

**CAPTURA DE CO₂ POR MEDIO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS CONFORMADOS
POR LOS CATIONES [omim] Y [hmmim] CON LOS ANIONES [(PFBu)SO₃] y
[(PFOc)SO₃] PARA DISMINUCIÓN DE GAS DE EFECTO INVERNADERO**

CAMILA ANDREA DEVIA DIAZ GRANADOS

JESSICA LIZETH RODRIGUEZ APONTE

Proyecto integral de grado para optar al título de:

INGENIERA QUÍMICA

Directora

SOL MILENA MEJÍA CHICA

Química

Codirector

OSVALDO YÁNEZ OSSES

Ingeniero bioinformático

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ D.C

2022

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del director

Firma del presidente jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dr. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario general

Dr. JOSE LUIS MACIAS RODRIGUEZ

Decana de Facultad Ingenierías

Ing. NALINY PATRICIA GUERRA PRIETO

Director Programa de Ingeniería Química Ing.

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan su agradecimiento a:

Sol Milena Mejía Chica química, doctora en ciencias químicas y directora de trabajo de grado, por sus aportes, orientación y conocimiento a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Oswaldo Yáñez Osses Ingeniero bioinformático, doctor en fisicoquímica molecular y codirector por las ayudas brindadas, su orientación, por su conocimiento y experiencia en el área de investigación.

A las personas del grupo de investigación de la línea de química computacional, Fitoquímica universidad javeriana (GIFUJ) de la Pontificia Universidad Javeriana por su ayuda en el desarrollo del trabajo y por sus conocimientos computacionales.

A todos nuestros profesores que a lo largo de la carrera nos brindaron todos sus conocimientos y experiencia.

A la Universidad de América por acogernos durante toda nuestra carrera y permitir nuestra formación como Ingenieras Químicas.

Finalmente, a todos nuestros seres queridos por hacer posible este gran logro.

DEDICATORIA

Dedico este triunfo especialmente a mis padres Robert y Mónica que los amo con mi alma y que gracias a ellos hoy este sueño se hizo realidad, a mi abuela María Victoria que gracias a ella soy la mujer que soy hoy en día, a mis amigos y familiares que me apoyaron durante todo este proceso y a mis angelitos que están en el cielo Israel Devia y Brandy.

Camila Andrea Devia Diaz Granados

DEDICATORIA

Le dedico este logro primero a Dios por permitirme culminar esta meta y por siempre brindarme las mejores bendiciones. A mi madre Diana Aponte porque gracias a ella y a sus esfuerzos soy la mujer que soy hoy en día, porque siempre me ha dado lo mejor sin importar que, ha estado conmigo sin importar las adversidades y porque su amor es incondicional, sin su apoyo no habría logrado culminar este ni ningún proceso. A mi abuelita Rosa Pérez que es mi segunda madre, ha estado conmigo siempre y me ha ayudado cuando más lo necesito. A mi hermana Sara Sophia por ser mi más grande compañía y por su amor incondicional. A Oddy y Milu por su amor y fiel compañía en mis horas de traspasado, a mis padrinos Sandra y Luis por su amor y apoyo siempre y a mis angelitos en el cielo, especialmente a mi abuelito Genaro y mi hermana Maia por guiarme, por su amor y por nunca dejarme sola.

A todos mis amigos que me acompañaron a lo largo de la carrera y me dejaron muchas enseñanzas. A Alhiris porque desde la primera clase hasta la última siempre me ayudo sin esperar nada a cambio y, por último, pero no menos importante a mi amiga y compañera de tesis Camila, por sus ocho años de amistad incondicional, por su apoyo en todo momento y por ser parte fundamental en este proceso culminado, sin ella no hubiera sido posible este trabajo.

Jessica Lizeth Rodriguez Aponte

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	15
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	24
1. MARCO TEÓRICO	25
1.1 Procesos de separación	25
1.1.1 <i>Absorción</i>	25
1.1.2 <i>Desorción</i>	25
1.1.3 <i>Adsorción</i>	26
1.2 Líquidos iónicos	26
1.2.1 <i>Cationes</i>	27
1.2.2 <i>Aniones</i>	29
1.3 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos	31
1.4 Toxicidad de los líquidos iónicos	32
1.5 Química computacional	33
1.6 Propiedades termodinámicas	33
1.6.1 <i>Cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG)</i>	34
1.6.2 <i>Cambio en la entropía (ΔS)</i>	34
1.6.3 <i>Cambio en la entalpía (ΔH)</i>	35
1.6.4 <i>Cambio de la energía potencial (ΔE)</i>	35
1.7 Exploración de la superficie de energía potencial (SEP)	35
1.8 Caracterización de interacciones débiles	36
1.8.1 <i>Interacciones atractivas fuertes o puentes de hidrógeno</i>	37
1.8.2 <i>Interacciones dispersivas o fuerzas de Van der Waals</i>	39

1.8.3	<i>Interacciones repulsivas o repulsión estérica</i>	41
1.8.4	<i>Índice de interacción no covalente (NCI)</i>	43
1.8.5	<i>Potencial electrostático</i>	43
2.	METODOLOGÍA	45
2.1	Modelamiento de los líquidos iónicos: cationes y aniones	45
2.2	Modelamiento de la interacción entre los líquidos iónicos y el CO ₂	45
2.3	Cálculo de la capacidad de absorción de los líquidos iónicos frente a la molécula del CO ₂	46
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
3.1	Estructuras	53
3.2	Propiedades termodinámicas	57
3.3	Mínimos globales	65
3.4	Índice de interacciones no covalentes (NCI)	68
3.1	Superficie de potencial electrostático	73
4.	CONCLUSIONES	76
	BIBLIOGRAFÍA	77
	ANEXOS	85

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Evolución de concentración de CO ₂ en la atmósfera	19
Figura 2. Incidencia antropogénica en el aumento del CO ₂	20
Figura 3. Representación de sistemas de captura de CO ₂ en centrales térmicas de producción de electricidad	21
Figura 4. Molécula 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio	28
Figura 5. Molécula 1-octil-3-metilimidazolio	29
Figura 6. Molécula perfluorobutanosulfonato	30
Figura 7. Molécula heptadecafluorooctanosulfonato	31
Figura 8. Representación de la superficie de energía potencial.	36
Figura 9. Descripción de las diversas interacciones químicas	37
Figura 10. Puentes de hidrógeno	39
Figura 11. Interacciones de Van der Waals	40
Figura 12. Interacciones atractivas y repulsivas	42
Figura 13. Representación NCI en 3D y 2D	43
Figura 14. Diagrama de flujo del software Gaussian 16	50
Figura 15. Estructuras químicas de los monómeros	53
Figura 16. Estructuras optimizadas de los LIs	54
Figura 17. Clústers de LI-nCO ₂	55
Figura 18. Líquidos PBS-OMI, PBS-DHM y HDFS-OMI con una molécula de CO ₂	56
Figura 19. Propiedades termodinámicas para los LIs	62
Figura 20. Variación de la entropía	63
Figura 21. Gráfica de puntos de las propiedades termodinámicas	64
Figura 22. PBS-OMI con una molécula de CO ₂	67
Figura 23. HDFS-DHM con una molécula de CO ₂	67
Figura 24. Escala de color para las interacciones NCI	69
Figura 25. NCI del LIs PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO ₂	70
Figura 26. Escala de color de los mapas de potencial electrostáticos	73
Figura 27. MPE del LIs PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO ₂	74

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Resultados de E,H,G y S obtenidos de los softwares	57
Tabla 2. Propiedades termodinámicas para los líquidos iónicos HDFS-DHM, HDFS-OMI, PBS-DHM Y PBS-OMI con n = 1 a 5 moléculas de CO ₂	61
Tabla 3. Matriz de mínimas energías (en kcal/mol) para los líquidos iónico con CO ₂	66
Tabla 4. Matriz de interacciones no covalentes	72
Tabla 5. Matriz de mapas de potencial electrostático	75
Tabla 6. Energía potencial (en kcal/mol) del LIs PBS-DHM con n= 1 a 5 moléculas de dióxido de carbono y sus 35 estructuras posibles	85

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Energía libre de Gibbs	34
Ecuación 2. Entropía	34
Ecuación 3. Entalpía	35
Ecuación 4. Energía potencial	35
Ecuación 5. Interacciones de Van der Waals	40
Ecuación 6. Suma de interacciones de Van de Waals	41
Ecuación 7. Interacciones electrostáticas	42
Ecuación 8. Suma de interacciones electrostáticas	42
Ecuación 9. Índice de interacciones no covalentes	44
Ecuación 10. Teoría de la aproximación de la supermolécula	46
Ecuación 11. Cambio de la energía potencial	47
Ecuación 12. Cambio de la energía libre de Gibbs	47
Ecuación 13. Cambio de la entalpía	48
Ecuación 14. Cambio de la entropía	48

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

LI	Líquidos Iónicos
CO₂	Dióxido de carbono
[hmmim]	2,3-dimetil-1-hexilimidazolio
[omim]	1-octil-3-metilimidazolio
[(PFBu)SO₃]	Perfluorobutanosulfonato
[(PFOc)SO₃]	Heptadecafluorooctanosulfonato
DHM	2,3-dimetil-1-hexilimidazolio
OMI	1-octil-3-metilimidazolio
PFB	Perfluorobutanosulfonato
HDFS	Heptadecafluorooctanosulfonato
(HDFS-DHM)	Líquido iónico heptadecafluorooctanosulfonato con 2,3-dimethyl-1-hexilimidazolio
(HDFS-OMI)	Líquido iónico heptadecafluorooctanosulfonato con 1-octil-3-metilimidazolio
(PBI-DHM)	Líquido iónico perfluorobutanosulfonato con 2,3-dimethyl-1-hexilimidazolio
(PBS-OMI)	Líquido iónico perfluorobutanosulfonato con 1-octil-3-metilimidazolio
H₂	Hidrógeno
C	Carbono
N₂	Nitrógeno
O₂	Oxígeno
S	Azufre
F	Flúor
ΔE	Delta de energía
ΔH	Delta de entalpía
ΔG	Delta de energía libre de Gibbs
ΔS	Delta de entropía
E	Energía

H	Entalpía
G	Energía libre de Gibbs
S	Entropía
MPE	Potencial electrostático molecular
SEP	Superficie energía potencial
ZPE	Correcciones de energía de punto cero
VdW	Van der Waals
MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
MDEA	Metildietanolamina
DFT	Funcional de la teoría de funcionales de la densidad: M06-2X

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se realizó un estudio de 4 líquidos iónicos (LIs) conformados por dos cationes los cuales son 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio [hmmim] y el 1-octil-3-metilimidazolio [omim] y los aniones son perfluorobutanosulfonato [(PFBu)SO₃] y heptadecafluorooctanosulfonato [(PFOc)SO₃], esto con el fin de evaluar la capacidad de absorción de dichos LIs con moléculas de CO₂. Esto con el fin de disminuir las emisiones de dióxido de carbono que ocurren debido a la transformación de combustibles fósiles, alcanzando casi los 37000 millones de toneladas al año, donde China y Estados Unidos de América son los mayores contaminantes aportando el 30,64% y 13,53%, respectivamente, sobre el total de emisiones globales [1]. Durante la investigación se emplearon cálculos de estructura electrónica. Se realizó una exploración exhaustiva de la superficie de energía potencial para garantizar que se describen estructuras estables y altamente probables de encontrar en la naturaleza. Para lograr entender la naturaleza de las interacciones entre el líquido iónico y la(s) molécula(s) de CO₂ se usaron esquemas escalares de densidad electrónica.

El CO₂ es considerado uno de los gases más contaminantes que aporta al efecto invernadero, para reducir las emisiones de CO₂ se han implementado acciones que mitiguen esto, sin embargo, estas emisiones siguen siendo altas.

La absorción del CO₂ por medio de líquidos iónicos se ha propuesto a partir de la investigación científica para la disminución de este gas puesto que la solubilidad de esta molécula está determinada por los tipos de cationes y aniones que posee el LI. La química computacional es una herramienta única que puede proveer información para optimizar el empleo de este método de absorción, dado que permite observar y evaluar la interacción entre los líquidos iónicos y las moléculas de CO₂. En cuanto al número de moléculas de CO₂, de acuerdo a la experiencia previa adquirida en el grupo de investigación con el análisis de líquidos iónicos, se espera que los líquidos iónicos absorban no menos de cinco moléculas de CO₂.

En la actualidad los métodos más utilizados para la captura del CO₂ por medio de los líquidos iónicos es por aminas como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), sin embargo, estos solventes usados tienen desventajas como la

pérdida por evaporación ya que tiene una presión de vapor alta, la corrosión que se presenta en los equipos que pueden causar su deterioro y por último los altos costos asociados a la recuperación del solvente [2]. De acuerdo a esto, se buscan otros grupos funcionales que cumplan con esta función, estos grupos son el imidazolio y los grupos fluorados, por lo que se usaron los cationes 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio [hmmim] y 1-octil-3-metilimidazolio [omim] y los aniones perfluorobutanosulfonato [(PFBu)SO₃] y heptadecafluorooctanosulfonato [(PFOc)SO₃].

Para poder ejecutar este estudio se hizo uso de la química computacional para desarrollar predicciones de las interacciones intermoleculares que se formaron entre los cuatro líquidos iónicos con el CO₂. Primero se obtuvieron las estructuras de los cationes y los aniones, luego se procedió a realizar la interacción de cada LI con n moléculas CO₂, en donde n = 1 a 5. Para esto, se empleó un método estocástico para generar hasta 35 estructuras de los clústers LI---nCO₂, las cuales pasaron a cálculos de optimización de la geometría y cálculos de frecuencias para garantizar que correspondieran a estructuras estables, tomando de las mismas solamente el mínimo global putativo para los análisis subsecuentes. Posteriormente, se procedió a calcular algunas propiedades termodinámicas, así como mapas de potenciales electrostáticos e índices de interacciones no covalentes para determinar la formación, naturaleza y abundancia de las interacciones intermoleculares que están presentes y que explican las preferencias energéticas de cada sistema estudiado.

El proceso de absorción de las moléculas de CO₂ se dio a partir de interacciones de dichas moléculas preferencialmente con los aniones. Esta preferencia puede explicarse debido a que los aniones están compuestos en su mayoría por átomos de flúor, lo cuales son muy electronegativos y muy polares. Las interacciones en su mayoría son fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno, lo cual indica que los LIs tienen la capacidad de absorber el CO₂ por medio de un proceso de fisisorción exotérmico y no espontáneo.

Después de evaluar los líquidos iónicos con las moléculas de CO₂, se pudo observar que el mejor LI para la captura de CO₂ es el [(PFBu)SO₃]-[omim] llamado también PBS-OMI debido a que presenta propiedades termodinámicas como el cambio en la energía potencial, la entalpía y la entropía con valores muy bajos lo que hace al sistema más estable con respecto a los otros, generando así liberación de energía y por lo tanto un mayor beneficio en la absorción. También se

logró observar que el líquido [(PFOc)SO₃]-[omim] denominado también HDFS-OMI es el menos no espontáneo basándonos en la energía libre de Gibbs, por lo tanto, es el que más probable de llegar a formarse con dos moléculas de CO₂. Concluyendo así, que la molécula de CO₂ tiene una mayor afinidad por el catión OMI y, por lo tanto, esto lo hace el más apto para todo el proceso.

Palabras clave: Captura de CO₂, líquidos iónicos, DFT, química computacional, interacciones débiles.

