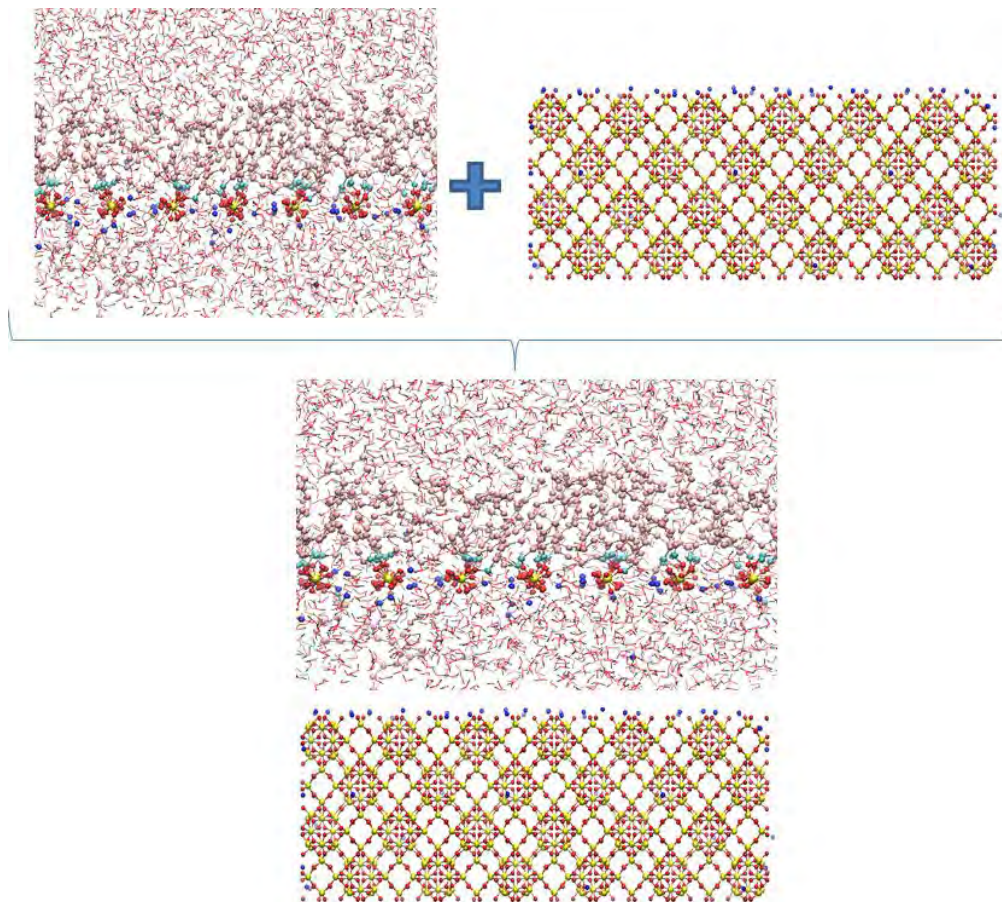


Figura 22. Simulación de adsorción de SDS con la zeolita.

La última etapa de la simulación consistió en determinar si la superficie modificada (zeolita impregnada con surfactante) adsorbía el CO_2 y si la cantidad de moléculas adsorbidas incrementó con respecto a lo observado en la primera etapa de la simulación. Se introdujeron en la caja de simulación la zeolita modificada y el CO_2 , como se puede apreciar en la figura 23.

Las simulaciones con las cuatro diferentes concentraciones de SDS y las tres diferentes concentraciones de CO_2 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 a temperatura $T = 350 \text{ K}$ con un radio de corte de 2 nm. Se colocaron paredes de potencial, las cuales anulaban las condiciones periódicas del sistema en la dirección de z, para poder determinar la cantidad de moléculas de CO_2 adsorbidas a la superficie y evitar que interactuaran con la misma en dirección contraria. Las simulaciones se corrieron durante 15 ns.

Transcurridos 10 ns de la simulación se revisó la configuración para observar su progreso, las moléculas de SDS que se adsorbieron en la segunda etapa de la simulación se mantenían constantes y las moléculas de CO₂ se adsorbían tanto a la zeolita como a las cadenas hidrocarbonadas, posteriormente se corrieron los sistemas 5 ns adicionales para asegurar que el grado de adsorción se mantenía constante y realizar los análisis pertinentes para caracterizar el fenómeno. Al no observar cambios en la configuración los últimos 5 ns fueron utilizados para el análisis de datos.

Las simulaciones que involucraron al dióxido de carbono se realizaron a temperaturas de 350 K porque se desea que la superficie capture al gas durante la etapa de postcombustión.

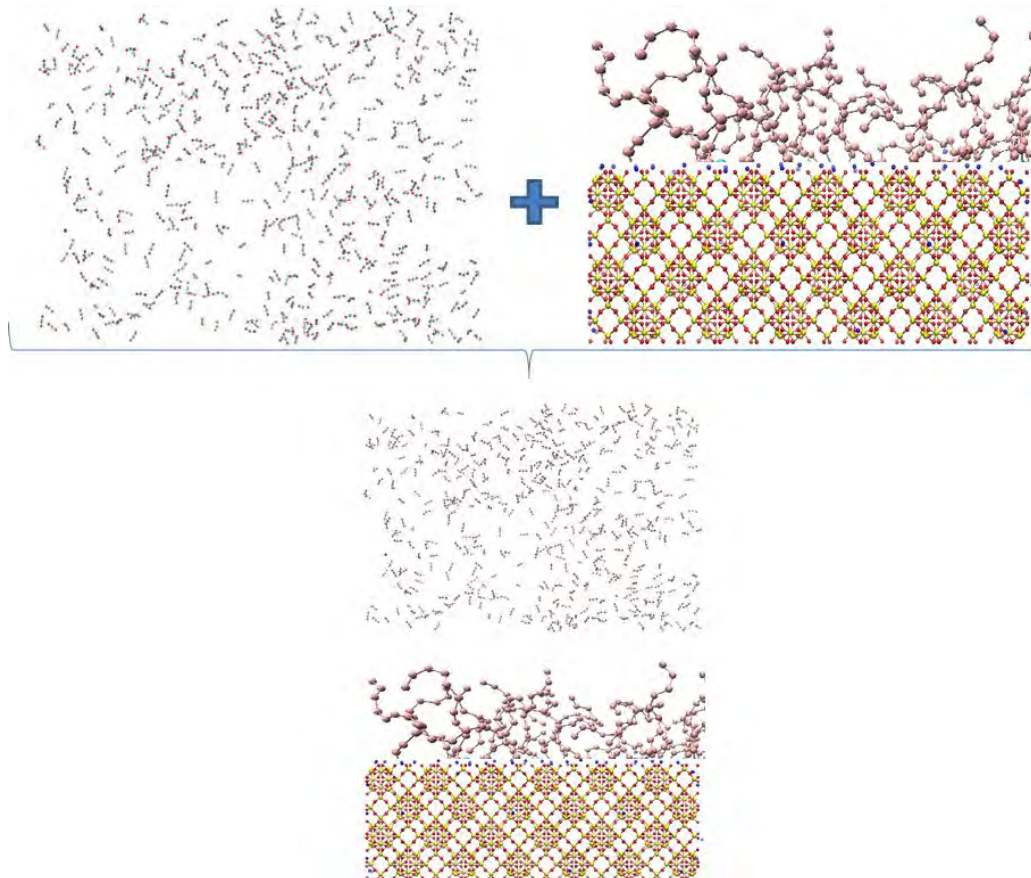


Figura 23. Simulación de adsorción de CO₂ con la zeolita modificada. Las cadenas rosadas representan la cadena hidrocarbonada del SDS, las esferas en color amarillo representan los átomos de silicio.

Capítulo 5

5.1 Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos por las simulaciones de dinámica molecular. En total se estudiaron quince sistemas, 12 de ellos se trabajaron con diferentes concentraciones de dióxido de carbono y de SDS, mientras que los tres restantes presentan diferentes concentraciones de CO₂.

Iniciamos con la adsorción de CO₂ en la zeolita. Posteriormente, mostramos los resultados del efecto del SDS al interactuar con la zeolita. Finalmente, mostramos los resultados obtenidos al trabajar la zeolita con SDS (zeolita modificada) en presencia de CO₂.

Para todas las partes que componen la simulación se realizaron dos análisis esenciales, los perfiles de densidad y la función de distribución radial.

5.1.1 Perfil de densidad

Para una configuración dada de moléculas, el perfil se determina calculando la densidad local a lo largo de la longitud de la caja de simulación en la dirección Z. Para lograr lo anterior 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.

El cálculo de átomos presentes en cada rebanada se realizó sobre el promedio de varias configuraciones y al final se promediaron los valores obtenidos para cada rebanada a lo largo del tiempo mediante,

$$\rho_a(z) = \frac{\phi}{NL_xL_y\Delta z} \sum_{i=1}^N n_i(z) \quad (\text{ec. 5.1})$$

La ecuación 5.1 representa el cálculo del perfil de densidades $\Delta(Z)$ para cada rebanada del sistema donde N es el número total de configuraciones, $n_i(Z)$ representa el número de átomos contados en cada una de las rebanadas del sistema, L_x y L_y es el área de la superficie en las direcciones x y y respectivamente. Para convertir la densidad numérica en una densidad de masa es necesario un factor como el número de avogadro y la masa molecular de la especie, los cuales están incluidos en el parámetro ϕ . Las superficies sólidas se colocaron en $z = 0$ por lo que en este valor comienza los perfiles de densidad.

5.1.2 Función de distribución radial.

Para una configuración dada de moléculas, la función de distribución radial se determina entre pares de átomos calculando la densidad local a lo largo de un radio r de la caja de simulación, para lograr lo anterior se selecciona uno de los átomos A de la simulación y se comienzan a trazar circunferencias de diversos radios. La función obtenida, $g(r)$ 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,

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (\text{ec. 5.2})$$

donde $\langle \rho_B(r) \rangle$ es la densidad de la partícula B a una distancia r alrededor de las partículas A y $\langle \rho_B \rangle_{local}$ se define como la densidad promedio de partículas B de todas las esferas que se encuentran alrededor de las partículas A con radio $r_{m\acute{a}x}$.

5.2 Adsorción de CO_2 en la zeolita.

En diversos estudios se menciona que el intercambio catiónico en zeolitas puede modificar la estructura y las propiedades de la superficie. Debido a que la presencia

de cationes afecta los procesos de adsorción en el sistema es de suma importancia determinar la posición de éstos en la estructura.

La distribución de los iones se determinó mediante un perfil de densidad, figura 24. Para cada una de las diferentes concentraciones de CO_2 se observa que la distribución de estos cambia, esto es debido al movimiento de los cationes a lo largo de la zeolita.