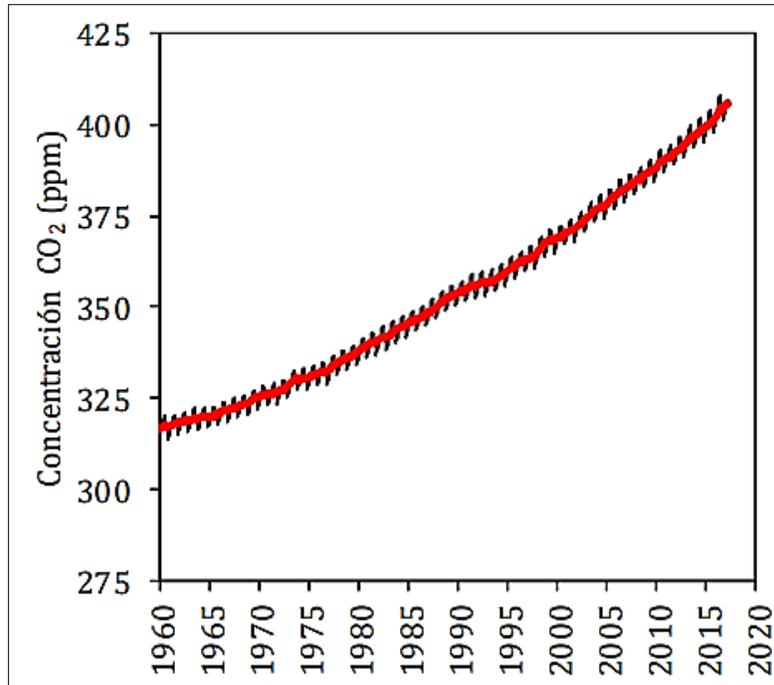
INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años una de las mayores problemáticas ha sido las altas emisiones de gases de efecto invernadero, entre ellos el CO₂. Estudios han demostrado que la concentración de este gas en la atmósfera mundial ha ido aumentando potencialmente y que es proveniente principalmente de las industrias que realizan procesos de combustión, sobre todo, procesos de producción de energía a partir de combustibles fósiles como se observa en la figura 1. En dicha figura, se muestra la distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sector y el pronóstico para el siglo XXI es que sigan aumentando las emisiones de dióxido de carbono debido a la demanda de energía primaria [3].

Desde la revolución industrial, la concentración de esos gases en la atmósfera ha ido creciendo de forma constante y a más concentración de CO₂, más calor se queda atrapado dentro de la atmósfera terrestre; por lo tanto, la acción del hombre provoca un aumento de la temperatura global, lo cual hace que el efecto invernadero pase de ser un aliado ya que este es un proceso natural de la tierra para poder mantener la vida en el planeta tierra, a ser un riesgo para la supervivencia humana.

Figura 1.

Evolución de concentración de CO₂ en la atmósfera



Nota. La figura 1 muestra los porcentajes de contaminación por CO₂ a nivel mundial. Tomado de: C. Moya Álamo, *Captura De CO₂ Mediante Operaciones De Separación Basadas En Líquidos Iónicos*, tesis doctoral. Facultad de ciencias, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, España, 2017. [En línea]. Disponible: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/680363/moya_alamo_cristian.pdf?sequence=1&isAllowed=n [Acceso: marzo 15, 2022].

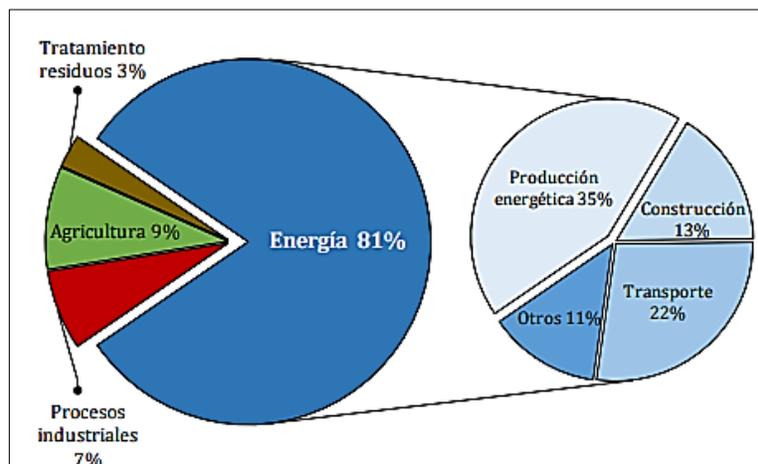
De acuerdo al monitoreo y estudio sistemático del IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales) se evidencia que las emisiones de CO₂ que están relacionadas con la transformación de combustibles fósiles aumentarán desde 36,4 billones de toneladas métricas en 2020 a 45,5 en 2040 y seguirán aumentando a lo largo de este siglo. En Colombia la pérdida de glaciares debido al cambio climático ha sido de 50 centímetros y un metro de espesor de los glaciares al año y en las costas colombianas el nivel del mar ha aumentado 10 centímetros en el Caribe y 22 centímetros en el Pacífico [4].

A nivel mundial la concentración de CO₂ en la atmósfera del planeta ha ido aumentando, pasando de un valor de aproximadamente 408,71 ppm a 411,77 ppm, periodo comprendido entre Julio 2018 y Julio 2019 [5].

El CO₂ es una molécula que está presente en la naturaleza y la cual sirve para muchos procesos biológicos en algunos seres vivos, sin embargo, la concentración de este gas ha ido aumentando considerablemente gracias a la influencia humana. En la figura 2 se evidencia las emisiones de CO₂ de origen antropogénico [6].

Figura 2.

Incidencia antropogénica en el aumento del CO₂



Nota. En la figura 2 se evidencia como la incidencia de los seres humanos ha aumentado la concentración del CO₂ a lo largo de los años. Tomado de: C. Moya Álamo, *Captura De CO₂ Mediante Operaciones De Separación Basadas En Líquidos Iónicos*, tesis doctoral. Facultad de ciencias, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, España, 2017. [En línea]. Disponible: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/680363/moya_alamo_cristian.pdf?sequence=1&isAllowed=n [Acceso: marzo 15, 2022].

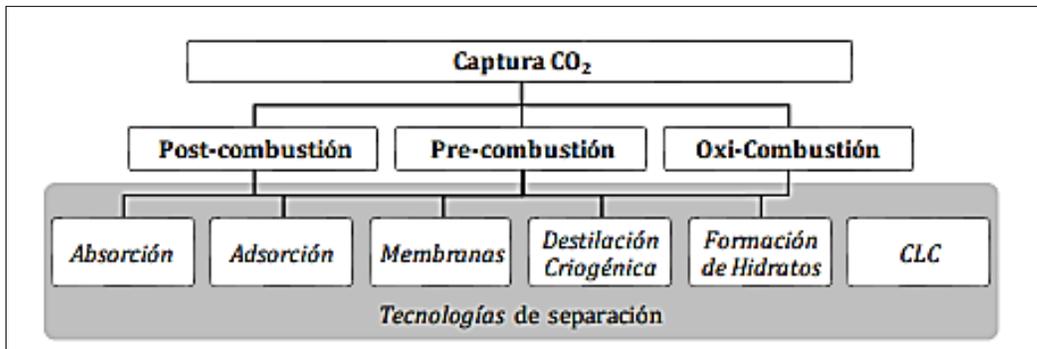
En la figura 2 se presentan las emisiones de CO₂ de origen antropogénico según su sector de procedencia. Como se puede observar, una tercera parte de dióxido de carbono es emitido por las plantas generadoras de energía eléctrica [3].

Para darle solución a esta problemática se han realizado investigaciones como las microalgas estas pueden mitigar las emisiones antropogénicas de CO₂ al absorber gases de combustión durante su crecimiento dándole así un valor agregado al CO₂ mediante su conversión en biomasa y como otra instancia, en biocombustibles [7].

Otra manera de atrapar el CO₂ es por medio de tecnologías de separación en procesos como la post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión como se representa en la figura 3. La post combustión es una estrategia la cual consiste en la captura de CO₂ que se genera en el proceso de la combustión, primeramente, al quemar el combustible ya sea carbón, petróleo, gas, etc. Esta reacción genera energía y posteriormente produce electricidad, este proceso genera el gas de interés con una concentración del 12% al 15% diluido en otros gases, para esta estrategia se emplea la absorción o la adsorción de CO₂ una vez ya haya salido del proceso [6].

Figura 3.

Representación de sistemas de captura de CO₂ en centrales térmicas de producción de electricidad



Nota. En la figura 3 se observa los diferentes métodos de obtención de energía y sus estrategias para la captura de CO₂. Tomado de: J. Riaza Benito, Instituto nacional del carbón, *Captura de CO₂ en centrales termoeléctricas mediante cocombustión de carbón y biomasa en condiciones de oxicombustión*, tesis doctoral. Programa de doctorado Ingeniería eléctrica, Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 2014. [En línea]. Disponible: <https://docplayer.es/8784592-Captura-de-co2-en-centrales-termoelectricas-mediante-cocombustion-de-carbon-y-biomasa-en-condiciones-de-oxicombustion.html> [Acceso: agosto 15, 2022].

La siguiente estrategia es la pre combustión la cual consiste en transformar el combustible en un gas de síntesis que estará conformado por monóxido de carbono e hidrógeno, gracias a la reacción de vapor de agua en CO se convertirá en CO₂, esta corriente de CO₂ y H₂ será la encargada de producir la electricidad. En este caso la captura de CO₂ es más eficiente que en los procesos de postcombustión, ya que las corrientes de salida presentan concentraciones de CO₂ de en torno al 40% y presiones entre 15 y 40 bar. Para esta estrategia se necesitaría membranas o destilación criogénica para convertir el combustible en el gas de síntesis de interés [6].

Y por último está la oxicomcombustión, este proceso consiste en inyectar oxígeno puro al proceso de combustión en lugar de aire, esto para que la corriente de salida en su mayoría sea CO₂, el inconveniente de este proceso es que al inyectar oxígeno puro los costos de la producción de energía se incrementarían debido a que se debería adecuar la planta de producción con una caldera industrial y una planta de separación de aire. Para esta propuesta se deberá usar la formación de hidratos de y CLC para inyectar el oxígeno puro y así obtener una fuente se salida más pura de CO₂ [4].

Entre otros, un método viable para disminuir las emisiones de CO₂ es por medio de los líquidos iónicos (LIs). Los LIs son sales que tienen un punto de fusión menor a 100 °C, es decir, son líquidos que son estables a temperatura ambiente, las propiedades de estos líquidos son la baja presión de vapor cuando están sometidos a temperaturas y presiones bajas. Con estas moléculas se busca tener un disolvente que pueda sustituir compuestos orgánicos volátiles para así desarrollar procesos químicos ambientalmente amigables y así mismo sostenibles [8].

Los líquidos iónicos básicamente se componen de cationes orgánicos con estructuras grandes como imidazolios, piridinius o fosfonios, acompañados de una gran variedad de aniones orgánicos o inorgánicos como [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [CH₃SO₄]⁻ o [AlCl₄]⁻. En general, los LIs se forman porque la carga en los iones se encuentra deslocalizada, lo que reduce la fuerza de la energía de enlace en el compuesto iónico, disminuyendo así la energía reticular del sistema [3].

La clasificación de los líquidos iónicos es disolvente de primera y segunda generación, en la cual la primera generación es mezclas como los haloaluminatos, la segunda generación son los que están compuestos por aniones que contengan átomos de flúor en su estructura. La primera

generación actúa como ácidos y bases de Lewis [3], pero reaccionan con facilidad con el agua formando complejos que desestabilizan el compuesto. Analizando la segunda generación son mucho más estables si están en contacto con el aire y con el agua.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar a nivel molecular la formación de interacciones inter e intramoleculares entre el CO₂ y líquidos iónicos compuestos por los cationes con siglas [hmmim] y [omim] y los aniones [(PFBu)SO₃] y [(PFOc)SO₃].

Objetivos específicos

1. Diseñar las moléculas de los cationes [hmmim] y [omim] y los aniones [(PFBu)SO₃] y [(PFOc)SO₃].
2. Modelar la interacción entre el líquido iónico y el CO₂.
3. Calcular la capacidad de absorción del líquido iónico frente a la molécula del CO₂.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Procesos de separación

Los procesos de separación son procesos de transferencia de materia entre fases, que implica la creación de una segunda fase y la subsiguiente separación selectiva de componentes químicos de la mezcla monofásica original por transferencia a la nueva etapa creada [9].

Entre los procesos de separación se encuentra la absorción de dos tipos diferente, la química y la física y existen procesos relacionados con esta como la desorción y adsorción.

1.1.1 *Absorción*

La absorción es un proceso químico el cual implica una reacción entre el absorbente y la sustancia absorbida (CO_2), para formar un líquido rico [10], es una operación en donde una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido a fin de disolver de manera selectiva uno o dos componentes del gas y obtener una solución de estos en el líquido y la operación se favorece por altas presiones y bajas temperaturas [9].

Entre los tipos de absorción se encuentra la absorción física en donde el gas soluto se elimina por tener mayor solubilidad en el solvente que los otros gases y la absorción química en donde el gas a eliminar reacciona con el solvente y queda en solución [9].

En el presente caso el absorbente es el líquido iónico y el absorbato es el CO_2 , para entender como el absorbato y absorbente interaccionan se hace uso de la química computacional por lo que a continuación se describe brevemente qué es la química computacional y algunas de las técnicas empleadas para caracterizar los sistemas.

1.1.2 *Desorción*

La desorción es un proceso en donde uno o más componentes de la corriente líquida se elimina al ser evaporados y pasar a una corriente insoluble de gas. También se conoce como arrastre o stripping. Las condiciones que favorecen la desorción son las bajas presiones y las altas temperaturas [9].

1.1.3 Adsorción

La adsorción es una operación que consiste en poner en contacto un fluido con un sólido, el adsorbente. Uno o más componentes del fluido son atraídos a la superficie del solvente [9].

También este proceso se puede definir como la remoción, por adherencia, de las impurezas ya sean líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos de la sustancia en la superficie que incluye los poros o superficie interna del adsorbente, es decir, la interfase entre las dos fases [11].

1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales iónicas que se conforman por cationes orgánicos y aniones poliatómicos que generalmente suelen ser asimétricos y voluminosos. Los cationes tienen naturaleza aromática la mayoría de las veces, con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, los más destacados son N-alquilpiridinio, tetraalquilamonio, imidazolio, N, N'-dialquilimidazolio y tetraalquifosfonio. Los aniones por su parte están formados por diferentes elementos químicos, tales como hexafluorofosfato, triflato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida [8].

Los líquidos iónicos estudiados en esta investigación son 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio con perfluorobutanosulfonato (PBS-DHM) y heptadecafluorooctanosulfonato (HDFS-DHM) y así mismo el 1-octil-3-metilimidazolio con perfluorobutanosulfonato (PBS-OMI) y con heptadecafluorooctanosulfonato (HDFS-OMI), para un total de cuatro LIs.

Estos cationes y aniones fueron escogidos principalmente porque son altamente reciclables, por esta razón, podrían sustituir a los compuestos orgánicos volátiles y se podría desarrollar procesos químicos más limpios. Estas moléculas al unirse y crear los LIs, por naturaleza son iónicos y su composición es orgánica.

Los cuatro LIs estudiados en este trabajo de grado serían capaces de disolver compuestos orgánicos, inorgánicos e incluso materiales poliméricos [12]. Las propiedades de los LI's compuestos por los cationes OMI y DHM, y los aniones PBS y HDFS, tienen una buena estabilidad

térmica y química, al igual que una alta solubilidad de gases como H₂, O₂, CO y CO₂, tienen una toxicidad muy baja y no producen corrosión.

Los aniones PBS y HDFS al tener unas altas interacciones débiles de tipo van der Waals o puentes de hidrógeno, su viscosidad será muy alta, mientras que para los cationes OMI y DHM, al tener una cadena larga y varias sustituciones, su densidad será alta de igual manera.