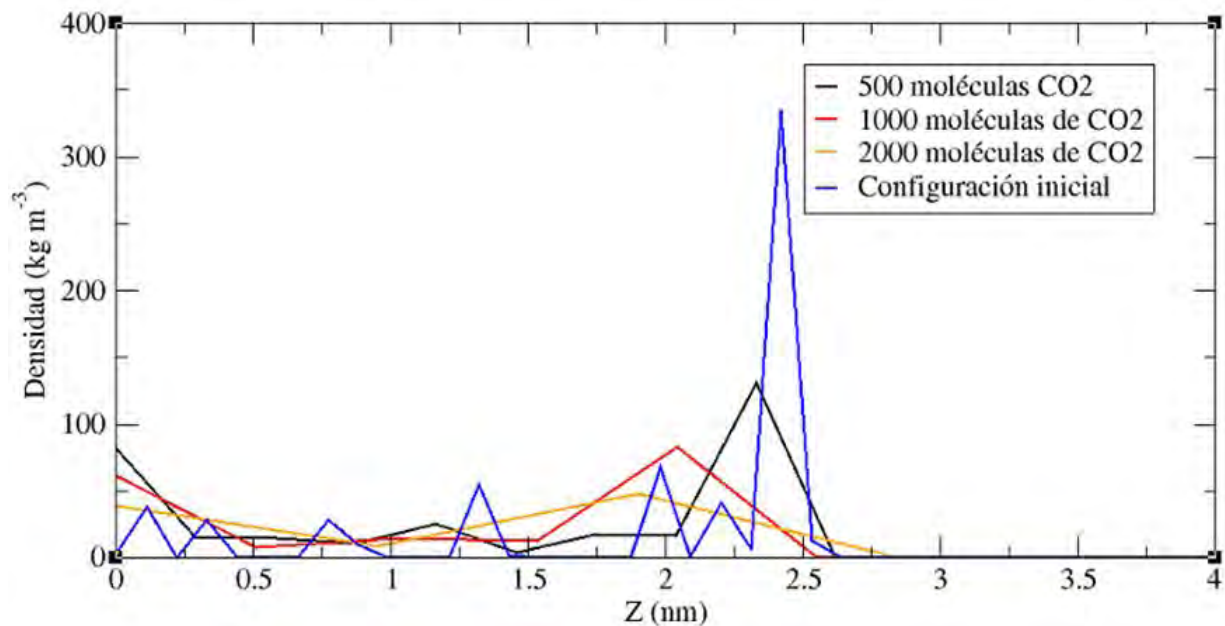


Figura 24. Perfiles de densidad para los iones sodio. La gráfica representa cuatro sistemas, la distribución de los iones sodio cuando no hay CO_2 (configuración inicial) y la distribución del mismo gas cuando el sistema presenta diferentes concentraciones de CO_2 .

La presencia de agua en el sistema, mantendría los cationes inmóviles en la zeolita por la alta polarizabilidad de la molécula. Sin embargo, en la adsorción de CO_2 en la zeolita se favorece la formación de bicarbonatos mediante la interacción con los grupos hidroxilo del agua, los cuales a su vez favorecen la desorción del CO_2 en la superficie. Con base en lo anterior, todas las simulaciones que presentan CO_2 se realizaron sin agua. En adición a lo anterior, si el sistema presentará agua, aproximadamente el 20% de la superficie cubierta por cationes quedaría inaccesible para la adsorción del gas.

En las gráficas se observa que conforme incrementa la concentración de dióxido de carbono la difusión de los cationes incrementa. Aproximadamente en 2.5 para un sistema libre de dióxido de carbono (línea azul) se encuentra el pico de mayor altura, conforme se incrementa la concentración de dióxido de carbono en el sistema la altura del pico disminuye e incrementa su ancho. En la tabla 13 se resumen los coeficientes de difusión para cada uno de los sistemas.

Tabla 13

Coeficiente de difusión para el sodio a diferentes concentraciones de CO₂.

No. de moléculas de CO ₂	Coeficiente de difusión (cm ² s ⁻¹)
500	3.90x10 ⁻¹¹
1000	1.85x10 ⁻⁹
2000	2.75x10 ⁻⁵

Los valores reportados concuerdan con lo observado en las gráficas, esto se debe a la presencia de CO₂ en el sistema, a mayores concentraciones de gas la monocapa formada sobre la superficie satura los sitios disponibles de adsorción, lo cual disminuye la libertad de traslación de los cationes.

Posteriormente se determinó la función de distribución radial en los diferentes sistemas para determinar el principal sitio de interacción entre los iones y la zeolita.

Distribución Radial

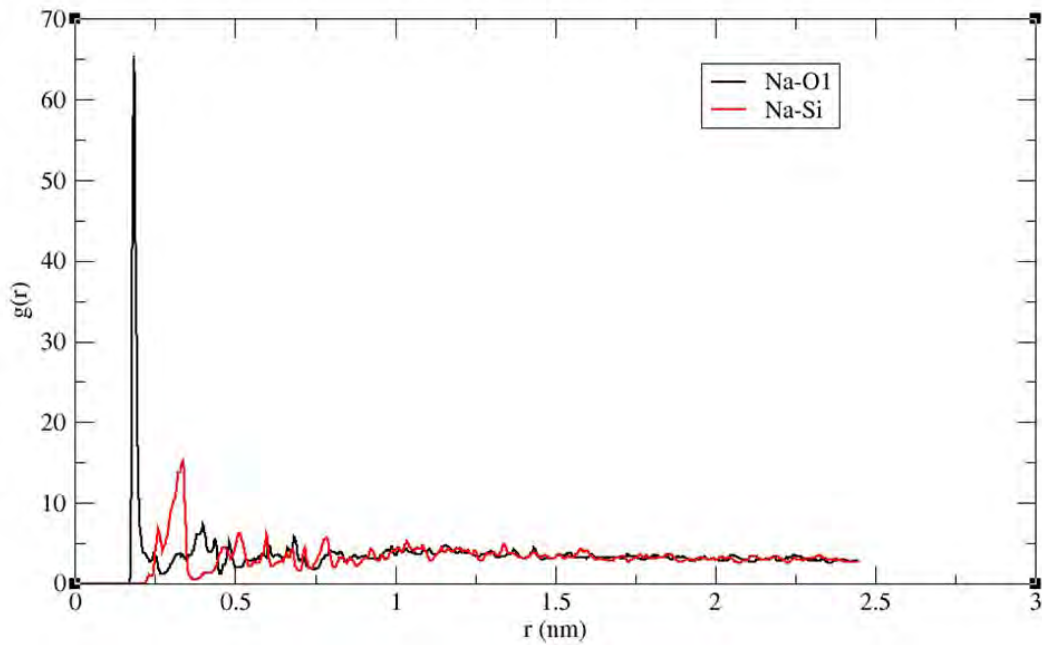


Figura 25. Función de distribución radial para ion sodio. La abreviación Si y O1 hacen referencia a las etiquetas de los átomos que componen a la zeolita, silicio y oxígeno respectivamente.

En la figura 25 se observa que la probabilidad de encontrar un átomo de oxígeno cercano a un ion sodio a una distancia aproximada de 0.15 nm es mayor a la de un sodio con un átomo de silicio, lo cual implica que el sitio de interacción para el ion sodio es la base tetraédrica de la molécula que conforma a la zeolita. Esto concuerda con los balances de carga que presenta el sistema, es decir, la unidad monomérica de una zeolita presenta carga negativa debido a la presencia de 4 átomos de oxígeno enlazados al átomo de silicio. Basado en lo anterior se espera que las distancia entre los átomos sean aproximadamente igual a la suma de los radios covalentes de los átomos presentes en la zeolita (O, Si).

Se determinó la distancia mínima entre el catión sodio y los átomos de silicio y oxígeno que conforman la zeolita, los resultados se resumen en la siguiente tabla,

Tabla 14

Distancia entre átomos de silicio, oxígeno y sodio en nm. Los datos teóricos se recuperaron del acta cristalográfica de la zeolita [62]. Se reportan como datos experimentales los obtenidos en la simulación.

Na-Si (experimental)	Na-Si (teórico)	Na-O (experimental)	Na-O (teórico)
0.226	0.331	0.172	0.203

Como se observa en la tabla 9 el promedio de la distancia Na-O es más corta que la distancia Na-Si, por lo que se puede concluir que los iones sodio se enlazan a los oxígenos localizados en los bordes de la zeolita, ésto indica que los iones sodio pueden ser los átomos que favorezcan las interacciones entre el CO₂ y la superficie, no los oxígenos en los bordes. Es decir, si no hubiera átomos de sodio en el sistema, probablemente no habría adsorción.

Una vez que la superficie se caracterizó, se caracterizó el adsorbato para determinar su comportamiento en el sistema.

En la figura 26 se observan las configuraciones finales obtenidas para el CO₂ a diferentes concentraciones. En las imágenes se aprecia como la distribución de las moléculas ha cambiado, a diferencia de la figura 20. Ahora la mayor parte de ellas se concentra en parte inferior de la caja de simulación y se encuentran cerca de los cationes de sodio de la zeolita. A pesar de que en las imágenes no se aprecia completamente la distribución de los cationes, se observa la formación de pequeños cúmulos de CO₂ en la interfaz sólido-gas.

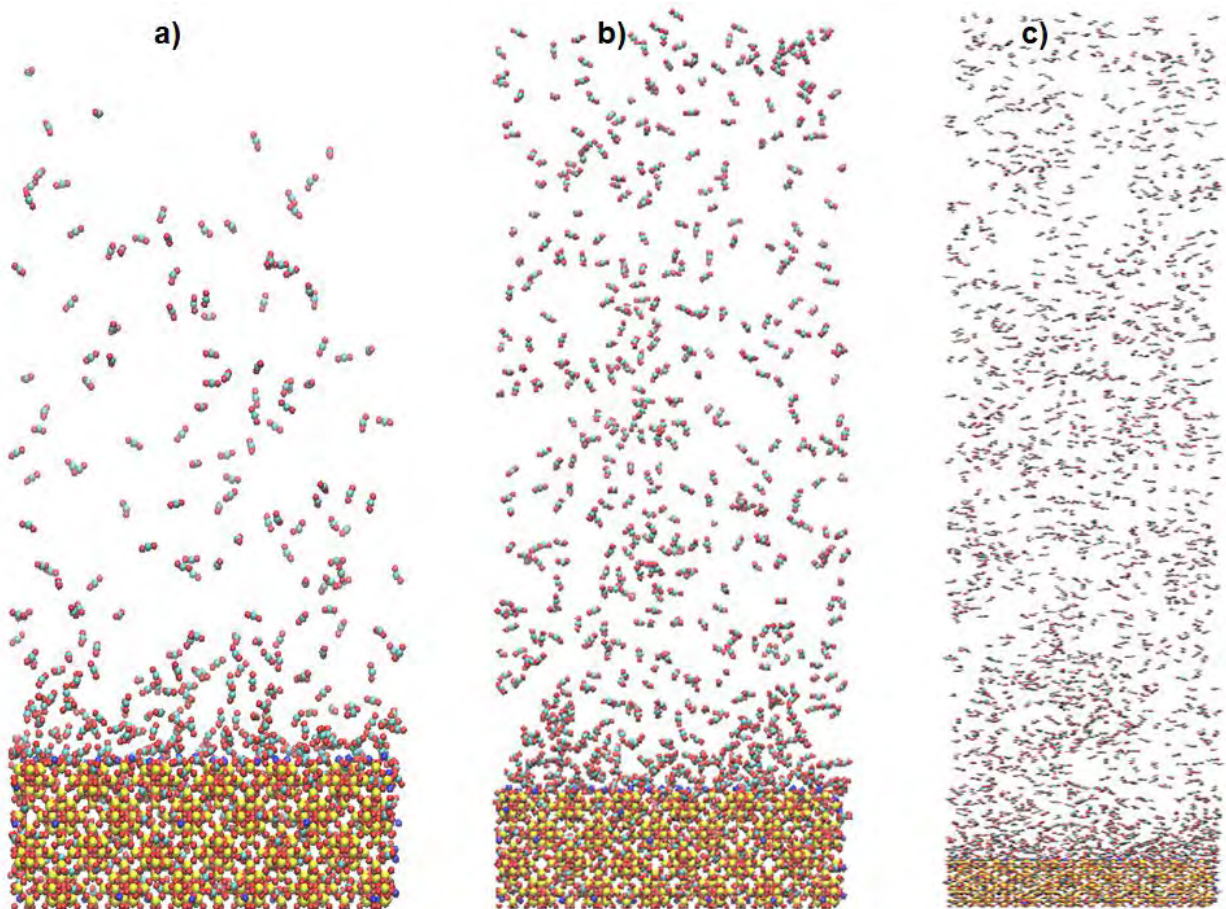


Figura 26. Configuraciones finales de adsorción de CO_2 en zeolita. a) Configuración para 500 moléculas de CO_2 . b) Configuración para 1000 moléculas de CO_2 . c) Configuración para 2000 moléculas de CO_2 .

Posteriormente se determinaron las gráficas de perfil de densidad para el CO_2 , en ellos se observa cómo cambia la densidad de moléculas de CO_2 a lo largo del eje Z de la caja de simulación para cada una de las conformaciones, las iniciales y las finales de cada uno de los sistemas simulados. En la figura 27 se observa que al inicio de la simulación, se observa cómo las moléculas de CO_2 se encuentran en bulto, distribuidas en $z > 3$ nm; al evolucionar la simulación se observa como el CO_2 se va adsorbiendo sobre la superficie como lo muestra el aumento en el primer pico del perfil de densidad. Sin embargo, no todo el gas se adsorbe sobre la superficie ya que hay una cantidad de CO_2 remanente.

La adsorción se presenta cerca de la superficie, en los 2.4 nm, como lo muestra el perfil de densidad en todos los casos, que es donde se encuentra el pico de mayor altura. Posteriormente la concentración de CO_2 decae en los primeros 5 nm. Esto

indica una disminución en la cantidad de moléculas, posiblemente la superficie se satura con cúmulos de dióxido de carbono.

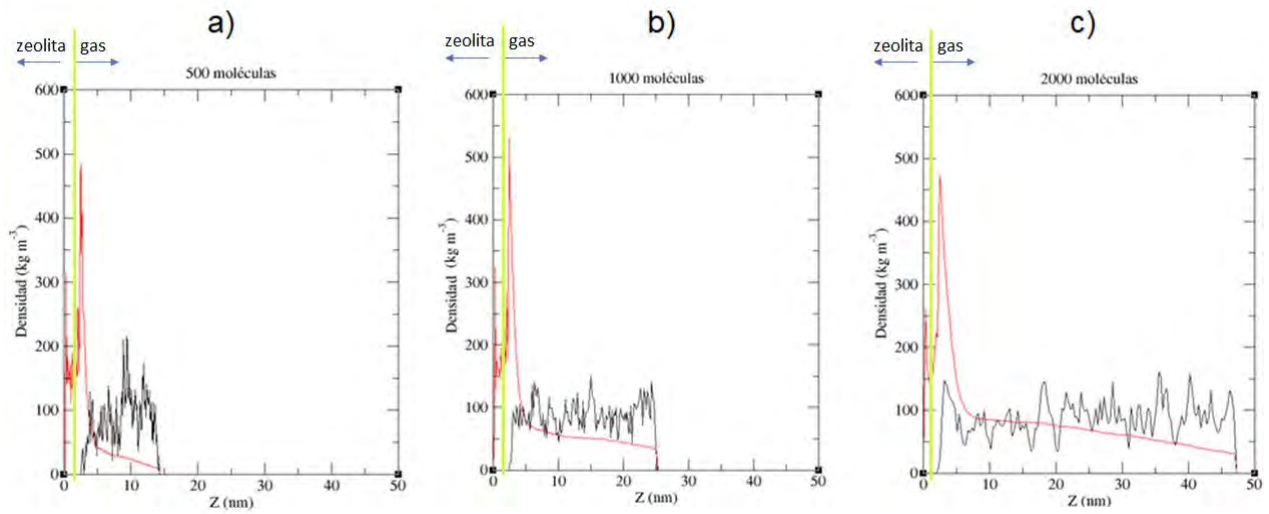


Figura 27. Perfiles de densidades para las configuraciones iniciales y finales de adsorción de CO_2 en zeolita. Las configuraciones iniciales son las líneas en color negro, mientras que para las configuraciones finales son rojas. a) Perfil de densidad para 500 moléculas de CO_2 . b) Perfil de densidad para 1000 moléculas de CO_2 . c) Perfil de densidad para 2000 moléculas de CO_2 .

La gráfica que representa al sistema inicial inicia en 3 nm, mientras que para el sistema final inicia en 0 nm, lo cual indica que la zeolita además de adsorción también experimenta la absorción, a pesar de que existen los dos fenómenos la cantidad de moléculas absorbidas son menos en comparación con las adsorbidas, esto se nota en la altura que presentan los picos que se encuentran en el intervalo de 0 a 2.4 nm, en los tres sistemas planteados el pico de mayor altura para la absorción es de alrededor de 300, mientras que para el pico representativo en la adsorción es mayor a 450 para los tres casos.

Para el sistema con 500 moléculas de CO_2 después de los 5 nm se observa un decaimiento gradual en la gráfica, lo cual indica que la concentración de las moléculas disminuyó conforme incrementó la altura en la caja de simulación, para los sistemas de 1000 y 2000 moléculas de CO_2 no se observa el mismo comportamiento, el dióxido de carbono aún se encuentra en toda la caja de simulación, aunque no en la misma proporción.

Posteriormente se integraron las curvas obtenidas en el perfil de densidad, para determinar el porcentaje de moléculas adsorbidas en la zeolita. El intervalo de integración se dividió en dos partes, la primera abarca de 0 a 2 nm para monitorear la absorción y de de 2.4 a 5 nm para la adsorción. La siguiente tabla resume los datos obtenidos.

Tabla 15

Número de moléculas adsorbidas y porcentajes de adsorción para CO₂.

No. moléculas iniciales	No. moléculas absorbidas	No. moléculas adsorbidas	Porcentaje de adsorción
500	100	363	72.6%
1000	224	485	48.5%
2000	232	625	31.3%

Con base en los datos numéricos obtenidos se observa que la hipótesis planteada anteriormente es correcta la cantidad de moléculas absorbidas es menor en comparación con la cantidad de moléculas adsorbidas. En relación con lo mencionado se observa que la cantidad de moléculas adsorbidas se encuentra relacionada a los coeficientes de difusión del sodio, la cantidad de moléculas adsorbidas incrementa cuando el valor del coeficiente es mayor, es decir, disminuyen la movilidad de los cationes en la zeolita permitiendo que los sitios internos de ésta sean ocupados por moléculas de CO₂ ya que la mayor parte de estos se concentran en los bordes de la superficie mientras que en la parte interna o la cavidad llamada sodalita donde se esperaba que se depositaran los iones sodio no fueron ocupados por completo.

Por otro lado, el porcentaje de moléculas adsorbidas disminuye conforme se incrementa la concentración de CO₂, esto se puede atribuir a la movilidad de los cationes en la zeolita, si los cationes se difunden en la zeolita se favorece el proceso de adsorción porque al encontrarse completamente distribuidos en el sólido favorecen la atracción del CO₂ y forma cúmulos en la superficie que a su vez

disminuye la absorción de CO_2 en la zeolita, mientras que a mayores concentraciones las moléculas de CO_2 forman una especie de esfera de hidratación en los cationes disminuyendo su movilidad e incrementando el porcentaje de moléculas absorbidas.

Como ya se ha comentado con anterioridad, se espera que las moléculas de CO_2 interactúen con los cationes, sin embargo, se desconoce el sitio de interacción entre ellos. Una manera gráfica de determinar el sitio de interacción es mediante la función de distribución radial. La función se calculó para el átomo de carbono y oxígeno de la molécula de CO_2 , debido a la simetría de la molécula se espera que el sitio de interacción sea en el átomo intermedio, es decir el carbono.

En la figura 28 se observa la comparación entre la función de distribución radial para el átomo de carbono y el de oxígeno. Las interacción C-Si, C-OZ (oxígeno de la zeolita) y C-Na. De acuerdo con las gráficas la probabilidad de encontrar un átomo de Na cercano a una molécula de CO_2 es mayor, tanto para el átomo de carbono como para el átomo de oxígeno.

Distribución Radial

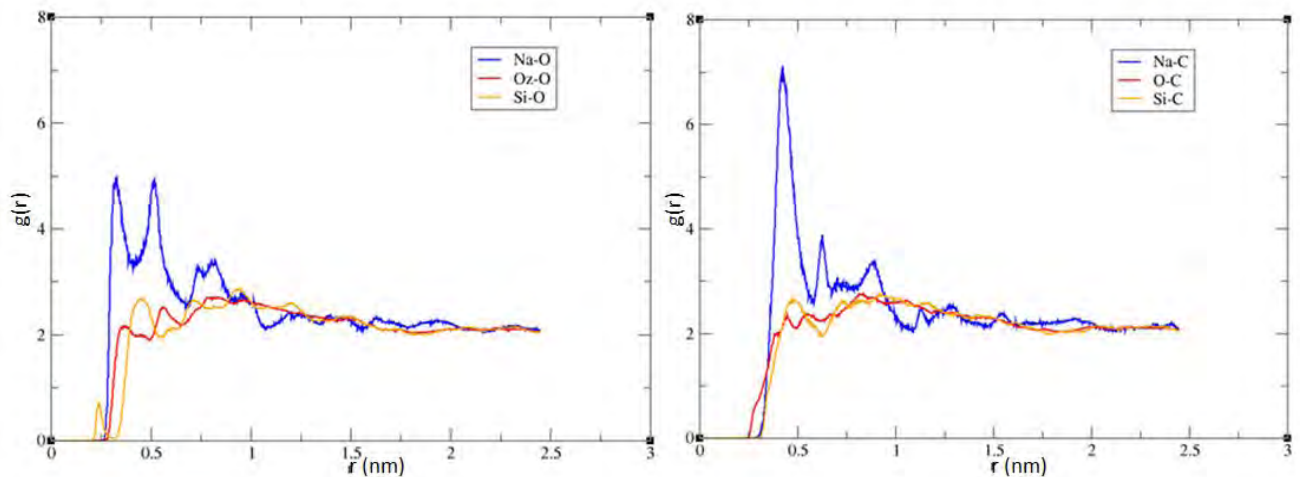


Figura 28. Gráficas de la función de distribución radial para la molécula de CO_2 con la zeolita. La gráfica de la izquierda representa las interacciones del oxígeno de la molécula de CO_2 con la zeolita, mientras que la gráfica derecha representa las interacciones del carbono de la molécula de CO_2 con la zeolita.

También podemos observar como la distancia varía para el átomo de carbono. A una distancia <0.25 nm, se encuentra la línea roja la cual representa una interacción carbono-oxígeno, sin embargo la probabilidad de que esta interacción ocurra es mucho menor que la carbono-sodio lo cual explica un porcentaje pequeño de absorción de y una mayor adsorción de las mismas.

5.3 Adsorción de SDS en la zeolita.

Esta etapa de la simulación resultó ser crucial en la simulación debido a que permitió determinar si la superficie presentaría interacciones con el surfactante para poder generar la superficie modificada.

En la figura 29 se observan las configuraciones finales para cada uno de los sistemas de SDS, las moléculas de agua se removieron para apreciar con mayor claridad la posición de las moléculas de SDS. En las configuraciones 29b, 29c y 29d se observa que algunas moléculas de SDS no se han adherido a la superficie. El número de moléculas no adsorbidas incrementa conforme incrementa la concentración de SDS además éstas se encuentran invertidas, esto probablemente se debe a que la superficie se satura y las moléculas restantes buscan estabilizarse cinéticamente por lo que se invierten como si fuera a formar una micela pero la baja concentración de las moléculas no lo permite.

Las moléculas que no fueron adsorbidas se removieron del sistema y se realizaron los análisis pertinentes para la caracterización y descripción de cada uno de los sistemas.