1.2.1 Cationes

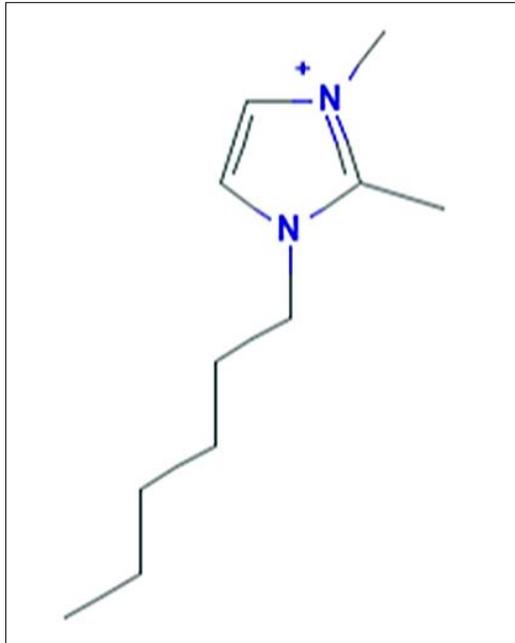
Los cationes son iones que poseen carga positiva, esto como resultado de haber perdido electrones. Existen dos tipos de cationes los monoatómicos y los poliatómicos. Los cationes monoatómicos suelen ser metales que han perdido sus electrones de valencia y son nombrados con la terminación oso o ico y los poliatómicos, algunos son formados al unirse un protón a un compuesto con pares de electrones en su último nivel de energía y otros son el resultado de la ruptura de alguna molécula, se nombran con la terminación onio o ilo [13].

En esta investigación los cationes son orgánicos y serán el 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio [hmmim] y el 1-octil-3-metilimidazolio [omim].

1.2.1.a 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio [hmmim]. Es un catión que está formado por una cadena de 6 de átomos de carbono, con un anillo en uno de sus extremos que tiene 2 nitrógenos que es llamado Imidazolio y por último tiene 2 metilos en la posición 2 y 3 como se muestra en la figura 4.

Figura 4.

Molécula 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio

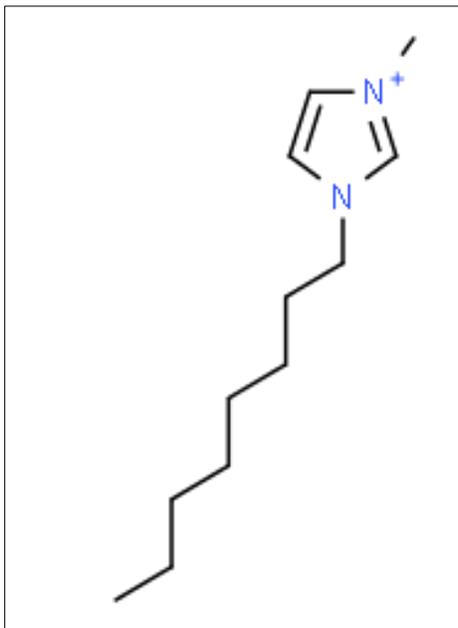


Nota. La figura 4 muestra la estructura química del catión 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio. Descargado de: PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium-Iodide>

1.2.1.b 1-octil-3-metilimidazolio [omim]. Este catión está formado por una cadena de 8 de átomos de carbono, con un anillo en uno de sus extremos que tiene 2 nitrógenos que es llamado Imidazolio y que tiene 1 metil en la posición 3 como se muestra en la figura 5.

Figura 5.

Molécula 1-octil-3-metilimidazolio



Nota. La figura 5 muestra la estructura química del catión 1-octil-3-metilimidazolio. Descargado de: <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9025279.html>

1.2.2 Aniones

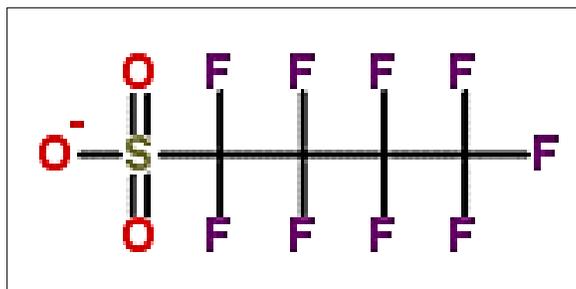
Los aniones son iones (átomos o moléculas) que poseen carga negativa, esto como resultado de haber ganado uno o más electrones. Existen varios tipos de aniones como los monoatómicos que son no metales que han ganado electrones, completando así su capa de electrones de valencia, se nombran usando la palabra del elemento seguido del sufijo uro [14]. También están los poliatómicos que se pueden considerar como procedentes de una molécula que ha perdido protones y están los aniones ácidos que vienen de un ácido poliprótico que ha perdido parte de sus protones [13]. Se nombran usando la palabra del elemento seguido del sufijo ato.

En esta investigación los aniones son poliatómicos y serán el perfluorobutanosulfonato [(PFBu)SO₃] y el heptadecafluorooctanosulfonato [(PFOc)SO₃].

1.2.2.a Perfluorobutananosulfonato [(PFBu)SO₃]. Este es un anión que está formado por una cadena de 4 átomos de carbono, donde cada uno de ellos está enlazado con al menos 2 átomos de Flúor para así completar sus enlaces, el primer carbono a parte de los 2 átomos de Flúor que tiene, también está unido un sulfonato, este se constituye por un átomo central de azufre junto con 3 oxígenos y el último carbono posee 3 átomos de flúor como se observa en la figura 6.

Figura 6.

Molécula perfluorobutananosulfonato

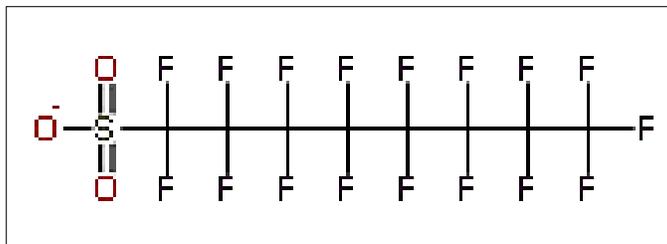


Nota. La figura 6 muestra la estructura química del anión perfluorobutananosulfonato. Descargado de: PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorobutananosulfonato>

1.2.2.b Heptadecafluorooctanosulfonato [(PFOc)SO₃]. Este anión está formado por una cadena de 8 átomos de carbono y 17 átomos de flúor, donde cada uno de los carbonos está enlazado con al menos 2 átomos de Flúor para así completar sus enlaces, el primer carbono a parte de los 2 átomos de Flúor que tiene, también está unido un sulfonato, este se constituye por un átomo central de azufre junto con 3 oxígenos y el último carbono posee 3 átomos de flúor como se observa en la figura 7.

Figura 7.

Molécula heptadecafluorooctanosulfonato



Nota. La figura 7 muestra la estructura química del anión heptadecafluorooctanosulfonato. Descargado de: <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/product/aldrich/365289>

1.3 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos

Las propiedades fisicoquímicas que poseen los líquidos iónicos están relacionadas con la baja presión de vapor, esta debido a que los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones y esto hace que se limite la formación de pares iónicos necesarios para que exista la volatilización de las sales, por esta razón presenta una presión de vapor muy baja. También está la estabilidad térmica ya que estos LIs tienen un rango de trabajo de temperatura entre 350°C y 400°C y así mismo se encuentra la estabilidad química ya que estos líquidos no son compuestos inflamables y son químicamente inertes [15].

Entre otras de sus propiedades está el bajo punto de fusión, estos normalmente tienen un punto por debajo de la temperatura ambiente alcanzando inclusive un valor de -100°C, lo cual los hace aptos para trabajar a distintas temperaturas sin preocuparse de un cambio de fase [15].

Estos líquidos poseen una densidad superior a la del agua y pueden llegar hasta un valor de 2.4 g/cm², tienen una viscosidad superior a los disolventes moleculares y están comprendidos en valores entre 10-500 cP. Tienen un pH variable ya que pueden llegar a ser tanto ácidos como bases y finalmente sus propiedades electroquímicas brindan una gran estabilidad a la oxidación y la reducción y son considerados como disolventes polares ya que tienen una polaridad similar a algunos alcoholes de cadena corta [8].

1.4 Toxicidad de los líquidos iónicos

Debido a las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos se seleccionan como disolventes verdes ya que estos presentan beneficios para el ambiente como la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero o gases atmosféricos, disminuyen también las pérdidas de disolventes debido a que se evaporan fácilmente reduciendo así el costo energético, disminuyen la contaminación de disolventes químicos tradicionales y tienen la característica particular de poder ser reutilizados y biodegradables si se hace una selección adecuada de cationes y aniones [16].

Los líquidos iónicos entre sus propiedades cuentan con baja presión de vapor lo que hace que tengan una volatilidad baja haciendo que la explosividad de este sea casi nula, siendo las únicas vías de contacto la piel y la ingestión [17].

Estos disolventes verdes presentan una relativa solubilidad en fase acuosa y por tal motivo pueden causar contaminación por vía acuática y, por ende, causar contaminación a los seres vivos que habiten en este medio. La toxicidad que se puede llegar a presentar en este medio es toxicidad *in vitro*, en microorganismos, en células y en organismos [18].

La toxicidad *in vitro* se da de forma potencial mas no completa y hace que se presente una inhibición de la enzima acetilcolinesterasa, pero esta dependerá de que tan larga sea la cadena alquílica del catión y un poco del anión, entre más larga sea la cadena más inhibición habrá. La toxicidad en microorganismos depende igualmente de la longitud de la cadena alquílica, los LIs con cationes con cadena alquílica larga provocan la pérdida del flagelo de los microorganismos y generan igualmente una inhibición en el crecimiento de estos [19].

La toxicidad en células se da en el piel y varía según el tiempo de exposición, al igual que los otros dos tipos de toxicidad mencionados anteriormente, también dependen de la longitud de la cadena alquílica del catión y aumenta así mismo, pero también tiene influencia el anión, a diferencia de estos dos tipos y finalmente la toxicidad en organismos se puede dar en organismos tales como caracoles de agua dulce, ratas y peces, en donde, tienen mayor influencia los cationes de tipo Imidazolio, estos afectan su movimiento, causando pérdidas de equilibrio y una marcada tendencia a permanecer inmóviles y su crecimiento [17].

Para mitigar estos efectos de toxicidad se puede realizar una recuperación del disolvente, es decir, recuperación del líquido iónico mediante la tecnología de membrana denominada nanofiltración.

Esta operación presenta altos niveles de retención siendo su consumo de energía no muy alto por lo tanto es una solución cómoda económicamente hablando y siendo más ambientalmente amigable frente a otros procesos como los de adsorción con carbón activado y extracción mediante torres de absorción [20].

1.5 Química computacional

La química computacional es una herramienta para poder determinar las propiedades moleculares utilizando mecánica cuántica, mecánica estadística y propiedades fisicoquímicas. Teniendo en cuenta los modelos teóricos se hacen comparaciones de los datos teóricos con los datos experimentales para así verificar la validez del modelo. También esta herramienta consiste en determinar las propiedades moleculares a través de modelos matemáticos empleando software especializados para ello [21].

Gracias a la capacidad y velocidad de los cálculos usados en los computadores, pueden predecir el comportamiento de las reacciones químicas e interacciones moleculares que ocurren. Una de las grandes ventajas que tiene la química computacional es el ahorro de tiempo y dinero que este representa.

1.6 Propiedades termodinámicas

Para poder ver el comportamiento de las sustancias es necesario realizar el estudio termodinámico en donde se evalúan parámetros como el cambio de energía mínimo ΔE , el cambio de Entalpía ΔH , el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG y el cambio en la entropía ΔS . Es importante resaltar que estos parámetros que se evalúan se realizan a temperatura ambiente (298,15K) a excepción del cambio de energía que se realiza a (0K), ya que a otras condiciones de temperatura los resultados pueden variar y generar error en el proceso.

Para entender mejor las propiedades termodinámicas se hará una breve descripción de ellas:

1.6.1 Cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG)

La energía libre de Gibbs es la energía que puede ser utilizada por un sistema para realizar trabajo, por lo tanto, el cambio de esta energía se puede utilizar para realizar predicciones sobre si la reacción que se va a dar de manera espontánea o si se encuentra en equilibrio. Está es una relación entre cambios de entropía, energía y temperatura, a continuación, se presenta la ecuación 1 para hallarla [22].

Ecuación 1. *Energía libre de Gibbs*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde:

ΔG =Energía libre de Gibbs

ΔH =Entalpía

T=Temperatura

ΔS =Entropía del sistema

1.6.2 Cambio en la entropía (ΔS)

La entropía es una propiedad extensiva la cual indica cualquier cambio del estado del sistema, esta al igual es la medida del desorden o de la energía de este para hacer un trabajo.

Cualquier cambio que haya en el estado del sistema se verá reflejado en el valor de la entropía, entre mayor sea esta, significa que hubo un cambio significativo en el sistema y por lo tanto también habrá un mayor desorden en él [22].

Para poder hallar la entropía se utiliza la siguiente ecuación 2.

Ecuación 2. *Entropía*

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Donde:

dS = Cambio de la Entropía

dQ =Calor

T= Temperatura

1.6.3 Cambio en la entalpía (ΔH)

La entalpía es la cantidad de calor que se libera o absorbe del medio en que se encuentre en un sistema termodinámico. Es una función de estado extensiva que se define como la ecuación 3, y relaciona la energía interna, la presión y el volumen del sistema [23].

Ecuación 3. Entalpía

$$\Delta H = \Delta U - P\Delta V$$

Donde:

ΔH = Cambio de entalpía

ΔU = Energía interna del sistema

P= Presión del sistema trabajado de manera constante

V= Volumen

1.6.4 Cambio de la energía potencial (ΔE)

La energía potencial es la energía que posee algún objeto con respecto al cambio de su posición en un campo de fuerza, esta energía integra las fuerzas que actúan sobre el objeto de tal manera que solo dependa de su posición en el espacio.

Para hallar dicha energía que utilizara la siguiente ecuación 4.

Ecuación 4. Energía potencial

$$\Delta E = m * g * h$$

Donde:

ΔE =Cambio de la Energía potencial

m = Masa

g = Gravedad

h = Altura

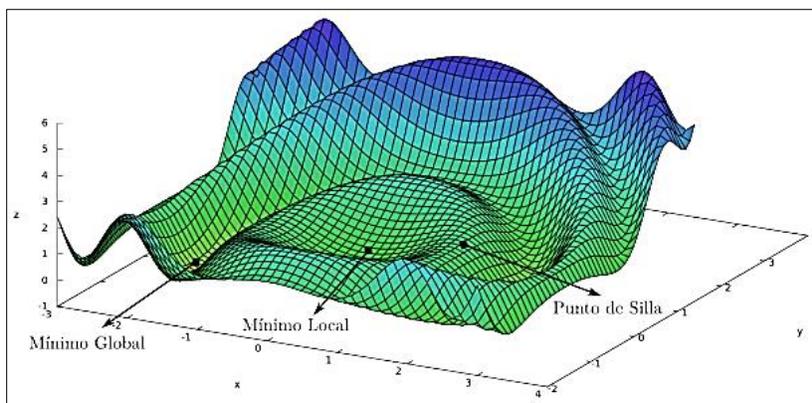
1.7 Exploración de la superficie de energía potencial (SEP)

La superficie de energía potencial se compone de la energía de la molécula en función de las coordenadas de sus átomos en el espacio. Para representar la SEP de una molécula se requieren de

3 dimensiones, se desea observar el cambio de la energía que hay por cada átomo que compone a la molécula, y para esto que utiliza una sábana de crestas y valles [24]. Ver figura 8. La SEP depende de las longitudes de los enlaces, de los átomos y de la tensión estructural.

Figura 8.

Representación de la superficie de energía potencial.



Nota. La figura 8 representa la superficie de energía potencial, mostrando la energía mínima global de la molécula, la energía mínima local y un punto de silla, para lograr un buen análisis del sistema se necesita evaluar un conjunto de posibilidades de cambios de energía para hacer las predicciones del comportamiento de los cambios de la molécula. Tomado de: R. Galindo. “Desarrollo de una metodología computacional eficiente para el estudio de compuestos de manganeso coordinados con ligantes tipo salen”, tesis pre. Facultad de ciencias, Universidad de ciencias aplicadas, Bogotá, Colombia, 2014.