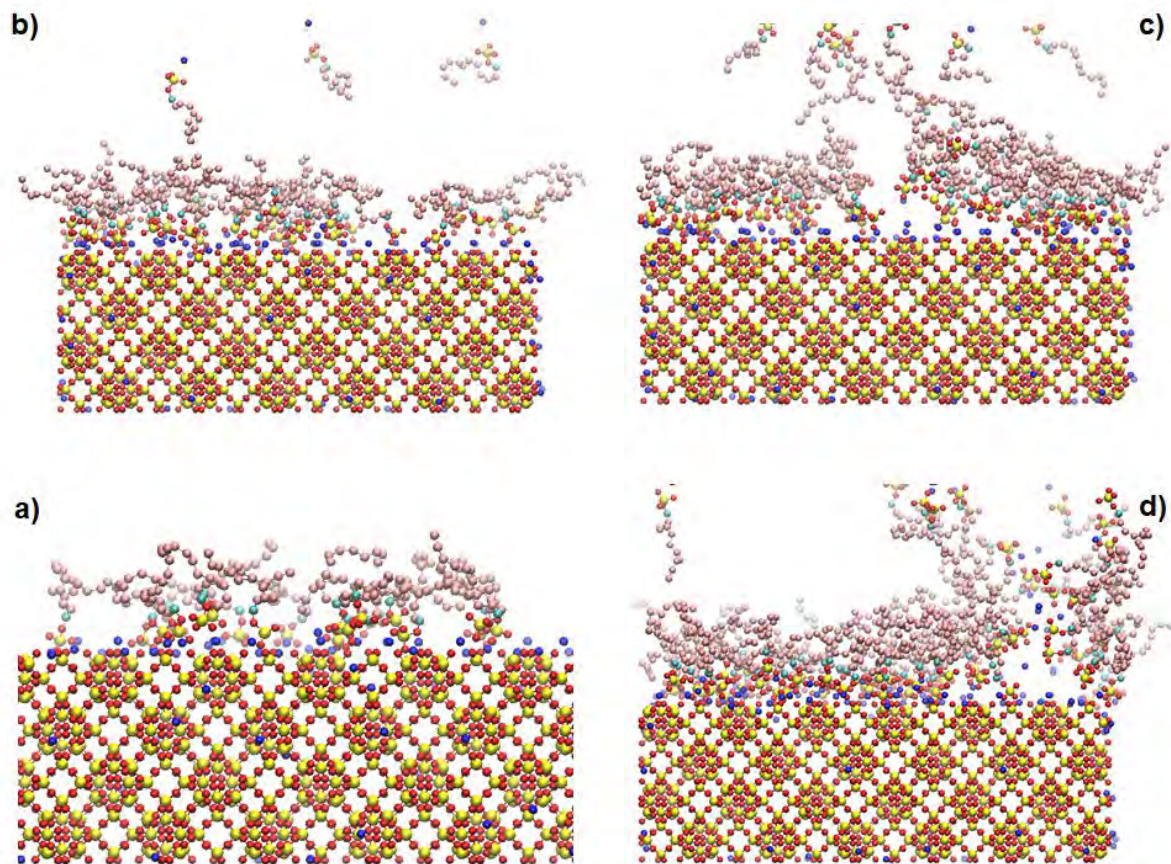


Figura 29. Configuraciones finales para los sistemas SDS-zeolita. La concentración de SDS se varió para cada configuración, a) 20 moléculas de SDS. b) 40 moléculas de SDS. c) 60 moléculas de SDS y d) 80 moléculas de SDS.

La configuración 29a representa la de menor concentración, mientras que la configuración 29d representa la de mayor concentración. De acuerdo con la hipótesis planteada la interacción surfactante-zeolita se favorecerá mediante la parte hidrofílica de la molécula. Esto se debe a la difusión de iones sodio dentro de la zeolita, al ionizar la molécula de SDS en medio acuoso se espera que los iones sodio que contrarrestan la carga de la molécula se difundan en la zeolita permitiendo que la carga positiva oriente en esa dirección a la molécula.

Se determinaron los coeficientes de difusión en el sistema para los iones sodio provenientes del SDS, se espera que a menores concentraciones de SDS el coeficiente de difusión sea menor, mientras que para las concentraciones mayores se espera que sea mayor debido a la saturación en la interfase de la superficie. Las cadenas hidrocarbonadas del SDS son más voluminosas comparadas con los iones sodio entonces a mayor concentración de SDS la cantidad de iones sodio que

penetraran la superficie será menor y por lo tanto la adsorción de SDS se verá reducida. Los resultados se resumen en la siguiente tabla,

Tabla 16

Coefficientes de difusión para Na.

No. moléculas de Na por SDS	Coefficiente de Difusión (cm ² s ⁻¹)
20	1.42x 10 ⁻⁸
40	1.45x 10 ⁻⁷
60	2.57x 10 ⁻⁷
80	5.87x10 ⁻⁷

Los valores de coeficiente de difusión coinciden con lo esperado, sin embargo, para los sistemas de 40, 60 y 80 el orden se mantiene constante, lo cual coincide con lo observado anteriormente. En la figura 29a no se observan moléculas de SDS si adsorberse, mientras que para las otras concentraciones si. Por otro lado indica que los porcentajes de adsorción se encontrarán cercanos (aproximadamente $\pm 10\%$).

Para determinar la distribución de las moléculas de SDS y la cantidad de las mismas que se encontraban adheridas a la superficie se determinó el perfil de densidades para cada uno de los sistemas.

En la figura 30 se observan los perfiles de densidad obtenidos para configuración, en los gráficos la línea negra representa la distribución de las moléculas al inicio de la simulación y la línea rojo representa la distribución final de las moléculas.

En cada una de las gráficas de la figura 30 se aprecia un pico de mayor intensidad, esto se debe a que al inicio de la simulación las moléculas de SDS se localizaban en $z = 3$ nm; una vez que el sistema corrió podemos observar un cambio significativo en la gráfica final (línea roja) ahora se observa una curva ancha que presenta dos picos en la parte superior. De acuerdo con la gráfica se puede aseverar que las moléculas del SDS se encuentran interactuando con la superficie debido a que la curva roja inicia aproximadamente en $X = 2.5$ nm, considerando que el la altura de la

zeolita es de 2.4 nm, al realizar la diferencia obtenemos una distancia de 0.1 nm entre la superficie y las moléculas de SDS, las cuales en un inicio se encontraban separadas por una distancia de 3 nm.

Las cabezas del SDS no se introducen en la superficie, la interacción entre la superficie y el SDS, se ve favorecida por los iones sodio provenientes del SDS que se depositan en la superficie.

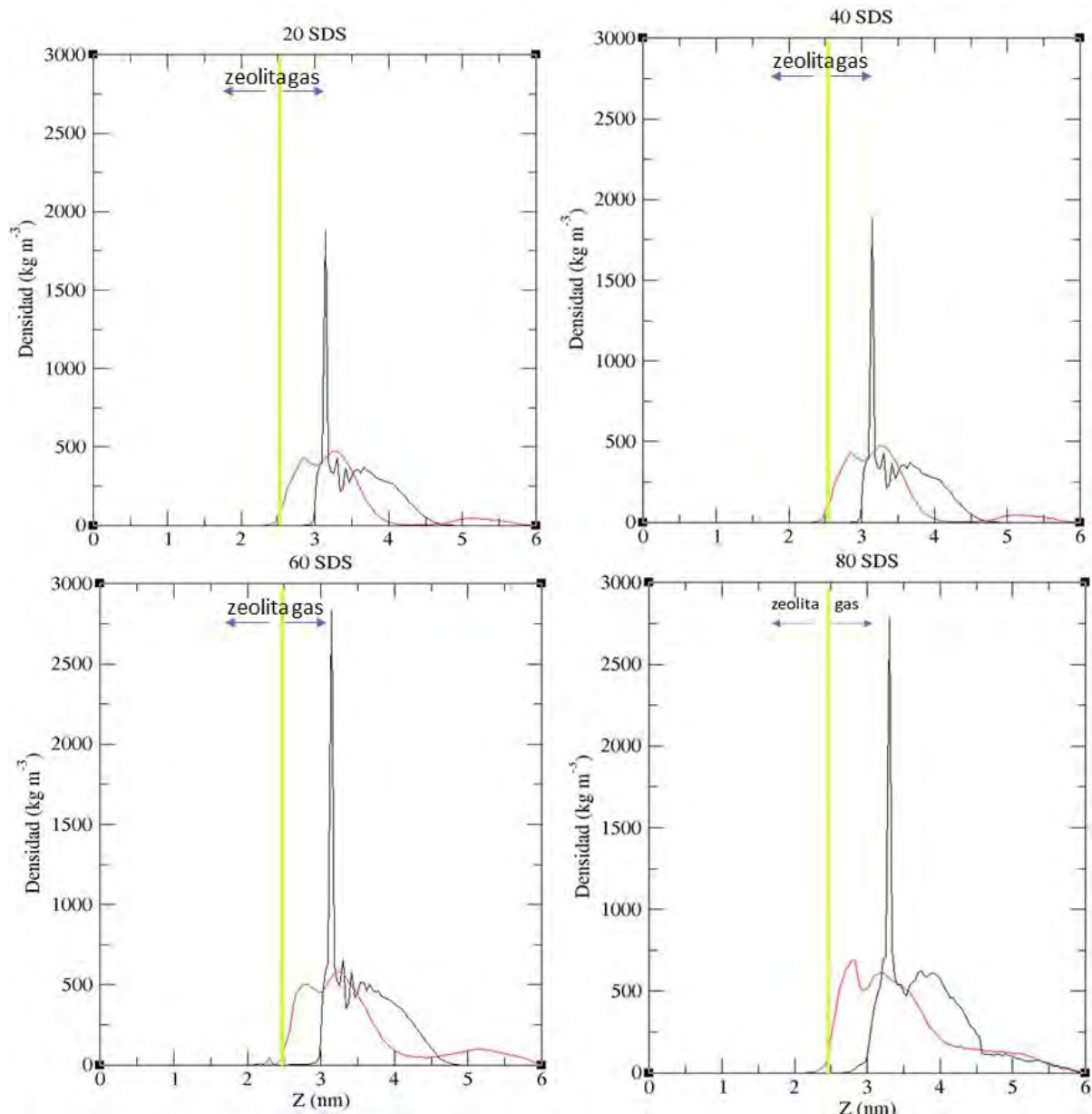


Figura 30. Perfiles de densidad para las configuraciones iniciales y finales de adsorción de SDS en zeolita. Las configuraciones iniciales son las líneas en color negro, mientras que para las configuraciones finales son rojas. a) Perfil de densidad para 20 moléculas de SDS. b) Perfil de

densidad para 40 moléculas de SDS. c)Perfil de densidad para 60 moléculas de SDS y d)Perfil de densidad para 80 moléculas de SDS.

Posteriormente se integró el área bajo la curva para determinar la densidad numérica de las moléculas de SDS. La región integrada abarca desde 2.4 nm a 4.0 nm, la cantidad de moléculas adsorbidas así como los porcentajes de adsorción se resumen en la siguiente tabla,

Tabla 17

Número de moléculas adsorbidas y porcentajes de adsorción para SDS.

No. moléculas iniciales	No. moléculas adsorbidas	Porcentaje de adsorción
20	20	100%
40	37	92.5%
60	50	83.3%
80	64	80%

Los datos numéricos calculados muestran que la mayor adsorción de SDS en la zeolita se alcanza con 60 moléculas de SDS (una solución 0.183 M), concentraciones superiores a ésta satura la superficie y disminuye la adsorción del SDS en la zeolita.

Si lo planteado anteriormente es correcto, al determinar la función de distribución radial del grupo SO_3 la probabilidad de que un átomo de sodio se encuentre cercano será mayor en comparación con la de un átomo de oxígeno o silicio de la zeolita.