La superficie de energía potencial (SEP) se entiende como el conjunto de valores de la energía potencial para todas las posiciones relativas de los átomos [25], por esto es importante realizar una exploración de la misma para lograr conocer la posición de los Aniones y Cationes y así poder evaluar una posible interacción con el CO₂.

1.8 Caracterización de interacciones débiles

Para poder hacer más fácil la visualización de las zonas o espacios donde existen interacciones intermoleculares débiles, se tienen en cuenta los distintos tipos de fuerzas intermoleculares entre las cuales se encuentran las de naturaleza dispersiva o débiles como las fuerzas de Van der Waals, otras interacciones son las atractivas fuertes como los puentes de hidrógeno y las repulsivas fuertes

o repulsión estérica [26], también se puede utilizar el índice de interacción no covalente ver la distribución de los electrones y el potencial electrostático para entender el comportamiento de las interacciones.

La capacidad de absorción se ve reflejada en las interacciones intermoleculares que ocurren cuando los compuestos están en presencia de distintas moléculas, algunas de las interacciones moleculares pueden ser de 3 tipos: Interacciones atractivas fuertes o puentes de hidrógeno, interacciones dispersivas o fuerzas de Van der Waals, fuerzas dispersivas o fuerzas de repulsión o repulsión estérica como se observa en la figura 9.

Figura 9.

Descripción de las diversas interacciones químicas

FUERZAS RELATIVAS DE ATRACCION	
Tipo de Enlace	Energía
Iónico	Cientos de kcal/mol
Covalente	40-160 kcal/mol
Dipolo-Dipolo	1-10 kcal/mol
Puente de H	1-10 kcal/mol
van der Waals	0-1 kcal/mol

Incremento de la fuerza ↑

Nota. La figura 9 muestra los distintos tipos de interacciones químicas de acuerdo a su tipo de enlace y así mismo muestra el incremento de fuerza, es decir, muestra que tan fuerte o débil es la atracción. Tomado de: P. A. Castro Latorre. *Estudio teórico en interacciones débiles entre aupc y superficies de clúster de oro*, tesis magister. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2018. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/159583> [Acceso: julio 28, 2022].

1.8.1 Interacciones atractivas fuertes o puentes de hidrógeno

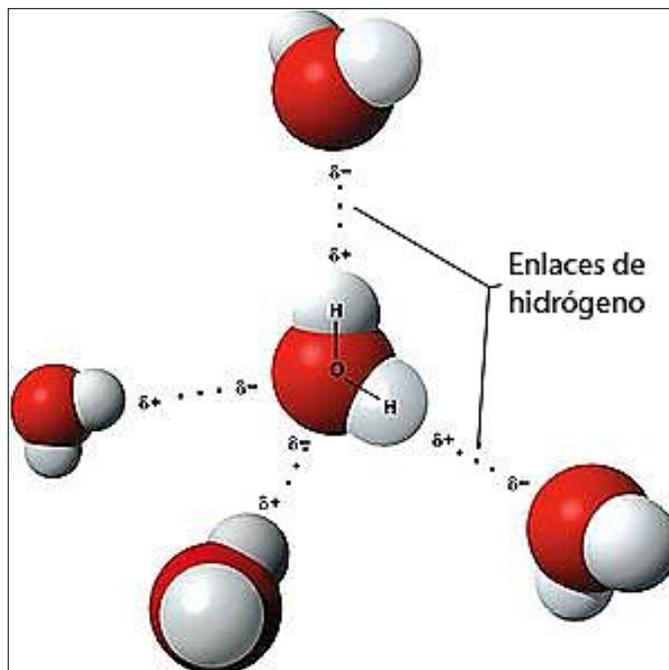
Los puentes de hidrógeno son enlaces que se forman entre moléculas y que son capaces de generar cargas parciales, estas fuerzas intermoleculares son fuertes a comparación de las fuerzas de Van der Waals, pero son débiles comprándolos con enlaces de tipo covalente o iónico. Los átomos que

se unen al hidrógeno fundamentalmente son el flúor, el oxígeno, el nitrógeno y con una menor fuerza el cloro. Estas interacciones pueden provocarse entre átomos iguales o diferentes y sus enlaces son más fuertes cuando es mayor la electronegatividad de los átomos unidos y menor la diferencia de electronegativas entre los átomos que se están uniendo como se observa en la figura 10 [27].

Esta interacción se vuelve compleja ya que no corresponde solo a una fuerza entre dipolo-dipolo, aunque sea esencial para la unión del enlace. La atracción electrostática entre los dipolos hace que un par de electrones sin compartir del átomo sea atraído por el átomo de hidrógeno deslocalizándose parcialmente sobre un orbital vacío distinto del 1s, provocando que se forme un tipo de enlace covalente, aunque no tan fuerte como este debido a la aparición de las fuerzas de repulsión entre los átomos, ambos con carga negativa [27].

Figura 10.

Puentes de hidrógeno



Nota. La figura 10 muestra cómo se comportan las interacciones de los puentes de hidrógeno, en donde los átomos rojos son átomos de oxígeno y los blancos son los átomos de hidrógeno. Tomado de: F. Di Salvo, S. Suárez. “Caracterización estructural y análisis de propiedades de sólidos cristalinos: polimorfos, solvatos, cocristales y sales”, presentado al programa de actualización anual, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina, 2018. [Diapositivas de PowerPoint]. Disponible: <https://docplayer.es/114044226-Caracterizacion-estructural-y-analisis-de-propiedades-de-solidos-cristalinos-polimorfos-solvatos-cocristales-y-sales.html>, [Acceso: mayo 15, 2022].

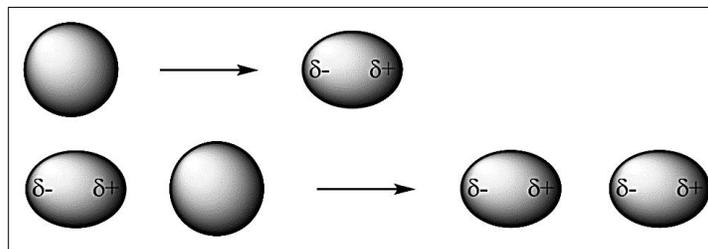
1.8.2 Interacciones dispersivas o fuerzas de Van der Waals

Estas interacciones son las de menor intensidad, pero son altamente importantes debido a que son las que cohesionan tanto a las moléculas de los compuestos apolares como a las moléculas monoatómicas de los gases nobles. Las fuerzas de Van der Waals como se mencionó anteriormente

son atracciones débiles que mantienen unidas a las moléculas eléctricamente neutras, estas moléculas presentan un dipolo inducido que se refiere a que la molécula adquiere una carga parcialmente positiva y otra parcialmente negativa generando atracción del polo positivo con el negativo provocado por el efecto electrostático como se observa en la figura 11 [28].

Figura 11.

Interacciones de Van der Waals



Nota. La figura 11 muestra la interacción entre polo negativo y positivo, representando el dipolo instantáneo en una molécula. Tomado de: J. Martínez, C. Iriondo. (2013). " Tema 5. Fuerzas intermoleculares". OCW. [En línea]. Disponible: https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/43173/mod_resource/content/1/TEMA_5_v5.pdf [Acceso: agosto 22, 2022].

Para la determinación de las interacciones de Van der Waals usualmente se toma como la suma de las interacciones que involucran todos los pares de átomos posibles con relación 1-4; 1-5; 1-6... y se calcula como en la ecuación 5 [29].

Ecuación 5. Interacciones de Van der Waals

$$V^{vdW} = \sum_{i,j>1-4} V_{ij}^{vdW}$$

Cada término V^{vdW} es la suma de la atracción debida a las fuerzas de dispersión de London y de repulsión de Pauli. Los campos de fuerza calculan el término V^{vdW} como el potencial de Lennard-Jones 12-6 que viene dado por la ecuación 6 [29].

Ecuación 6. *Suma de interacciones de Van de Waals*

$$V_{ij}^{vdW} = E_{ij} \left[\left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right) - 2 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

Donde:

R_{ij} = Distancia entre los átomos i y j.

R_{ij}^* = Valor de la distancia R_{ij} en el mínimo de energía potencial.

E_{ij} = Valor de la energía V^{vdW} en el mínimo de la curva de interacción.

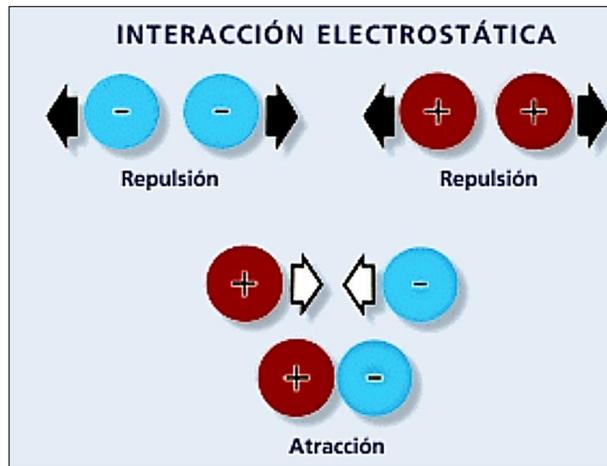
Las interacciones electrostáticas y de Van der Waals son llamadas interacciones de no enlace y consumen la mayor parte del tiempo de cómputo ocupado en el cálculo de V en una molécula grande [29].

1.8.3 Interacciones repulsivas o repulsión estérica

Las interacciones repulsivas se producen cuando un grupo de moléculas son aparentemente debilitadas o fortalecidas por ciertos grupos funcionales que se encuentran menos cargados o con carga eléctrica opuesta como se observa en la figura 12. En algunos casos el átomo que interacciona debe buscar espacios o zonas donde este menos fuerte para que así pueda controlar cuando se produce la interacción molecular y en qué dirección se desarrollara [30].

Figura 12.

Interacciones atractivas y repulsivas



Nota. La figura 12 muestra cómo se comportan las interacciones electrostáticas frente a átomos con igual carga siendo estas las fuerzas atractivas y los átomos con distinta carga las fuerzas repulsivas. Tomado de: UC, (s.f), "El electrón". [En línea]: http://www7.uc.cl/sw_educ/qda1106/CAP2/2A/2A2/index.htm [Acceso: agosto 22, 2022].

Para la determinación de las interacciones electrostáticas se hacen mediante la ecuación 7. El término electrostático V^{elec} se toma como la suma de las interacciones electrostáticas que involucran todos los pares de átomos excepto los pares con relación 1-2 y 1-3 donde los átomos i y j tienen una relación 1-4 o mayor [29].

Ecuación 7. *Interacciones electrostáticas*

$$V^{elec} = \sum_{ij \neq 1-2, 1-3} V_{ij}^{elec}$$

V_{ij}^{elec} se calcula usando la expresión de la energía de interacción electrostático (coulómbica) ecuación 8, donde E_r es la constante dieléctrica del medio y R_{ij} la distancia entre los átomos [29].

Ecuación 8. *Suma de interacciones electrostáticas*

$$V_{ij}^{elec} = \frac{Q_i Q_j}{E_r R_{ij}}$$

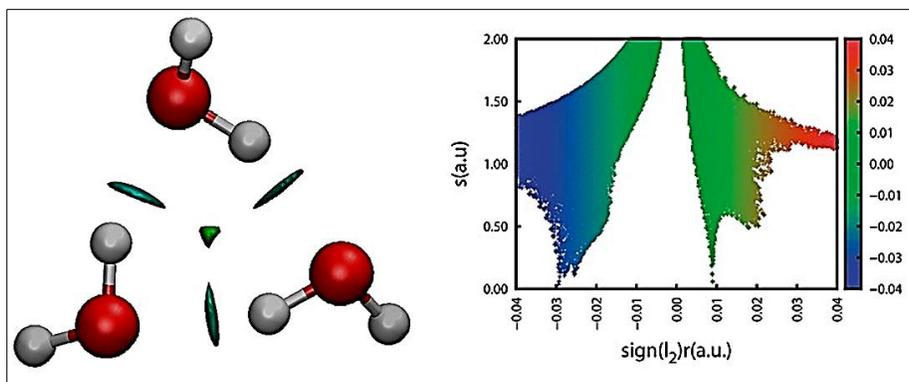
1.8.4 Índice de interacción no covalente (NCI)

El índice de interacción no covalente es un índice de visualización basado en la densidad de electrones (ρ) y un gradiente de densidad reducida. Este método se basa en la observación empírica de que las interacciones no covalentes pueden asociarse con las regiones de pequeño gradiente de densidad reducida a bajas densidades electrónicas [31].

Su representación se hace mediante las isosuperficies del gradiente de densidad reducida que es mostrado por medio de una escala de colores que representa una escala de fuerza. La resistencia se calcula a través del producto de la densidad de electrones y el segundo valor propio (λ_H) de la Hessiana de la densidad de electrones en cada punto de la isosuperficie, el signo de la Hessiana determina si la interacción es atractiva o repulsiva y de esta manera permite una representación y caracterización directa de interacciones no covalentes en el espacio tridimensional, incluidos los enlaces de hidrógeno y los choques estéricos [32][33].

Figura 13.

Representación NCI en 3D y 2D



Nota. La figura 13 representa el NCI de un grupo de tres moléculas de agua. Tomado de: La Revista de Física Química, "Herramientas químicas cuánticas para captar interacciones no covalentes". [En línea]. Disponible: https://hmong.es/wiki/Non-covalent_interactions_index [Acceso: mayo 15, 2022].

Para saber cuál es el NCI se desarrolla un gradiente de densidad reducida (s), este hace referencia a la densidad electrónica (ρ) junto con su primera derivada, todo esto viene expresado en la ecuación 9.

Ecuación 9. *Índice de interacciones no covalentes*

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{\nabla\rho}{\rho^{\frac{4}{3}}}$$

Esta ecuación permite describir la desviación a partir de una distribución homogénea de electrones, por lo tanto, es parte indispensable en la teoría de funcionales de la densidad [34].

1.8.5 Potencial electrostático

El potencial electrostático molecular (MPE) es la energía de interacción de una carga positiva localizada en un punto con los núcleos y electrones de una molécula [35], este permite mostrar la forma en que se distribuyen los electrones en una molécula permitiendo así interpretar y predecir el comportamiento o la interacción reactiva de sistemas químicos, en este caso a nivel molecular. Este potencial puede ser positivo o negativo en una región determinada, esto depende de si es efecto del núcleo o de los electrones que se encuentran allí.

Para poder visualizar el potencial se realiza por medio de los mapas de potencial electrostático (MPE) en donde se muestra la fuerza de atracción o repulsión de una partícula que está cargada positivamente con la superficie de una molécula [36]. Muestran también la interacción intermolecular que permite mejorar el estudio de la reactividad molecular.

La lectura de los MPEs se realiza a partir de una escala de colores que va desde el azul pasando por el verde, amarillo y naranja hasta llegar al rojo, en donde el azul representa las moléculas que tienen deficiencia de densidad electrónica y el color rojo mayor concentración de densidades electrónicas [37].

2. METODOLOGÍA

2.1 Modelamiento de los líquidos iónicos: cationes y aniones

Inicialmente se descargaron las estructuras de los LIs y del CO₂ de la base de datos PubChem. cationes [hmmim] y [omim], ver figura 15 aniones [(PFBu)SO₃] y [(PFOc)SO₃], ver figura 15. Las geometrías fueron visualizadas en el paquete computacional de Gaussview05 [38] y optimizadas en el Software Gaussian 16 [39]. Los parámetros de la optimización fueron: Nivel de teoría/base: M062-x/cc-pvtz; solvente implícito: scrf=(smd,solvent=water); corrección por dispersión de Grimme: empiricaldispersion=gd3; tipo de cálculo: fopt=(nrscale,noeigen,notrust). Además, se empleó la palabra freq para el cálculo de frecuencias del infrarrojo, en donde se garantiza que las estructuras son estables al obtener todos los valores positivos de las frecuencias. Estos parámetros fueron tomados de un estudio previo en donde se evaluaron varias bases [12].