La figura 31 presenta la función de distribución radial para el azufre del grupo SO_3 del SDS con los diferentes átomos presentes en la zeolita (oxígeno, silicio y sodio). La gráfica indica que la principal interacción a una distancia de aproximadamente 0.3 nm es S-Na, esto concuerda con los análisis realizados anteriormente y es otra prueba de que la cabeza del surfactante no se introduce en la zeolita. Si la cabeza del SDS se introdujera en la zeolita la probabilidad en la interacción S-O sería mayor, lo cual no ocurre.

Distribución Radial

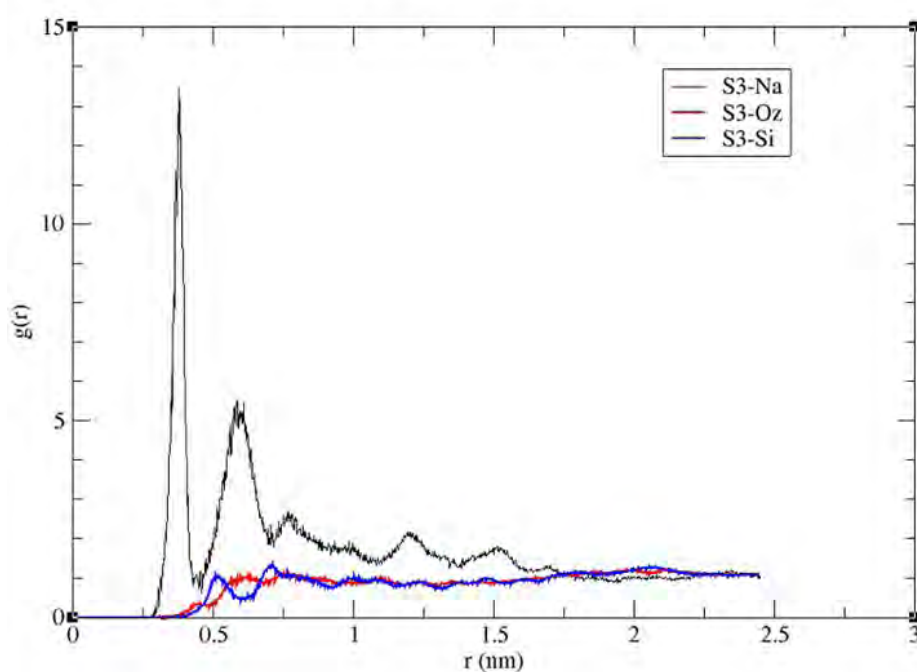


Figura 31. Función de distribución radial para el átomo de azufre, el cual se localiza en un extremo de la molécula de SDS.

De acuerdo con los experimentos realizados con soluciones de surfactantes de cadena hidrocarbonada para la captura de dióxido de carbono, la interacción del gas con el surfactante se favorece mediante la cadena hidrocarbonada, para determinar si la adsorción se debe a interacciones electrostáticas (Coulomb) fue necesario determinar el potencial electrostático en el sistema.

Para calcular el potencial el programa primero divide al sistema en rebanadas a lo largo del eje Z, determina las cargas presentes en cada rebanada y suma las cargas por rebanada. Después integra dos veces la distribución de carga. No se consideran los límites periódicos.

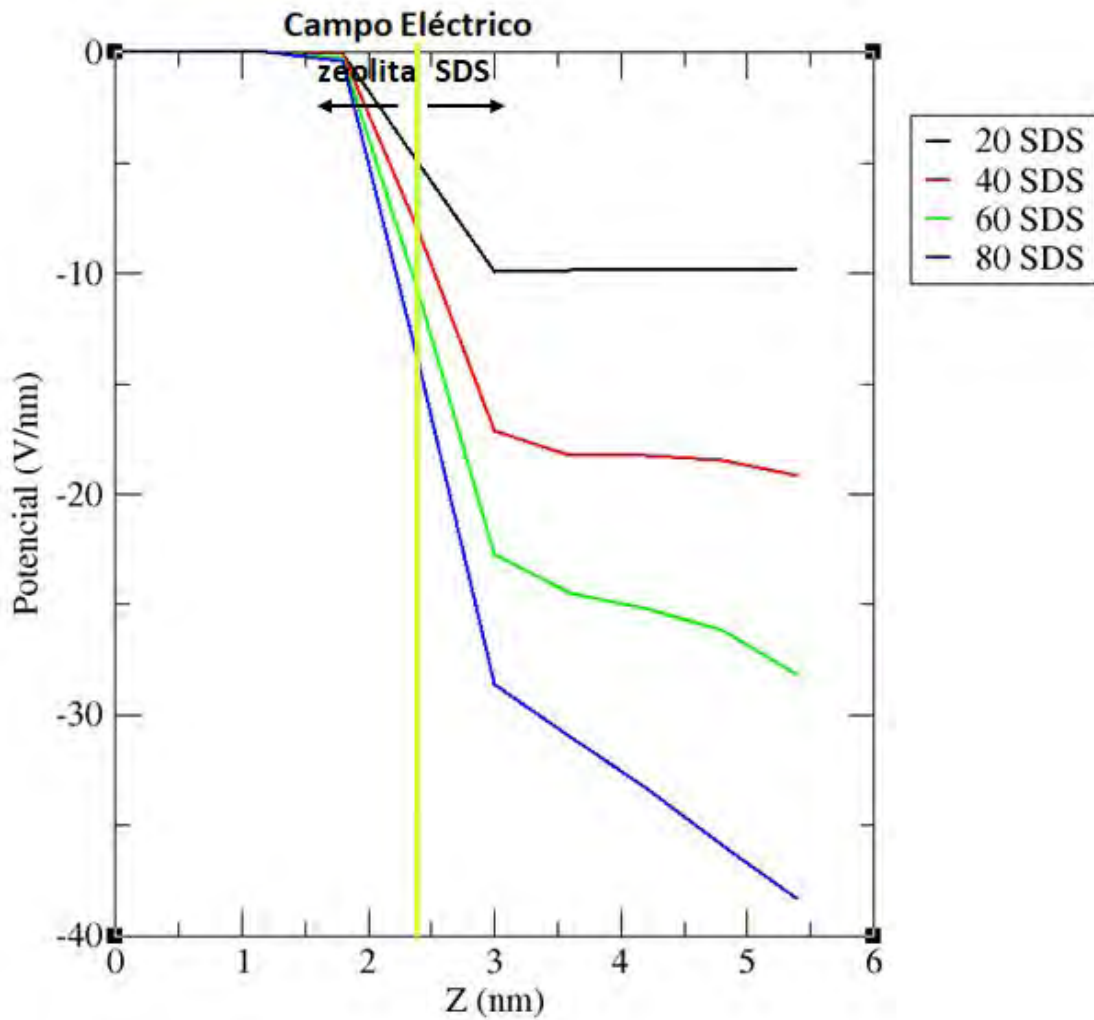


Figura 32. Gráfico de potencial para las diferentes concentraciones de SDS.

En la figura 32 se encuentran los gráficos de potencial para las diferentes concentraciones realizadas, en la gráfica se nota como el potencial en la región de 0 a 2.4 nm es nulo, lo cual coincide con lo observado, pues es en esta región donde la superficie neutra se encuentra situada. Para la región de 2 a 3 nm se observa como el potencial decae a valores negativos, esto se atribuye a la presencia de los grupos sulfato en la molécula de SDS que poseen carga negativa. Por último para la región de 3 a 5.5 nm se observan diferentes comportamientos; para una concentración de 20 SDS se observa que la recta posee pendiente igual a cero, mientras que para las siguientes concentraciones no, esto se atribuye a que la cadena hidrocarbonada no presenta carga, sin embargo, a mayores concentraciones las moléculas de SDS

experimentan deformaciones en la cadena hidrocarbonada debido a la saturación de la superficie.

5.4 Adsorción de CO₂ en la zeolita modificada.

En la última parte de la simulación 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.

En la figura 33 se muestran las configuraciones finales para una misma concentración de CO₂ (500 moléculas) a diferentes concentraciones de SDS. La imagen no muestra la caja de simulación completa, solo se destacó la zona de la interfaz sólido-gas.

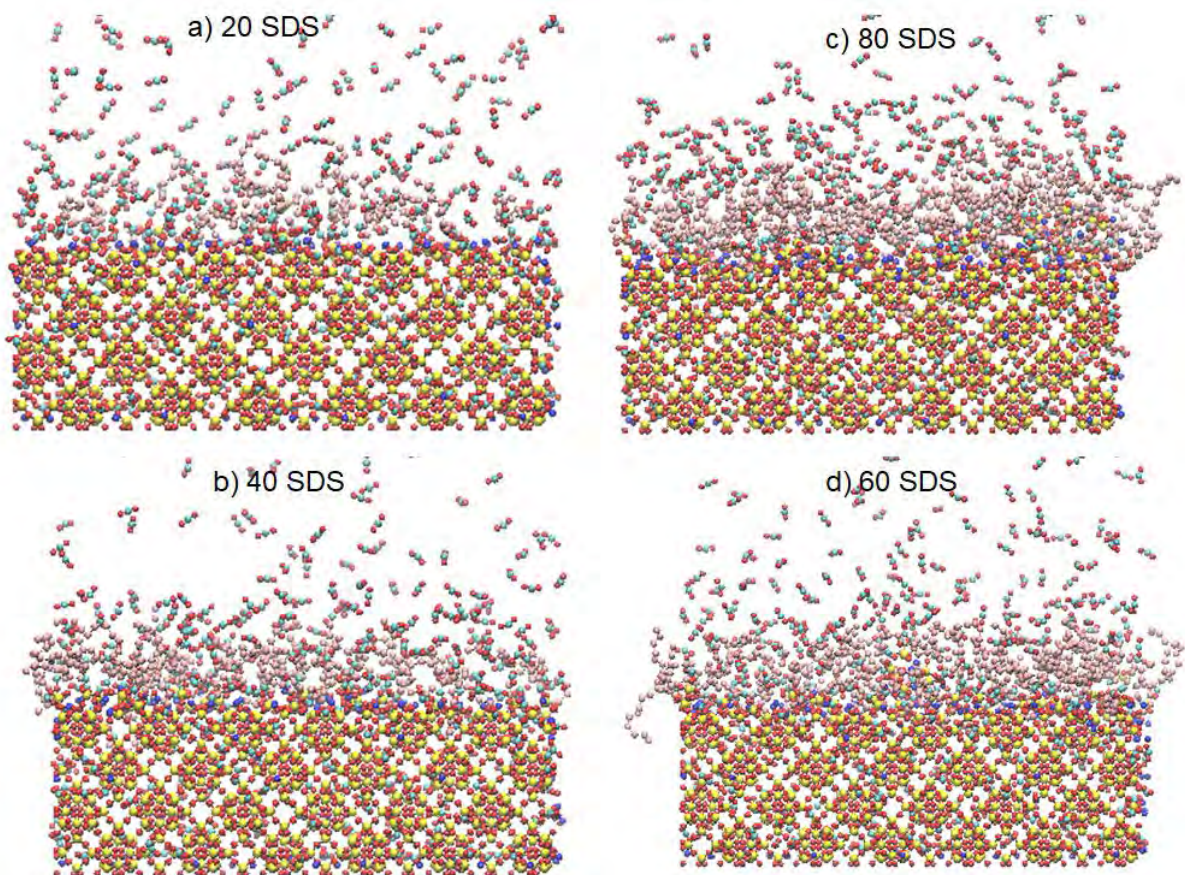


Figura 33. Configuraciones finales de adsorción de CO₂ en la zeolita modificada, para concentraciones de 500 moléculas de CO₂.

En todos los casos se observan moléculas de CO_2 cercanas a las cadenas hidrocarbonadas del surfactante lo cual hace pensar que hay un proceso de adsorción, incluso se observan algunas moléculas de CO_2 dentro de la zeolita, sin embargo no se puede realizar ninguna aseveración con respecto a un proceso de adsorción en el sistema. Para realizar una descripción más detallada de las interacciones y los fenómenos que ocurren en el sistema es necesario obtener otro tipo de análisis.