2.2 Modelamiento de la interacción entre los líquidos iónicos y el CO₂

Para esta investigación específicamente se usó el algoritmo Kick que está diseñado para la búsqueda de los mínimos globales en moléculas simples como complejas, en este caso, como los líquidos iónicos y que también se centra en la optimización local de las estructuras con métodos semiempíricos [12].

Para explorar la superficie de energía potencial (SEP) de los clústers (LI-*n*CO₂, *n* = 1 a 5) se utilizó el algoritmo Snippet Kick, que utiliza la metodología tipo Kick [40]. La exploración de la SEP se realizó utilizando el campo de fuerza universal y el método semiempírico PM7 (NSPA=60 EPS=78.4) [41], este introduce correcciones de dispersión y por lo tanto se emplea para describir interacciones débiles como puentes de hidrógeno.

Se evaluaron los parámetros de energía, entalpía, energía libre de Gibbs y entropía para los mínimos globales obtenidos en la exploración de la superficie de energía potencial (SEP) con el uso de la teoría de la aproximación de la supermoléculas que se resume en la ecuación 10. En donde la X representa la E, H, G o S [12].

Ecuación 10. *Teoría de la aproximación de la supermolécula*

$$\Delta X = X_{sistema} - \left(\sum X_{monomero} \right)$$

Para el cambio de energía fue necesario hacer una corrección en la energía del punto cero (ZPE). Todas las propiedades tanto de los monómeros como de los grupos moleculares son el resultado de los cálculos de optimización y frecuencias M06-2X-D3 y una base 6-31+G (d,p) en el software Gaussian16 [12].

Se calculó una población inicial de 1000 configuraciones a nivel UFF entre los LIs seleccionados y el dióxido de carbono, las cuales fueron optimizadas con PM7 (NSPA=60 EPS=78.4) seleccionando las 35 configuraciones más estables con las energías mínimas más bajas). La visualización de dichas estructuras se realizó con el software VMD [42]. Posteriormente, estas estructuras fueron reoptimizadas con un funcional de la teoría de funcionales de la densidad (DFT): M06-2X, empleando las mismas palabras claves mostradas en la sección 2.1

Finalmente, se seleccionaron 20 estructuras para realizarles cálculos posteriores de propiedades termodinámicas y de escalares de la densidad electrónica. Las 20 estructuras corresponden a los 4 LIs y su interacción con hasta cinco moléculas de CO₂.

2.3 Cálculo de la capacidad de absorción de los líquidos iónicos frente a la molécula del CO₂

Para calcular la capacidad de absorción se observaron las interacciones que tienen los LIs con las n moléculas de CO₂, para lograr el cálculo de estas interacciones se hallaron las propiedades termodinámicas, el índice de interacciones no covalentes y los mapas de potencial electrostático.

Las propiedades termodinámicas se hallaron por medio de energías optimizadas de los clústers de cada LI y de los monómeros, las propiedades que son relevantes para este caso son el cambio de energía, la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía.

El cambio de energía se realizó con la ecuación 11.

Ecuación 11. *Cambio de la energía potencial*

$$\Delta E = E_{CO_2LI} - (E_{CO_2mon} * \#CO_2 + E_{mon}) * FC$$

Donde:

ΔE = Cambio de energía

E_{CO_2LI} = Energía clúster por molécula de CO_2

E_{CO_2mon} = Energía monómero de CO_2

$\#CO_2$ = Numero de moléculas de CO_2

E_{mon} = Energía de monómero de clúster

FC = 627.50900

El cambio de la energía libre de Gibbs se realizó con la ecuación 12.

Ecuación 12. *Cambio de la energía libre de Gibbs*

$$\Delta G = G_{CO_2LI} - (G_{CO_2mon} * \#CO_2 + G_{mon}) * FC$$

Donde:

ΔG = Cambio de la energía libre de Gibbs

G_{CO_2LI} = Energía del clúster formado por el LI y el n número de moléculas de CO_2

G_{CO_2mon} = Energía monómero de CO_2

$\#CO_2$ = Numero de moléculas de CO_2

G_{mon} = Energía de monómero de clúster

FC = 627.50900 kcal/hartree = factor de conversión

El cambio de la entalpía se realizó con la ecuación 13.

Ecuación 13. Cambio de la entalpía

$$\Delta H = H_{CO_2LI} - (H_{CO_2mon} * \#CO_2 + H_{mon}) * FC$$

Donde:

ΔH = Cambio de la entalpía

H_{CO_2LI} = Energía clúster por molécula de CO₂

H_{CO_2mon} = Energía monómero de CO₂

$\#CO_2$ = Numero de moléculas de CO₂

H_{mon} = Energía de monómero de clúster

FC= 627.50900 kcal/hartree = factor de conversión

El cambio de la entropía se realizó con la ecuación 14.

Ecuación 14. Cambio de la entropía

$$\Delta S = S_{CO_2LI} - (S_{CO_2mon} * \#CO_2 + S_{mon})$$

Donde:

ΔS = Cambio de la entropía

S_{CO_2LI} = Energía cluster por molécula de CO₂

S_{CO_2mon} = Energía monómero de CO₂

$\#CO_2$ = Numero de moléculas de CO₂

S_{mon} = Energía de monómero de clúster

Para entender mejor el funcionamiento del programa Gaussian 16 se realizó un diagrama de flujo explicando como realiza el programa los cálculos que arrojan los resultados necesarios .

El programa inicia utilizando el método COSMO-RS el cual se encarga de evaluar las posibles combinaciones posibles entre los aniones y los cationes para formar el líquido iónico, este método

permite la predicción de las propiedades de los compuestos puros y sus mezclas empleando la información de sus estructuras moleculares.

El método COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) utiliza aproximaciones termodinámicas empleando cálculos químico-cuánticos de las moléculas individuales, este método determina el potencial químico de un soluto en un disolvente o una mezcla de ellos. [12].

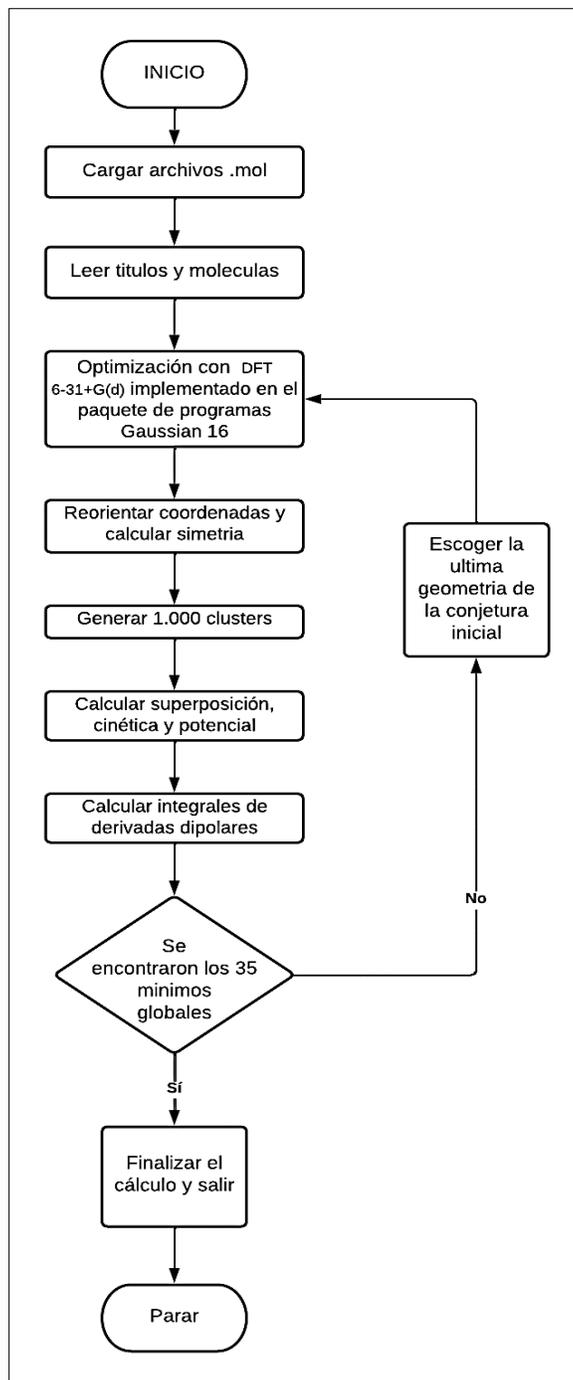
Luego se emplea el algoritmo Snippet Kick, el cual combina la búsqueda local con la global de moléculas, donde la local se refiere a 1 molécula y la local son todas las posibles combinaciones. Se hace la exploración de superficie de energía potencial (SEP) para buscar los mínimos globales de las moléculas.

Como paso siguiente se emplea la aproximación de Born Oppenheimer, el uso de este método es para realizar los cálculos de dinámica molecular, la cual se refiere a la heurística que plantea que los electrones y los iones poseen una amplia diferencia de masa, por lo cual se puede decir que cuando los iones se desplazan, los electrones se mueven también. Con esta heurística se asume que los electrones se mueven como si los iones ocuparan posiciones fijas, y por lo tanto las coordenadas de los iones dejan de ser variables para convertirse en parámetros.

Para este estudio se utilizó el método semiempírico PM7 con un modelo solvente implícito COSMO de la suite MOPAC2016 [43], de las cuales se seleccionaron 35 configuraciones con las mejores energías mínimas según su geometría obtenida, posteriormente con esas 35 configuraciones, se realizó un cálculo de optimización y con un funcional M06-2X-D3 y una base 6-31+G(d,p) y solvente continuo PCM en el software Gaussian 16. M06-2X-D3 y una base 6-31+G(d,p) es el mejor híbrido meta-GGA corregido por dispersión en la base de datos GMTK N30. Lo anterior con el propósito de explorar la superficie de energía potencial de los clústers moleculares.

Figura 14.

Diagrama de flujo del software Gaussian 16



Nota. En la figura 14 se muestra el diagrama de flujo del funcionamiento del programa Gaussian 16 para realizar los cálculos necesarios y obtener los mínimos globales de los clústers. Elaboración propia.

Para el desarrollo de toda la investigación se realizó con la terminal de MobaXterm conectado por control remoto a la VPN de la Universidad Javeriana en un equipo Dell Precision Tower 7810 XCTO Base, Dell Precision Tower 7810 825W Chassis, Dual Intel Xeon Processor E5-2650 v3 (10C HT, 25MB Cache, 2.3GHz Turbo), 64GB (8x8GB) 2133MHz DDR4 RDIMM ECC, Intel Xeon Label, Integrated Intel AHCI chipset SATA controller (6 x 6.0Gb/s) - SW RAID 0/1/5/10, Dual Processor Heatsink for T7810, US 125V Power Cord, Dell 24 Monitor - P2414H con Windows 10, sin embargo, los softwares funcionan correctamente en equipos con capacidad superior a 64 GB pero en equipos con Windows igual o superior a la décima actualización.

Cálculo del índice de interacciones no covalentes NCI

Para hallar el NCI fue necesario el gradiente de densidad reducido y la densidad electrónica, estos datos se obtuvieron a partir del Software Multiwfn [44]. Este programa realizó un análisis de función de onda electrónica, para calcular los datos necesarios que son necesarios para hallar el NCI.

Al obtener las isosuperficies de cada clúster, estas permitieron visualizar las zonas donde predominan las interacciones débiles, interacciones atractivas fuertes y las fuerzas de repulsión estérica. Observando estas interacciones débiles mencionadas en el capítulo 1 se recurrió al gradiente de densidad reducida (s), la cual se expresa como la ecuación 9 igualmente mencionada en el capítulo 1 [23].

Cálculo de mapas de potencial electrostático

Para observar mejor las interacciones que tienen los LI con las n moléculas CO_2 , es necesario obtener los mapas de potencial electrostático, para ello se utilizaron las densidades electrostáticas obtenidas a partir de las optimizaciones de los clústers realizadas.

Una vez obtenidas las densidades electrostáticas se utilizó el programa VMD para la visualización del mapa, para que este saliera en óptimas condiciones se ejecutó un código en el programa para que este utilice los archivos de la densidad y los convierta en la figura que se desea.

Al obtener el mapa de potencial electrostático se observaron colores como verde que representa las fuerzas débiles o fuerzas de van der Waals, azul para fuerzas de atracción fuertes o puentes de hidrógeno y rojo para fuerzas de repulsión estérica.

Exploración de superficies de energía potencial SEP

Esta exploración se realizó con el algoritmo Kick, donde se obtuvieron los mínimos globales de las moléculas en la composición química deseada. Como valor inicial se tomaron 1000 estructuras para su exploración, y que se seleccionaron las 35 más estables y de menor energía.

El algoritmo utilizado en esta investigación es una extensión de la metodología desarrollada por Saunders y Addicoat quienes describen para fragmentos moleculares en un procedimiento de búsqueda estocástica que puede explorar eficientemente una SEP deseada [12]. El objetivo de utilizar este algoritmo es que optimice las estructuras iniciales con los métodos semiempíricos tales como el PM7 con un modelo de solvente implícito COSMO de la suite MOPAC2016 para la exploración de un total de 250 configuraciones entre los 4 LIs estudiados.

Por consiguiente, las 35 estructuras escogidas se re optimizaron con un funcional M06-2X-D3 y una base 6-31+G(d,p) y solvente continuo PCM en el software Gaussian 16. M06-2X-D3 y una base 6-31+G(d,p), este es el mejor híbrido meta-GGA corregido por dispersión en la base de datos GMTK N30. Lo anterior fue con el propósito de explorar la superficie de energía potencial de los clústers moleculares.

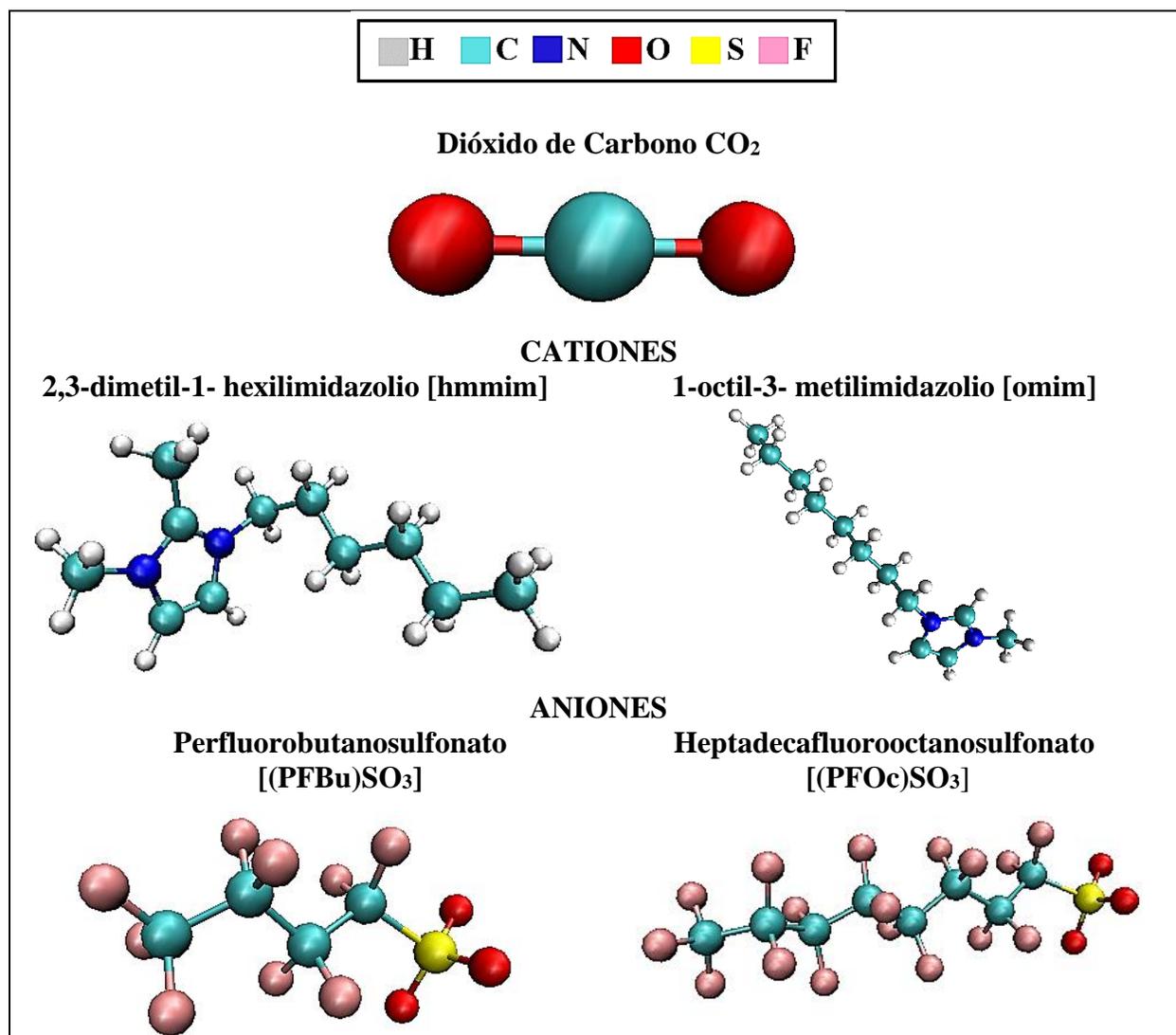
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Estructuras

En la figura 15 se observa la geometría de las estructuras de los monómeros (cationes, aniones, CO_2) descargados de la base de datos PubChem.

Figura 15.

Estructuras químicas de los monómeros



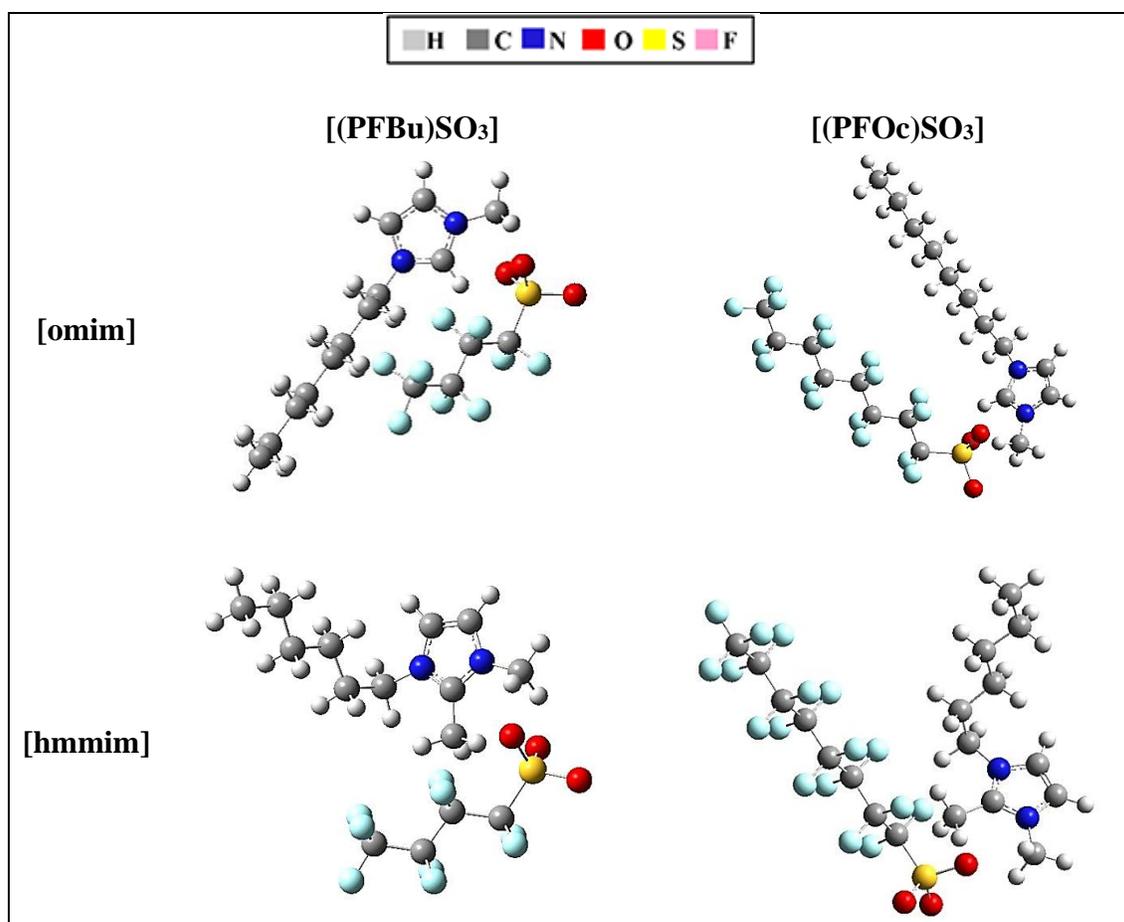
Nota. La figura 15 muestra las estructuras químicas de cada monómero, [hmmim], [omim], [(PFBu)SO₃], [(PFOc)SO₃] y CO_2 . Realizado en el programa VMD.

En la figura 16 se muestra la geometría de los cuatro líquidos iónicos a los que da lugar la combinación de los dos cationes y los dos aniones mostrados en la figura 15.

Cada LI se consideró como un fragmento a interactuar con n moléculas de CO_2 empleando el algoritmo de SnippetKick. Para mayor facilidad en la descripción de los sistemas, se renombraron las 4 sales así: [hmmim][(PFBu)SO₃]= PBS-DHM; [hmmim][(PFOc)SO₃]= HDFS-DHM; [omim][(PFBu)SO₃]= PBS-OMI y [omim] [(PFOc)SO₃]= HDFS-OMI.

Figura 16.

Estructuras optimizadas de los LIs

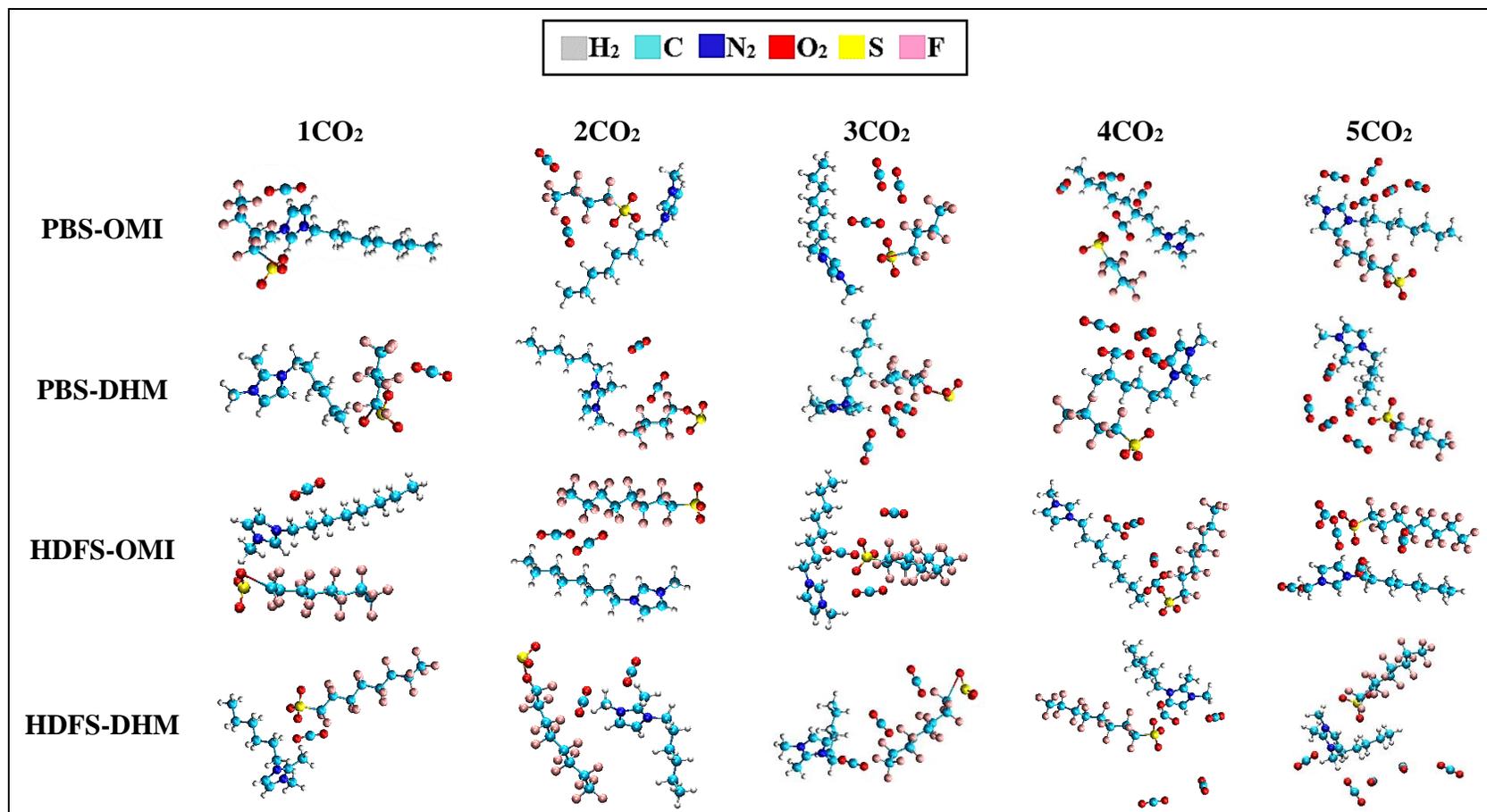


Nota. La figura 16 muestra la interacción química del catión 2,3-dimetil-1-hexilimidazolio con los aniones perfluorobutanosulfonato y heptadecafluorobutanosulfonato y del catión 1-octil-3-metilimidazolio con los aniones perfluorobutanosulfonato y heptadecafluorobutanosulfonato. Realizado en el programa VMD.

En la figura 17 se muestran las 20 geometrías de los 20 mínimos globales putativos, es decir los resultados del SnippetKick.

Figura 17.

Clústers de LI- $n\text{CO}_2$

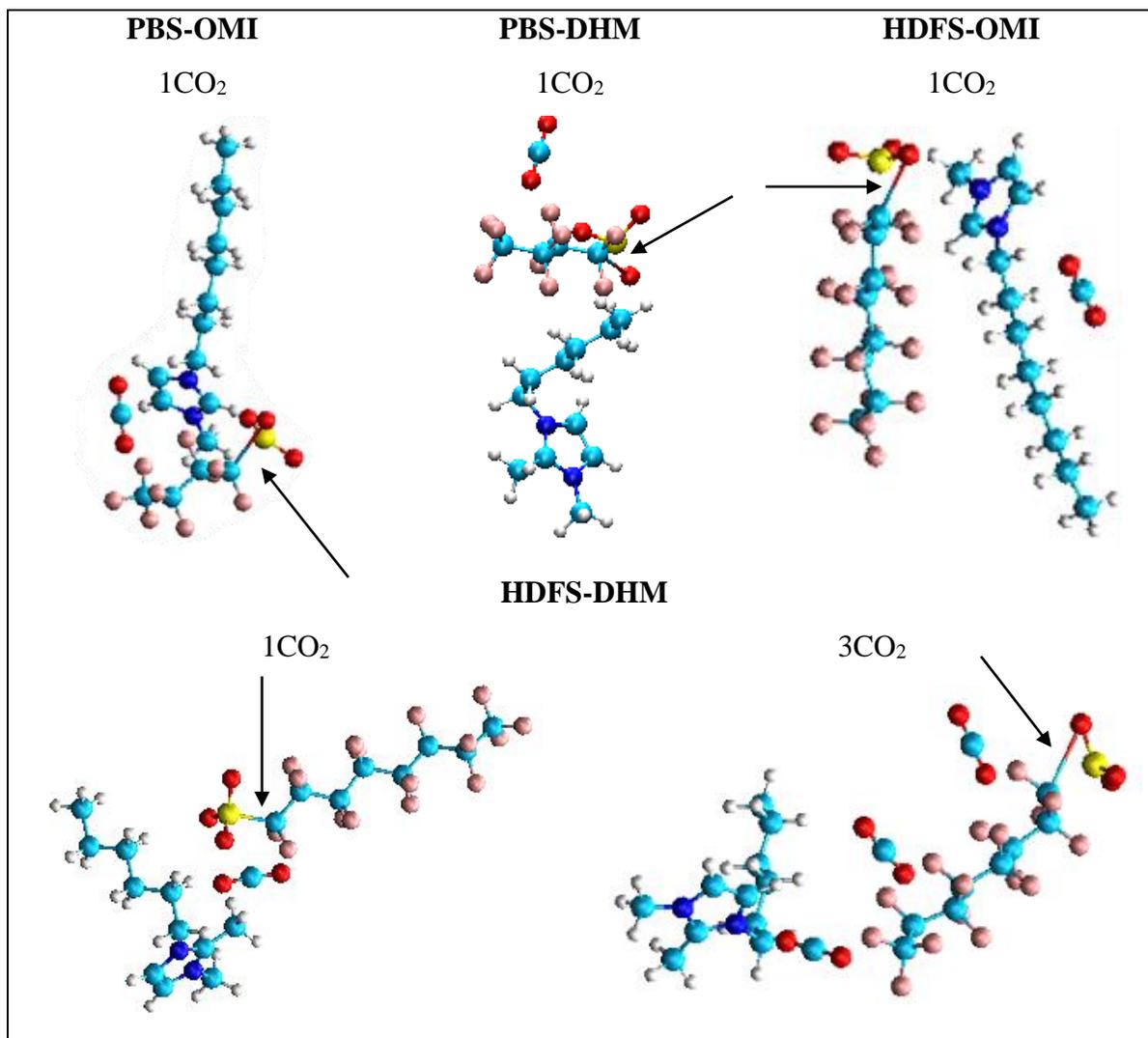


Nota. La figura 17 muestra la interacción entre los líquidos iónicos PBS-OMI; PBS-DHM; HDFS-OMI y HDFS-DHM con $n = (1-5)$ moléculas de CO_2 . Realizado en el programa VMD.

Las estructuras mostradas en la figura 17 no están optimizadas y por lo tanto se puede mostrar en la figura 18 que, para algunos líquidos iónicos, el anión sufrió un cambio en su estructura ya que se rompió el enlace entre el carbono y el azufre y se creó uno nuevo entre el carbono y el oxígeno, está ya no es considerada la misma molécula del LI inicial, por lo tanto, esta estructura ya no es apta para los resultados.

Figura 18.

Líquidos PBS-OMI, PBS-DHM y HDFS-OMI con una molécula de CO₂



Nota. La figura 18 muestra la ruptura de enlaces entre el carbono y azufre, formando uno nuevo con el oxígeno de los cuatro líquidos iónicos. Realizado en el programa VMD.

Como se observa en el líquido iónico PBS-OMI con una molécula de CO₂, al no absorber con una molécula de CO₂ ya no absorberá con el resto por lo tanto el líquido ya no será apto, igualmente pasa con el PBS-DHM y HDFS-OMI, para el líquido HDFS-DHM se pudo ver la interacción con una molécula de CO₂, tuvo más afinidad con el anión sin embargo con tres y más moléculas de CO₂ se vio reflejado el cambio mencionado anteriormente.

Para poder solucionar el problema que presentan algunas estructuras cuando se rompe el enlace de los aniones entre el carbono y el azufre y se es reemplazado por un enlace entre el carbono y un oxígeno del grupo fluorado, se debe hacer una nueva optimización, hasta encontrar nuevamente 35 estructuras más estables y con menor energía.