Para iniciar la descripción del sistema se determinó si la zeolita presentaba un fenómeno de adsorción o de absorción. Para ello se determinó el perfil de densidades para las diferentes concentraciones de SDS y de CO_2 .

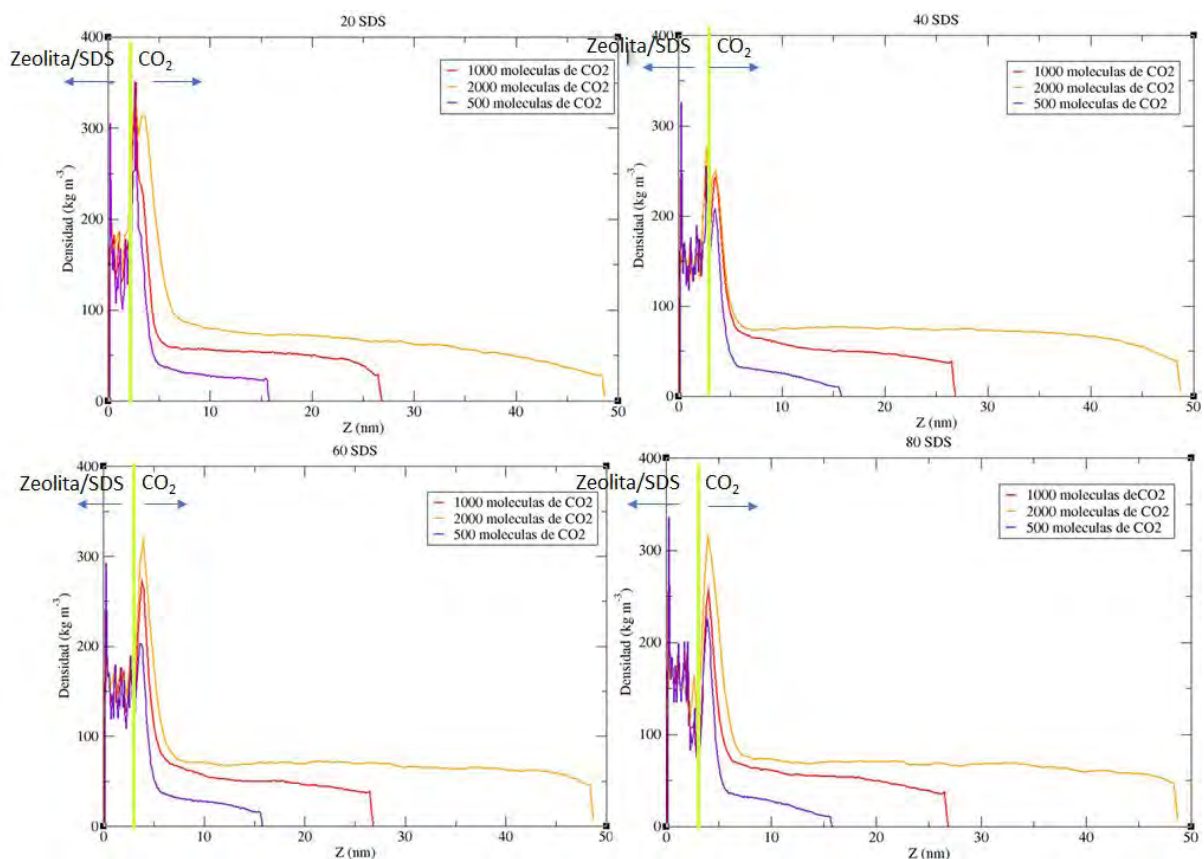


Figura 34. Perfil de densidad para las diferentes concentraciones de SDS y CO_2 .

En la figura 34 se observa el perfil de densidad para el CO_2 . Éste tipo de gráficas permite determinar la distribución del gas en la caja de simulación. Los gráficos presentan una línea que delimita la zona ocupada por la zeolita modificada y el dióxido de carbono, en las cuatro gráficas se observan dos picos de mayor

intensidad, uno en la zeolita y otro fuera de ella, los cuales se traduce en un proceso de absorción y adsorción, respectivamente.

Se integró el área bajo la curva de ambas zonas para determinar el número de moléculas absorbidas y adsorbidas en la zeolita. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla,

Tabla 18
Número de moléculas adsorbidas y porcentajes de adsorción para CO₂ en la zeolita modificada.

No. de SDS	No. moléculas iniciales	No. de moléculas absorbidas	No. moléculas adsorbidas	Porcentaje de adsorción
	500	260	350	70.0%
20 SDS	1000	220	450	45.0%
	2000	109	642	32.1%
40 SDS	500	166	373	74.6%
	1000	164	449	44.9%
	2000	144	485	24.25%
60 SDS	500	162	358	71.6%
	1000	169	460	46.0%
	2000	184	513	25.65%
80 SDS	500	179	356	71.2%
	1000	189	454	45.4%
	2000	200	598	29.9%

Con base en los datos obtenidos se observa un patrón de comportamiento. A concentraciones de 20 y 40 SDS se observa que el número de moléculas adsorbidas incrementa a bajas concentraciones de CO₂, mientras que para los sistemas de 60 y 80 SDS el número de moléculas adsorbidas incrementa conforme se incrementa la concentración del CO₂. Sin embargo al igual que en la primera parte de la simulación se favorece el proceso de adsorción sobre el de absorción.

Para todos los sistemas, el mayor porcentaje de adsorción se presenta a bajas concentraciones de CO₂ y los menores porcentajes de adsorción se presentan a altas concentraciones de CO₂. Por lo que se puede concluir que la superficie se satura con bajas concentraciones de gas.

En la primera parte de la simulación se encontró que el proceso de sorción se veía afectado por la difusión de los iones sodio, por ello se calcularon nuevamente los coeficientes de difusión de lo iones de sodio, haciendo distinción sobre su procedencia. En la siguiente tabla se resumen los valores obtenidos,

Tabla 19
Coefficientes de difusión para Na.

No. de SDS	No. moléculas de CO ₂	Coefficiente de Difusión para sodio de SDS	Coefficiente de difusión para sodio en Zeolita
20 SDS	500	9.065x10 ⁻⁹	2.049x10 ⁻¹⁰
	1000	3.226x10 ⁻¹¹	3.988x10 ⁻¹¹
	2000	1.055x10 ⁻¹⁰	1.457x10 ⁻¹¹
40 SDS	500	5.118x10 ⁻⁹	1.575x10 ⁻⁹
	1000	2.051x10 ⁻⁹	1.216x10 ⁻⁹
	2000	2.629x10 ⁻¹⁰	4.538x10 ⁻¹¹
60 SDS	500	8.649x10 ⁻¹⁰	2.008x10 ⁻¹⁰
	1000	4.329x10 ⁻¹⁰	3.701x10 ⁻⁹
	2000	1.755x10 ⁻⁹	1.387x10 ⁻¹⁰
80 SDS	500	1.386x10 ⁻⁹	4.227x10 ⁻¹⁰
	1000	3.011x10 ⁻¹⁰	7.151x10 ⁻¹⁰
	2000	1.398x10 ⁻⁹	1.067x10 ⁻⁹

El orden de los coeficientes de difusión para los iones de sodio en la zeolita son similares a los del SDS, pero no se observa una relación directa entre los valores y el número de moléculas adsorbidas. En un inicio se esperaba que al aumentar los iones de sodio en la zeolita, el grado de absorción incrementara, sin embargo se

mantiene constante con respecto a la zeolita sin surfactante porque los iones de sodio que se agregaron al sistema ahora se encargan de mantener el surfactante unido a la superficie, es por ello que los porcentajes de absorción no se ven afectados. La disminución en el valor de los coeficientes de difusión de los iones sodio provenientes del SDS indica que las cabezas de la molécula ahora se encuentran dentro de la zeolita.

Para determinar los sitios de la interacción se utilizó la función de distribución radial para el átomo de carbono en la molécula de CO_2 , con los átomos que conforman el resto del sistema (silicio, oxígeno, sodio y la cadena hidrocarbonada del surfactante, grupos E3, E2 y C2), ver figura 35.

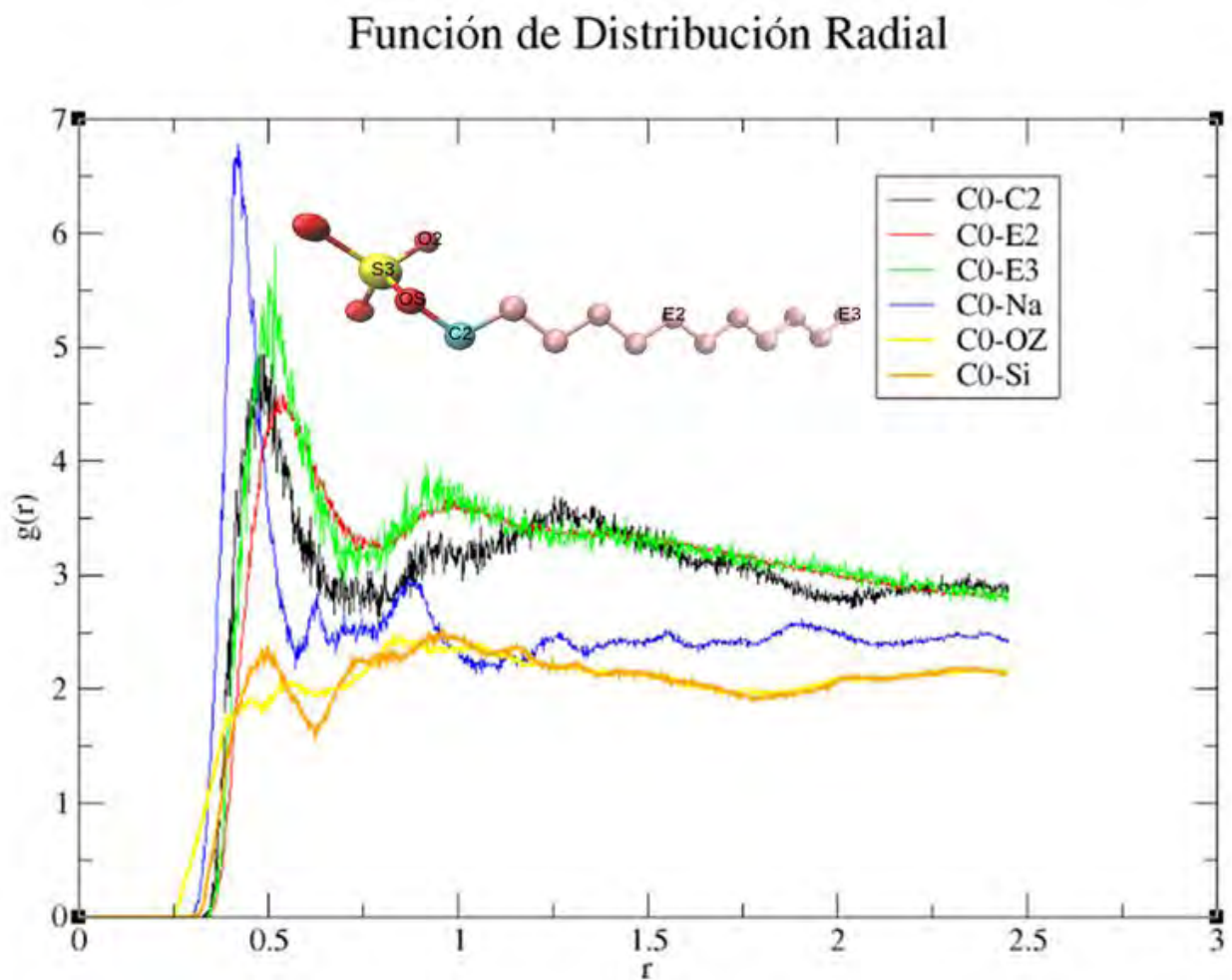


Figura 35. Gráfico de la función de distribución radial para el átomo de C de la molécula del CO_2 . Se adjunta una molécula de SDS con los sitios etiquetados.