3.2 Propiedades termodinámicas

Para el análisis termodinámico fue de suma importancia calcular los valores de ΔE , ΔH , ΔG y ΔS para cada una de las estructuras de mínima energía global de los líquidos iónicos con sus respectivas moléculas de CO₂ con los valores obtenidos de los softwares como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1.

Resultados de E, H, G y S obtenidos de los softwares

FC		627.51			
Monómero	E Hartree	H Hartree	G Hartree	S cal/mol k	
CO ₂	-188.49	-188.49	-188.51	51.10	
HDFS-DHM	-3165.88	-3165.84	-3165.96	255.34	
HDFS-OMI	-3205.13	-3205.09	-3205.21	262.04	
PBS-DHM	-2215.11	-2215.07	-2215.17	204.84	
PBS-OMI	-2254.35	-2254.32	-2254.42	217.21	

PBS-OMI	# CO ₂	E Hartree	H Hartree	G Hartree	S cal/mol k	PBS-DHM	# CO ₂	E Hartree	H Hartree	G Hartree	S cal/mol k
1CO ₂	1.00	-2442.86	-2442.82	-2442.82	236.16	1CO ₂	1.00	-2403.61	-2403.57	-2403.68	221.35
2CO ₂	2.00	-2631.37	-2631.33	-2631.45	253.00	2CO ₂	2.00	-2592.11	-2592.07	-2592.19	245.98
3CO ₂	3.00	-2819.87	-2819.83	-2819.96	269.61	3CO ₂	3.00	-2780.62	-2780.58	-2780.70	264.48
4CO ₂	4.00	-3008.37	-3008.32	-3008.46	299.35	4CO ₂	4.00	-2969.12	-2969.08	-2969.21	280.64
5CO ₂	5.00	-3196.88	-3196.83	-3196.98	311.82	5CO ₂	5.00	-3157.63	-3157.58	-3157.72	301.49

HDFS-OMI	# CO ₂	E Hartree	H Hartree	G Hartree	S cal/mol k	HDFS-DHM	# CO ₂	E Hartree	H Hartree	G Hartree	S cal/mol k
1CO ₂	1.00	-3393.64	-3393.59	-3393.72	283.29	1CO ₂	1.00	-3354.39	-3354.34	-3354.47	277.27
2CO ₂	2.00	-3582.15	-3582.10	-3582.24	296.39	2CO ₂	2.00	-3542.89	-3542.84	-3542.98	302.43
3CO ₂	3.00	-3770.65	-3770.59	-3770.74	328.77	3CO ₂	3.00	-3731.40	-3731.34	-3731.49	316.30
4CO ₂	4.00	-3959.15	-3959.09	-3959.26	351.77	4CO ₂	4.00	-3919.90	-3919.84	-3920.00	342.58
5CO ₂	5.00	-4147.66	-4147.60	-4147.77	367.46	5CO ₂	5.00	-4108.40	-4108.34	-4108.50	351.09

Nota. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos de los softwares para los parámetros E,H,G y S de los líquidos iónicos y de los monómeros, con sus respectivas moléculas de CO₂. Elaboración propia.

Para entender como es el desarrollo de las ecuaciones usadas y mencionadas en la metodología se explicará a continuación el paso a paso de estas con el líquido iónico PBS-OMI con una molécula de CO₂.

Para el cambio de la energía potencial

$$\Delta E = E_{CO_2LI} - (E_{CO_2mon} * \#CO_2 + E_{mon}) * FC$$
$$\Delta E = -2442.86 - (-188.49 * 1 + (-2254.35)) * 627.51$$

$$\Delta E = -6.78 \text{ kcal/mol}$$

Para el cambio de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G = G_{CO_2LI} - (G_{CO_2mon} * \#CO_2 + G_{mon}) * FC$$
$$\Delta G = -2442.82 - (-188.51 * 1 + (-2254.42)) * 627.51$$

$$\Delta G = 73.36 \text{ kcal/mol}$$

Para el cambio de la entalpía

$$\Delta H = H_{CO_2LI} - (H_{CO_2mon} * \#CO_2 + H_{mon}) * FC$$
$$\Delta H = -2442.82 - (-188.49 * 1 + (-2254.32)) * 627.51$$

$$\Delta H = -6.63 \text{ kcal/mol}$$

Para el cambio de la entropía

$$\Delta S = S_{CO_2LI} - (S_{CO_2mon} * \#CO_2 + S_{mon})$$

$$S = 236.16 - (51.10 * 1 + 217,21)$$

$$S = -32,15 \text{ cal/molK}$$

De acuerdo con estos resultados se obtienen los valores mostrados en la tabla 2 se puede observar que el proceso es completamente exotérmico debido a que los valores de ΔE y ΔH son menores a cero, pero no ocurre de forma espontánea ya que el ΔG es mayor a cero en todos los casos. Teniendo

en cuenta el ΔS se observa que es negativo para todos los clústers lo que se refiere a una pérdida de grados de libertad con respecto a los LIs y el CO_2 como moléculas aisladas, quedando así más estable el sistema.

El líquido iónico conformado por HDFS-DHM con sus respectivas moléculas de CO_2 arrojaron resultados termodinámicos estables con cinco moléculas de CO_2 con un valor del cambio de energía de -31.67 kcal/mol, es decir, que esta estructura cuenta con la mayor energía a comparación de las otras de este mismo líquido iónico. Así mismo se observa que se obtiene un mínimo de energía con un valor de -6.37 kcal/mol con una sola molécula de CO_2 , concluyendo así que, a medida que se incrementan las moléculas de CO_2 al sistema, la energía se hace mayor y por lo tanto más estable.

El siguiente sistema formado por el anión y catión HDFS-DHM y sus moléculas de CO_2 arrojo un valor de -7.17 kcal/mol para el mínimo de energía, este con una molécula de CO_2 y un máximo de energía de -40.05 kcal/mol con cinco moléculas de dióxido de carbono, es decir, es la estructura más estable siguiendo con el patrón de que a medida que se incrementan las moléculas de CO_2 se hace más fuerte la energía.

Según el patrón anterior, lo mismo ocurre en los líquidos iónicos PBS-DHM y PBS-OMI, las moléculas son más estables con la mayor cantidad de CO_2 dentro de ellas. El mínimo y máximo de energía observado en los resultados en la tabla 2 para el sistema PBS-DHM tienen un valor de -6.96 kcal/mol y -35.51 kcal/mol respectivamente y para el sistema PBS-OMI su mínimo y máximo de energía tienen un valor de -6.77 kcal/mol y -40.06 kcal/mol.

El sistema PBS-OMI con cinco moléculas de CO_2 presenta una menor energía por lo que facilita el proceso de absorción de CO_2 esto es debido a que la longitud de la cadena alquílica está relacionada con el volumen libre y por lo tanto a menor cadena, mayor volumen libre y hay mayor capacidad de absorción [12].

Teniendo en cuenta que no se presentan variaciones en los sistemas y relacionando estos mismos, se observa que las estructuras se comportan en cuanto a energía de forma similar, en específico los cationes [hmmim] y [omim] que presentan más energías negativas de acuerdo a su cadena más corta y así mismo, la longitud de la cadena alquílica del catión favorece para que se dé un proceso

exotérmico de absorción en conjunto con las débiles fuerzas atractivas de dispersión en este caso las fuerzas de Van der Waals (VdW) de las moléculas de CO₂.

Los resultados del cambio de Entalpía tienen un comportamiento igual al de la energía en donde los valores cada vez son menores, es decir, más negativos cuando se le van incrementando o adicionando las moléculas del CO₂. En este caso los valores de Entalpía más negativos son los que van a favorecer la captura del CO₂, se debe tener en cuenta que estos datos al ser menores a cero se tiene un proceso de naturaleza exotérmica. Para los sistemas HDFS-DHM, HDFS-OMI, PBS-DHM y PBS-OMI se observan resultados de la menor Entalpía en la tabla 2 con los siguientes valores respectivamente -30.79 kcal/mol, -38.62 kcal/mol, -34.66 kcal/mol y -39.11 kcal/mol, concluyendo así que el sistema que más favorece la captura y absorción del CO₂ es el PBS-OMI con cinco moléculas de CO₂.

Con respecto a la energía libre de Gibbs mide como puede reaccionar un sistema fisicoquímico antes cambios en la entropía, la temperatura y la energía y nos dice si un proceso es espontaneo o no [20]. Todos los valores obtenidos en la tabla 2 para los cuatro líquidos iónicos son positivos, es decir, que el proceso no ocurre de forma espontánea.

Los valores máximos de energía libre de Gibbs de cada líquido iónico con las moléculas de CO₂ son para el sistema HDFS-DHM 16.83 kcal/mol, para el sistema HDFS-OMI es de 6.12 kcal/mol, para el sistema PBS-DHM es de 12.70 kcal/mol y para el sistema PBS-OMI es de 73,36270 kcal/mol, así evidenciando que no hay una buena espontaneidad en ningún líquido, lo que implica que estos líquidos iónicos no son aptos para realizar el estudio y estarían realizando el proceso a la inversa de la absorción que es la desorción.

Finalmente, en cuanto al cambio de entropía se puede observar en la tabla 2 que a medida que se incrementan las moléculas de CO₂ a los cuatro líquidos iónicos, la entropía se hace cada vez más pequeña, es decir, que el cada vez habrá más orden molecular y por lo tanto existirá la pérdida de grados de libertad, pero la absorción de CO₂ será cada vez más eficiente.

El valor mínimo del cambio de entropía se ve reflejado en el líquido iónico PBS-OMI con cinco moléculas de CO₂ con -160.89 kcal/mol, volviendo a este líquido el más apto para la absorción con respecto a los otros tres.

Tabla 2.

Propiedades termodinámicas para los líquidos iónicos HDFS-DHM, HDFS-OMI, PBS-DHM Y PBS-OMI con $n = 1$ a 5 moléculas de CO_2

PBS-OMI					PBS-DHM				
# CO_2	ΔE	ΔH	ΔG	ΔS	# CO_2	ΔE	ΔH	ΔG	ΔS
1 CO_2	-6.78	-6.63	73.36	-32.15	1 CO_2	-6.96	-6.95	3.37	-34.59
2 CO_2	-16.99	-16.73	3.07	-66.41	2 CO_2	-13.56	-12.99	5.22	-61.06
3 CO_2	-25.67	-25.30	4.78	-100.90	3 CO_2	-21.93	-21.20	6.72	-93.67
4 CO_2	-26.96	-26.09	10.36	-122.26	4 CO_2	-28.27	-27.62	10.72	-128.61
5 CO_2	-40.06	-39.12	8.86	-160.90	5 CO_2	-35.51	-34.66	12.70	-158.85

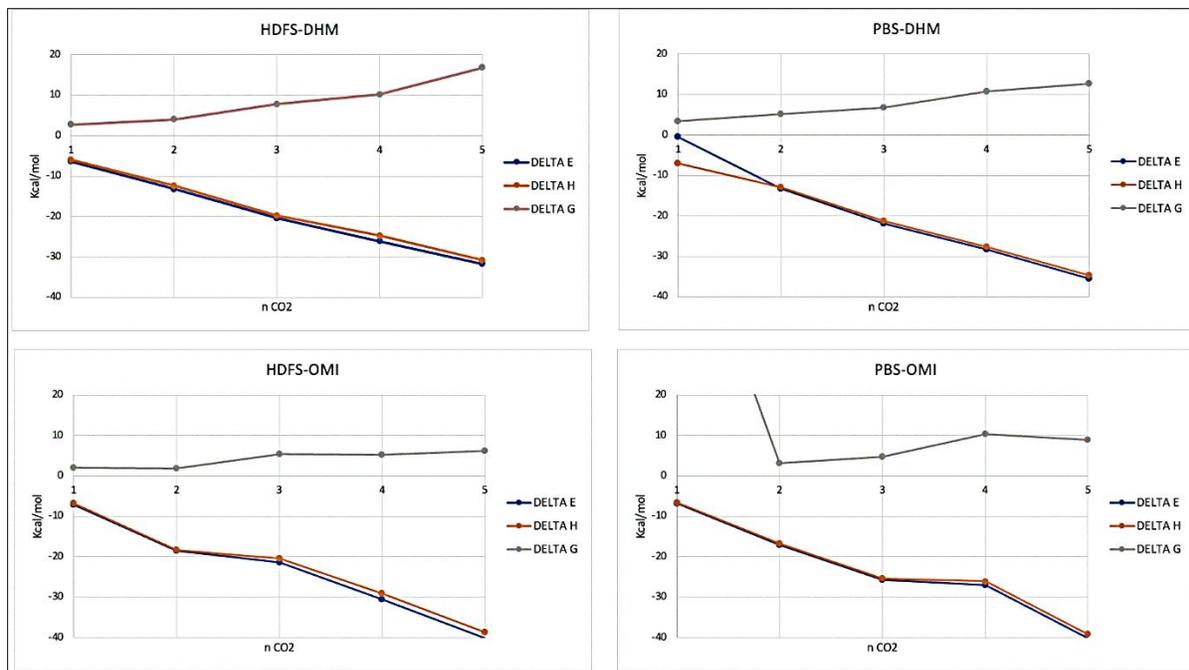
HDFS-OMI					HDFS-DHM				
# CO_2	ΔE	ΔH	ΔG	ΔS	# CO_2	ΔE	ΔH	ΔG	ΔS
1 CO_2	-7.17	-6.83	2.07	-29.86	1 CO_2	-6.37	-6.00	2.70	-29.18
2 CO_2	-18.56	-18.36	1.87	-67.86	2 CO_2	-13.21	-12.39	4.04	-55.12
3 CO_2	-21.44	-20.37	5.45	-86.58	3 CO_2	-20.45	-19.74	7.79	-92.34
4 CO_2	-30.43	-29.02	5.17	-114.68	4 CO_2	-26.08	-24.76	10.18	-117.17
5 CO_2	-40.05	-38.63	6.12	-150.09	5 CO_2	-31.68	-30.79	16.84	-159.76

Nota. La tabla 2 muestra los valores obtenidos para el cambio de energía, el cambio de Entalpía y el cambio en la energía libre de Gibbs en (kcal/mol) y el cambio en la entropía en (cal/mol K), para los cuatro LIs con sus respectivas moléculas de nCO_2 $n= (1-5)$. Elaboración propia.

Para entender mejor las propiedades termodinámicas se realizaron gráficas, donde se muestra regresiones lineales de cada líquido para cada propiedad (ΔG , ΔH , ΔE), donde el eje x es la cantidad de moléculas de CO_2 , y en el eje y es la cantidad de energía expresada en kcal/mol.

Figura 19.

Propiedades termodinámicas para los LIs



Nota. La figura 19 muestra las propiedades termodinámicas (en kcal/mol), es decir, el comportamiento de ΔG , ΔH , ΔE para los cuatro LI's con $n= (1-5)$ moléculas de CO₂. Elaboración propia.