De acuerdo con la figura 35, el átomo que presenta la mayor probabilidad de encontrarse cerca del átomo de carbono de la molécula de CO_2 , es el sodio, si se compara la probabilidad de interacción Na-CO_2 con la probabilidad obtenida en la primera parte de la simulación, ésta no incrementa, se mantiene constante. Lo cual explica que los porcentajes de absorción se mantengan similares.

Es importante aclarar que en el gráfico sólo se consideran los iones de sodio de la zeolita, no los provenientes del SDS. Porque como se observó en la segunda parte de la simulación las cabezas presentan una interacción coulombica con sus respectivos iones sodio ($E=400-4000 \text{ KJ/mol}$), la cual es más estable y de mayor fuerza comparada con una ion-dipolo ($E=3-15 \text{ KJ/mol}$) [69]. Después el grupo CH_3 del SDS, de acuerdo con la literatura la zeolita modificada presentará adsorción de CO_2 en la cadena hidrocarbonada del surfactante, los resultados de la función de distribución radial muestran que la segunda interacción que favorece el proceso de adsorción es $\text{CH}_3\text{-CO}_2$, según Zhang y cols. [14] el CO_2 es una molécula aceptora de electrones, lo cual explica con mayor precisión las interacciones observadas. La zeolita modificada presenta saturación de la interfaz con una concentración de 80 SDS, sin embargo, los datos no muestran una disminución en el grado de adsorción. Lo que ocurre es que los grupos CH_3 y el grupo CH_2 que se encuentra unido a la cabeza del surfactante actúan como los iones sodio de los bordes de la primera parte de la simulación.

Por último los grupos CH_2 que conforman el resto de la cadena poseen la cuarta probabilidad. Al analizar los gráficos se observa que los principales sitios de adsorción sí ocurren en la cadena hidrocarbonada como lo mostraron los estudios de Zhang y cols. [14]

La probabilidad de que la molécula de CO_2 presente una interacción con los átomos de silicio y los oxígenos que rodean al mismo es menor en comparación con las otras, debido a la presencia de las otras moléculas de mayor volumen.

En el ámbito experimental Zhong y cols. [19] realizaron un estudio sobre el efecto de una disolución de SDS sobre una zeolita 13X, para la separación de una mezcla de $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$. La gráfica más significativa es la siguiente,

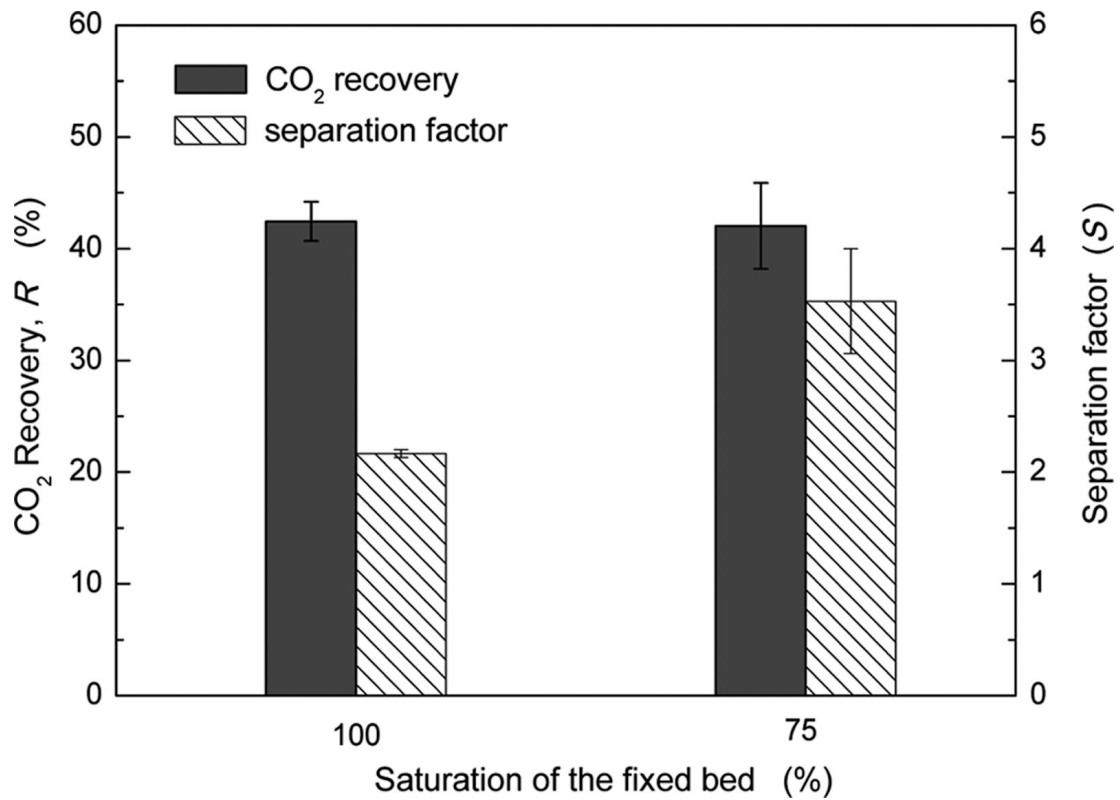


Figura 36. Comparación de la recuperación de CO₂ y el factor de separación obtenidos a diferentes saturaciones en la zeolita 13X. Los experimentos se llevaron a cabo a 277.15 K y a una presión inicial de 5.2 MPa.[17]

Como se observa en la figura 36 trabajaron dos puntos de saturación y en ambos casos el porcentaje de recuperación para el CO₂ fue el mismo, sin embargo el factor de separación mejora con una menor saturación.

Lo mismo ocurrió en el estudio teórico que se llevó a cabo en este proyecto, el incremento en la concentración de SDS en el sistema no afectó el comportamiento de adsorción en la superficie. Por lo que se puede añadir que los modelos utilizados durante la simulación son de buena calidad.

Capítulo 6

Conclusiones

En éste trabajo se propuso una zeolita tipo Na-Y silícea modificada mediante la adsorción de SDS en la superficie para incrementar la adsorción de CO₂, sin embargo, los porcentajes de adsorción no se incrementaron como se esperaba, se mantuvieron en valores similares a los que presentó la zeolita sin surfactante. Los resultados mostraron que la zeolita tipo Na-Y silícea además de adsorción, también experimenta absorción. A pesar de que el proceso de absorción no es cuantitativo frente al de adsorción de alguna forma contribuye en la captura de de CO₂.

Por otro lado se planteó una composición silícea para favorecer las interacciones Si-CO₂ pero los resultados mostraron que los iones presentes en la superficie son los que favorecen los procesos de sorción. En éste caso los iones sodio que no provienen del SDS en la zeolita modificada favorecieron la absorción mientras que las cadenas hidrocarbonadas del SDS favorecieron la adsorción del CO₂. Al agregar SDS al sistema la concentración de los iones sodio no incrementó la absorción, esto se traduce en disponibilidad, los iones que acompañaban al SDS, por estabilidad, prefieren mantenerse unidos. Es por eso que la absorción no incrementó con la presencia de SDS.

La zeolita adsorbe SDS pero se satura a concentraciones bajas, 40 SDS, a mayores concentraciones el porcentaje de adsorción disminuye. Lo cual no podría ser empleado para remover surfactantes de tipo aniónico que se encuentren en una solución, debido a la gran cantidad de sólido que se requeriría.

Debido a la porosidad que presenta la superficie, los iones sodio provenientes del SDS se difundieron en el sólido, de modo que las moléculas de SDS adsorbidas presentaban la cadena hidrocarbonada fuera de la superficie. Para ésta parte de la

simulación se puede aseverar que las hipótesis sobre el comportamiento del sistema se cumplen.

Otro factor importante son los campos de fuerza utilizados durante las simulaciones, tanto la zeolita como el dióxido de carbono presentaron comportamientos a los reportados en experimentos, por lo que los campos pueden ser utilizados para análisis posteriores.

Si bien la hipótesis planteada al inicio del proyecto resultó ser falsa, la utilidad de éste para la remoción de dióxido de carbono no puede ser descartada en el ámbito ambiental.

Trabajo a futuro

De acuerdo con los resultados obtenidos, los iones presentes en una zeolita son de suma importancia para promover los procesos de sorción en ella. Debido a esto se propone estudiar diferentes escenarios en la adsorción de dióxido de carbono sobre zeolitas:

1. Presencia de agua en el sistema.

El agua como se mencionó puede favorecer la formación de hidratos, sin embargo, puede favorecer procesos de nucleación, los cuales pueden acelerar el proceso de adsorción.

2. Impurezas en la superficie

Para realizar estudios sobre las impurezas sería conveniente estudiar el mismo sistema pero en presencia de cationes como el litio (Li) o el calcio (Ca). Sin embargo el sistema presentaría mezclas de iones, lo cual también puede influir en el fenómeno de sorción.

2. Interacción de CO₂ con otros surfactantes, ya sea aniónicos, catiónicos o no iónicos, depositados sobre estos materiales sólidos.

Para evitar este tipo de situaciones (mezclas de iones), también es necesario explorar diferentes tipos de surfactantes como los no iónicos, los cuales no generarían mezclas de iones en el sistema. Por otro lado se puede estudiar las mezclas de iones mediante la presencia de surfactantes anfotéricos y los catiónicos, además la longitud de la cadena hidrocarbonada así como los grupos funcionales presentes en las mismas también son un factor determinante en la adsorción.

3. Estudiar y analizar el efecto del arreglo estructural en la zeolita.

Existen diversos tipos de zeolitas, las cuales se han clasificado con base en el tamaño de poro y su composición (aluminosilicatos). La presencia de aluminio en la estructura genera un carácter ácido sobre la superficie que también podría afectar los procesos de sorción.

En general, al realizar un estudio teórico computacional de los sistemas anteriormente propuestos, se obtiene un punto de comparación para discernir entre los modelos aplicables y los modelos factibles.

4. Aplicaciones a futuro.

Los métodos de intercambio catiónico en el agua, se utilizan para disminuir la dureza del agua. En éste proceso sustituye los iones calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} por otros iones como el ion sodio Na^+ y el ion potasio K^+ . Esto se logra haciendo fluir el agua por un contenedor lleno de una resina que contenga los iones sodio y potasio. Los iones en la resina son intercambiados por los iones causantes de la dureza del agua.

La dureza en el agua no permite que un jabón haga espuma y por ello la gente suele utilizar una mayor cantidad de producto, lo cual contamina mayores cantidades de agua. Los detergentes solían contener tripolifosfatos (TPF) y carbonato de sodio que permitían remover los iones calcio y magnesio presentes en el agua. Sin embargo, los fosfatos provocan efectos nocivos e irreversibles en lagos y ríos. El carbonato de sodio presenta la desventaja de que es poco eficiente para eliminar al magnesio presente en el agua debido a que el carbonato de magnesio formado es soluble. Por lo anterior, las compañías fabricantes de detergentes enfocaron sus estudios hacia los usos potenciales de las zeolitas. En la actualidad, en Estados Unidos de América el 81% del total de la producción de zeolitas se destina a la fabricación de detergentes [29].

Los desechos zeolíticos presentes en detergentes pueden encontrarse impregnados de SDS y iones sodio, por lo que éste residuo cotidiano puede fungir como sorbente de CO_2 como se comprueba en éste estudio sin tratamientos costosos, sólo removiendo las moléculas de agua del sólido.

Referencias

- [1] El medio ambiente en México, 2013-2014. Cambio climático, recuperado de http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/05_atmosfera/5_2_2.html
- [2] Romero, J. C. (2007). *Combustión de CH₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre* (Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza).
- [3] Miller, Bruce. (2017). *Clean Coal Engineering Technology (2ª edición)*. Butterworth-Heinemann.
- [4] Chaffee L., Alan, Knowles P., Gregory, Liang, Zhijian, Zhang, Jun, Xiao, Penny y Webley A. Paul.(2007). CO₂ capture by adsorption: Materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1), 11-18.
- [5] Population growth vs. emissions growth, publicado en 2009, recuperado de: <http://www.easterbrook.ca/steve/2009/06/population-growth-vs-emissions-growth/>
- [6] Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC). Climate Change 2001, third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, UK: Cambridge University Press; 2001. Recuperado de https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml
- [7] Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático, 1998. Recuperado de <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>
- [8] Davison, John.(2007). Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy*, 32(7), 1163-1176.
- [9] Vega, Lourdes F. (2011). *El CO₂ como recurso. de la captura a los usos industriales (2ª edición)*. Fundación Gas Natural.
- [10] Amann G., Jean-Marc y Bouallou, Chakib.(2009). 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+TriEthyleneTetrAmine. *Energy Procedia*, 1(1), 909-916.

- [11] Orozco A., Gustavo, Lanchet, Véronique y Mackie D., Allan.(2014). A molecular simulation study of aqueous solutions of amines and alkanolamines: mixture properties and structural analysis. *Molecular Simulation*, 40(1-3), 123-133.
- [12] Schäffer, A., Brechtel, K. y Scheffknecht, G.(2012). Comparative study on differently concentrated aqueous solutions of MEA and TETA for CO₂ capture from flue gases. *Fuel*, 101, 148-153.
- [13] Zhang, Wenting, Ye, Longtao y Jiang, Juncheng.(2015). CO₂ capture with complex absorbent of ionic liquid, surfactant and water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 227-232.
- [14] Zhang, Jianling, Han, Buxing, Zhao, Yueju, Li, Jianshen, Hou, Minqiang y Yang, Guanying.(2011). CO₂ capture by hydrocarbon surfactant liquids. *Chemical Communications*, 47(3), 1033-1035.
- [15] Nelson O., Thomas, Coleman I. J., Luke, Kataria, Atish, Lail, Marty, Soukri, Mustapha, Quang Viet, Dang y Zahra Abu R.M., Mohammad.(2014). Advanced Solid Sorbent-Based CO₂ Capture Process. *Energy Procedia*, 63, 2216-2229.
- [16] Lima O., A. E., Gomes M., V. A. y Lucena P., S. M.(2015). Theoretical study of CO₂:N₂ adsorption in faujasite impregnated with monoethanolamine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(3), 663-669.
- [17] Lara, Yolanda y Romero, Luis M.(2017). Amine-impregnated Alumina Solid Sorbent for CO₂ capture. *Energy Procedia*, 114, 2372-2379
- [18] Ünveren, Elif Erdal, Monkul, Bahar Özmen, Sanoğlan, Şerife, Karademir, Nesrin, Alper, Erdoğan.(2017). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, 3(1), 37-50.
- [19] Zhong, Dong-Liang, Li, Zheng, Lu, Yi-Yu, Wang, Jia-Le, Yan, Jin y Qing, Sheng-Lan.(2016). Investigation of CO₂ Capture from a CO₂ + CH₄ Gas Mixture by Gas Hydrate Formation in the Fixed Bed of Molecular Sieve. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 55, 7973-7980.

- [20] Frilette, V. J., Weisz, P.B. y Golden, R.L.(1962). Catalysis by crystalline aluminosilicates I. Cracking of hydrocarbon types over sodium and calcium "X" zeolites. *Journal of Catalysis*, 1(4), 301-306
- [21] Harlick, Peter J. E. y Tezel, Handan F.(2004). An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 76(1-3), 71-79.
- [22] Zhu, Lin y Seff, Karl.(1999). Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(44), 9512-9518.
- [23] Calero, Sofía, Dubbeldam, David, Krishna, Rajamani, Smit, Berend, Vlugt, Thijs J. H., Denayer, Joeri F. M., Martens, Johan A. y Maesen, Theo L. M.(2004). Understanding the Role of Sodium during Adsorption: A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (36), 11377-11386.
- [24] Tang, Samantha L. Y., Smith, Richard L. y Poliakoff, Martyn. (2005). Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY. *Green Chemistry*, 7(11), 761-762.
- [25] AGENTES TENSOACTIVOS "ATA" O SURFACTANTES "S" Y SU APLICACIÓN INDUSTRIAL, recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ata_10205.pdf
- [26] Tadros, Th. F. (1984). Surfactants. Academic Press.
- [27] Cartes, Pamela y Pereira, Juan Carlos.(2016). Emulsions as templates using in elaboration of porous materials. *Revista Ingeniería UC*, 23, 308-318.
- [28] Rosen, Milton J. y Kunjappu, Joy T. (2012). Surfactants and interfacial phenomena (4^a edición). John Wiley & Sons, Inc.
- [29] Bosch, Pedro y Schifter, Isaac. La zeolita una piedra que hierve, recuperado de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html
- [30] Aguirre Campuzano, Carlos Edgardo. (1993). *Estudio de zeolitas de hierro por el efecto Mössbauer y la resonancia paramagnética electrónica* (Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México).

- [31] Grupo Carbono. Alotropía-Grupo 14, Publicado por Carla Martín Ruiz, recuperado de: <http://slideplayer.es/slide/4754789/>
- [32] Silicate structures, structural formula, Neso-, Cyclo- and Soro- Silicates, publicado por Prof. Stephen A. Nelson, Tulane University, recuperado de: http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/silicate_structures%2006.htm
- [33] Aguilar-Armenta, Gelacio, Hernandez-Ramirez, Guadalupe, Flores-Loyola, Erika, Ugarte-Castañeda, Alejandra, Silva-González, Rutilo, Tabares-Muñoz, Cristobal, Jimenez-Lopez, Antonio y Rodríguez-Castellón, Enrique. (2001). Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂ and CH₄ in Cation-Exchanged Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (7), 1313-1319.
- [34] Giuseppe Gianetto P. (1990). Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Innovación Tecnológica.
- [35] Niu, Guoxing, Huang, Yao, Chen, Xiaoyin, He, Jianming, Liu, Yong y He, Adi. (1999). Thermal and hydrothermal stability of siliceous Y zeolite and its application to high-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis B: environmental*, 21, 63-70.
- [36] Smith, J. V. (1974). Molecular Sieve Zeolites-I, Ch. Faujasite-Type Structures: Aluminosilicate Framework: Positions of Cations and Molecules: Nomenclature. (171-200). American Chemical Society.
- [37] Interacciones moleculares, recuperado de: <http://agalano.com/Cursos/Enlace/P14-InteraccionesMol.pdf>
- [38] Fuerzas intermoleculares, recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/FuerzasIntermoleculares_11310.pdf
- [39] Fuerzas intermoleculares. Fuerzas intramoleculares, recuperado de: http://www.biorom.uma.es/contenido/av_biomo/FigT3/Fig3_21.jpg
- [40] Brown, Theodore L., LeMay, H. Eugene, Bursten, Bruce E., Jr., y Burdge, Julia R. (2004). Química: La ciencia central (9ª edición), Pearson Prentice Hall.
- [41] Chang, Raymond. (2010). Química (10ª edición), The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [42] Unidad 3. Fenómenos de superficie. Adsorción, publicado por Mtra. Josefina Viades Trejo, recuperado de:

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenosuperficiales.Adsorcion_23226.pdf

- [43] Masel, Richard I. (1996). Principles of Adsorption and Reaction on solid surfaces (2ª edición). John Wiley & Sons, Inc.
- [44] Castellan, Gilbert W.(1983).Physical Chemistry (3ª edición), Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [45] Butt, Hans-Jürgen, Graf Karlheinz y Kappl, Michael (3ª edición), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [46] Vallverdú, Jordi.(2014). What are simulations? An Epistemological Approach. *Procedia Technology*, 13, 6-15.
- [47] Varenne, Franck. (2001). What does a simulation prove? *Society for Computer Simulation*, 549-554.
- [48] Allen, M.P. y Tildesley, D.J.(1991). Computer simulation of liquid (2ª edición). Oxford University Press.
- [49] Ashcroft, Neil. W. y Mermin, N. David. (1976). Solid State Physics. Harcourt College Publishers.
- [50] van Gunsteren, Wilfred F. y Berendsen, Herman J. C.(1990). Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 29(9), 992-1023.
- [51] Ravichandran, S., Sen, U., Chakrabarti, C. y Dattagupta, J. K. (1999). Cryocrystallography of a Kunitz-type serine protease inhibitor: the 90 K structure of winged bean chymotrypsin inhibitor (WCI) at 2.13 Å resolution. *Acta Cryst. D55*, 1814-1821.
- [52] Frenkel, Daan y Smit, Berend. (2002). Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications (2ª edición). Academic Press.
- [53] Ruiz Millán, Andrea. (2015). *Estudio de Simulación Molecular del Agua* (Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla).
- [54] Model Box Periodic Boundary Conditions, Central Michigan University, recuperado de: <http://isaacs.sourceforge.net/phys/psc.html>

- [55] Sean Kim, Changsung. (2007). Nonequilibrium Molecular Dynamics Approach for Nanoelectromechanical Systems: Nanofluidics and its Applications. *Journal of Fluids Engineering*, 129(9), 1140-1146.
- [56] Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D.P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen y H. J. C. Berendsen.(2005) "Gromacs User Manual version 4.0", www.gromacs.org.
- [57] Smith, W. y Todorov, I.T. (2016). THE DL-POLY 4 USER MANUAL, Daresbury Laboratory, Cheshire, England.
- [58] Jiang, Carl Y. H.(2014). A New Approach to Model Adsorption in Heterogeneous Phase System with Monte Carlo Method, *American Journal of Materials Science*, 4(1), 25-38.
- [59] Hockney, R.W. (1970). The potential calculation and some applications, *Methods Computational Physics*, 9(1), 136–211.
- [60] Potter, D.E. (1972). Computational Physics. Gwo Shing .
- [61] Fusti-Molnár, L. y Pulay, P. (2003). Gaussian-based first-principles calculations on large systems using the Fourier Transform Coulomb method. *Journal of Molecular Structure*, 666(1), 25-30.
- [62] Database of Zeolite Structures, aprobada por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de la Zeolita (IZA-SC), disponible en: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>
- [63] Makrodimitris, Konstantinos, Papadopoulos, George K. y Theodorou, Doros N.(2001) Prediction of Permeation Properties of CO₂ and N₂ through Silicalite via Molecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(4),777-788.
- [64] Dióxido de Carbono , disponible en: <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/DioxiCar.htm>
- [65] Propiedades termofísicas de sistemas fluidos, disponible en: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [66] Parámetros por publicar, trabajo desarrollado en el grupo.
- [67] Nguyen, Hoang M., Phan, Chi M. y Sen, Tushar. (2016). Degradation of sodium dodecyl sulfate by photoelectrochemical and electrochemical processes, *Chemical Engineering Journal*, 287, 633-639.

- [68] Núñez-Rojas, Edgar y Dominguez, Hector. (2011). Computational studies on the behavior of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at TiO₂(rutile)/water interfaces, *Journal of colloid and interface science*, 364, 417- 427.
- [69] Silberberg, Martin S.(2012). Chemistry:The Molecular Nature of Matter and Change (6a edición). McGraw-Hill.