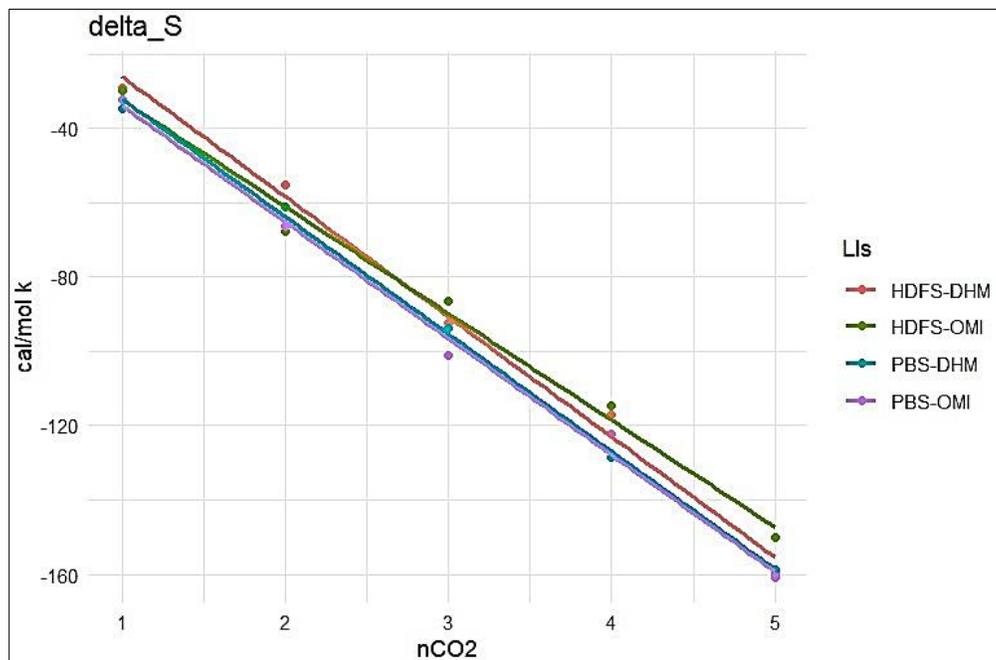
Observando la figura 19 y se puede concluir que, para las propiedades de delta de energía y delta de entalpia, al aumentar la cantidad de moléculas de CO₂ estas propiedades disminuyen para los 4 LIs, lo que significaría que la reacción sería más estable con una mayor cantidad de moléculas de dióxido de carbono, sin embargo, para el delta de Gibbs ocurre todo lo contrario, a medida que se aumenta la cantidad de moléculas de CO₂, esta propiedad también tiende a aumentar para los LI's (HDFS-DHM), (PBS-DHM) y (HDFS-OMI), por esta razón se puede analizar que la reacción no es espontánea y que a medida que aumenta la cantidad de moléculas de CO₂ es menos probable que el LI sea estable y cumpla con el objetivo de absorber CO₂. Para el LI (PBS-OMI) el primer dato correspondería a un anómalo ya que es un valor demasiado grande en comparación con los demás, por consiguiente, también presenta el mismo comportamiento creciente.

Los LI's que están conformados por el catión OMI son los que presentan menor energía para las tres propiedades termodinámicas evaluadas anteriormente, a pesar de esto, la energía libre de

Gibbs aumenta proporcionalmente con la cantidad de moléculas CO_2 , una propuesta sería que se hiciera la interacción con otros aniones que tuvieran una mayor electronegatividad para que la energía que se consume atrayendo el dióxido de carbono sea menor y la reacción resultara espontánea.

Figura 20.

Variación de la entropía

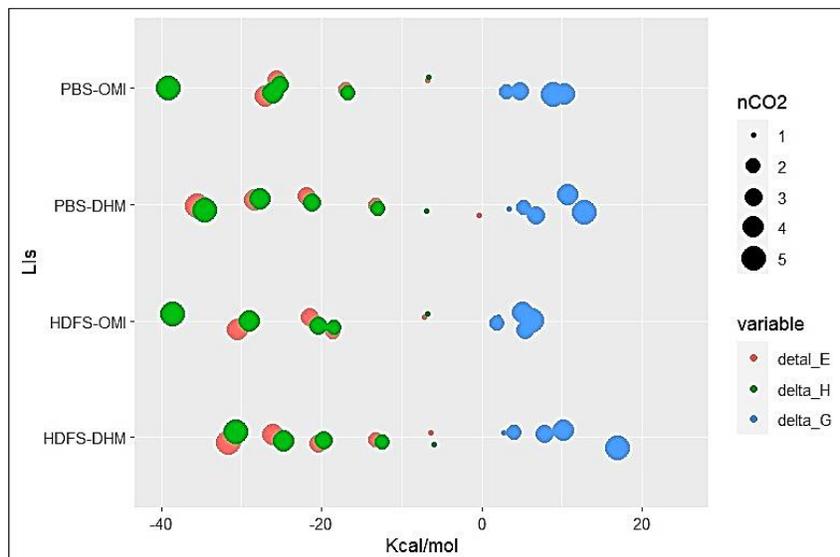


Nota. La figura 20 muestra cómo cambia de la entropía en (cal/mol K) para cada LI con $n= (1-5)$ moléculas de CO_2 . Elaboración propia.

Como se observa en la figura 20 a medida que las moléculas de CO_2 aumenta, la entropía disminuye para todos los LI, esto significa que entre más moléculas de CO_2 el sistema tiende a estabilizarse, este fenómeno ocurre debido a que cuando el LI observe las moléculas de CO_2 estas empiezan a ocupar el espacio que hay catión y anión y consumen la energía que tiene este, por lo tanto, las moléculas tienden a organizarse de una mejor manera y por esta razón se disminuye la entropía del sistema.

Figura 21.

Gráfica de puntos de las propiedades termodinámicas



Nota. La figura 21 muestra las propiedades termodinámicas en (kcal/mol) en una gráfica de puntos donde se observa el comportamiento de los líquidos cuando absorbe las respectivas moléculas de CO₂. Elaboración propia.

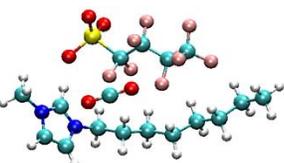
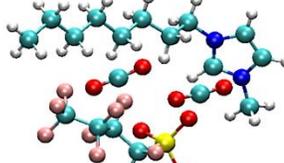
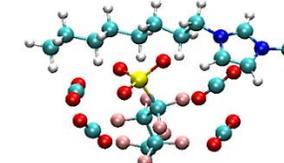
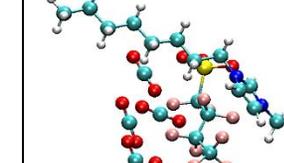
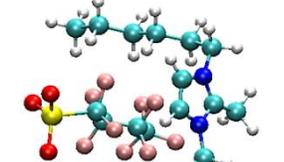
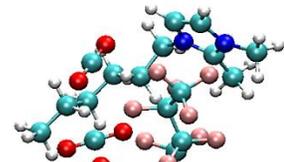
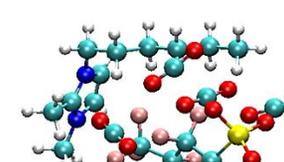
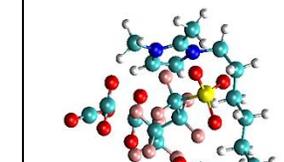
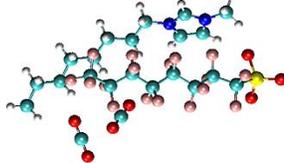
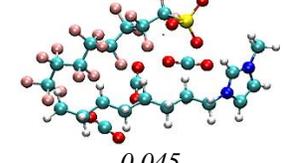
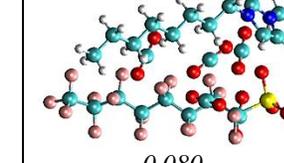
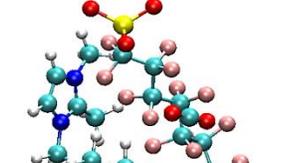
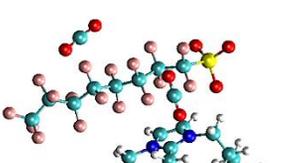
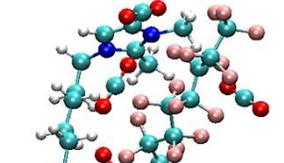
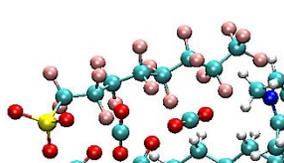
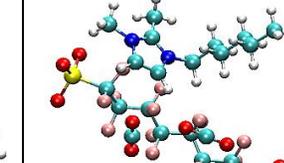
Analizando la figura 21, se observa que el tamaño del círculo es la cantidad de moléculas de CO₂, lo que significa que entre más grande sea el círculo, más moléculas de CO₂ están presentes en el clústers LI, por otro lado, en el eje x se encuentra la energía expresada en kcal/mol, el eje y representa los LIs y los colores corresponden a la propiedad termodinámica evaluada.

La energía libre de Gibbs, como se ha demostrado a lo largo de la investigación al aumentar la cantidad de moléculas de CO₂, la reacción se vuelve menos espontánea sin importar que líquido iónico se esté analizando, sin embargo, para el caso del cambio de energía y el cambio de entalpía ocurre lo contrario, a medida que aumentan las moléculas de CO₂, disminuye la energía de ambas propiedades. Los LIs que presentan una menor energía son los que contienen en su estructura el catión OMI, lo que significa que estos líquidos son los que mayor capacidad de absorción tendrían cuando interactúen con las moléculas de CO₂.

3.3 Mínimos globales

El cálculo de los mínimos globales se basó en la metodología de Snippet Kick, esta se realizó para los grupos de líquidos iónicos con sus respectivas moléculas de CO₂, con el fin de describir el enlace químico entre los clústers de CO₂ y LIs utilizando distintos valores de densidad electrónica. Por cada líquido iónico se evaluaron 35 estructuras de 1000 para la interacción de uno a cinco moléculas de CO₂, en los anexos en la tabla 6 se pueden observar las 35 estructuras con sus energías potenciales del LIs PBS-DHM y de las 35 estructuras ya optimizadas de todos los líquidos se escogió la molécula de menor energía potencial como se puede observar en la tabla 3.

Tabla 3.*Matriz de mínimas energías (en kcal/mol) para los líquidos iónico con CO₂*

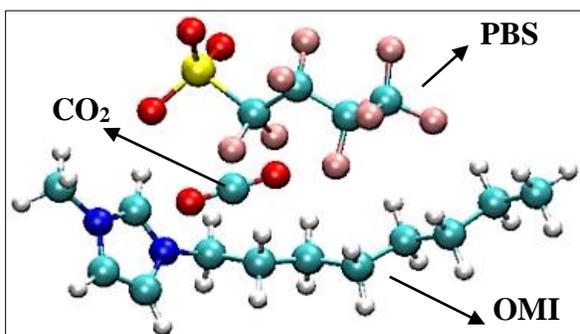
Lls	1CO ₂	2CO ₂	3CO ₂	4CO ₂	5CO ₂
PBS-OMI	 <i>3.6E-04</i>	 <i>0.080</i>	 <i>0.18</i>	 <i>0.010</i>	 <i>0.024</i>
PBS-DHM	 <i>0.10</i>	 <i>0.070</i>	 <i>0.060</i>	 <i>0.081</i>	 <i>0.032</i>
HDFS-OMI	 <i>0.015</i>	 <i>0.12</i>	 <i>0.045</i>	 <i>0.14</i>	 <i>0.080</i>
HDFS-DHM	 <i>0.037</i>	 <i>0.010</i>	 <i>0.14</i>	 <i>1.9E-03</i>	 <i>0.012</i>

Nota. La tabla 3 muestra las energías mínimas globales obtenidas en la exploración de la superficie de le energía potencial para los cuatro líquidos iónicos con $n=(1-5)$ moléculas de CO₂. Realizado en el programa VMD.

Para entender mejor las imágenes descritas anteriormente se tomará como ejemplo los LIs compuesto el catión OMI y el anión PBS y el catión DHM y el anión HDFS interactuando con 1 molécula de CO₂.

Figura 22.

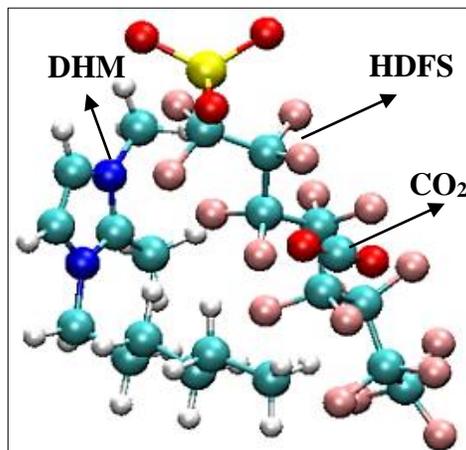
PBS-OMI con una molécula de CO₂



Nota. En la figura 22 se observa como la molécula de CO₂ está en el medio del catión y el anión, lo que significa que este líquido es estable ya que el valor de energía consumida es de $3.6E-04$ Kcal/mol por lo cual no está gastando demasiada energía para interactuar con el dióxido de carbono. Realizado en el programa VMD.

Figura 23.

HDFS-DHM con una molécula de CO₂



Nota. En la figura 23 se puede observar como la molécula de CO₂ está siendo atraída con mayor fuerza por el anión HDFS, lo que significa que este líquido consume 0.037 Kcal/mol, si se compara con la figura 22 el valor de energía es mayor, por lo cual este LI es menos estable, y tendrá menos probabilidad para absorber el CO₂. Realizado en el programa VMD.

Una vez optimizados los clústers con M06-2X-D3/6-31+G(d,p), cómo se puede observar en la tabla 3 existe una mejoría inmediata en cuanto a los enlaces de los aniones, ya que luego de la Re optimización los enlaces se encontraron entre el carbono y el azufre como se planteó inicialmente para los LIs. En cuanto al primer líquido iónico el cual está conformado por el anión HDFS y el catión DHM que, para una, dos y cinco moléculas de CO₂ la afinidad presente es por el anión y para el caso de tres y cuatro moléculas la fuerza de atracción se generó con el catión.

Por consiguiente, para el LI conformado por el catión OMI y por el anión HDFS se observó la mejoría en las figuras debido a que las moléculas de CO₂ están mucho más unidas al LI, para el

caso de una y tres moléculas de CO₂, estas están más cerca el catión OMI que del anión, sin embargo, para dos, cuatro y cinco moléculas de CO₂ pasó todo lo contrario, las moléculas estaban siendo atraídas por el anión, esto se debe a su alta electronegatividad por los átomos de flúor.

Para el caso del líquido PBS-DHM, donde el PBS es el anión y el DHM es el catión, se mostró como desde una hasta cinco moléculas de CO₂ la preferencia fue por el anión, sin embargo para el caso de cuatro moléculas de CO₂ hubo una interacción primero entre tres moléculas de dióxido de carbono con el anión y luego se observó una molécula de estas más alejada, lo que podría significar que esta molécula no tiene una directa interacción con el anión si no que esta molécula interactúa con las otras tres moléculas de CO₂.

Y como último líquido se tiene el anión PBS y el catión OMI, en donde se visualizó que la interacción con una molécula de CO₂ está entre el catión y el anión, seguidamente están las interacciones entre dos y cuatro moléculas de CO₂ las cuales se encuentran más unidas al anión PBS esto puede ser a que la estructura de este anión es más pequeña, por lo tanto, es más estable y consume mucha menos energía cuando atrae por su electronegatividad y alta polaridad a las moléculas de dióxido de carbono.

3.4 Índice de interacciones no covalentes (NCI)

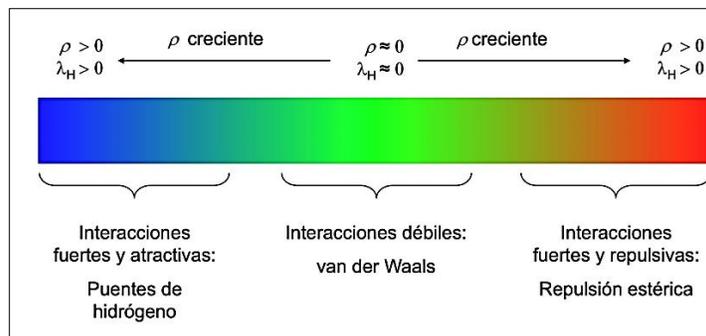
El método para determinar las interacciones que tienen los clusters con las moléculas de dióxido de carbono se denomina NCI o interacciones no covalentes, este utiliza las densidades electrostáticas de los compuestos junto con las moléculas de CO₂ y evidencia por medio de colores si las interacciones tienen comportamiento de puentes de hidrógeno (color azul), interacción van der Waals (verde) o si la interacción es de fuerza repulsiva (rojo) [45].

Si el gradiente de densidad es igual a cero significa que se puede predecir la naturaleza de la interacción, es decir siendo este valor cero, del cual corresponde a una interacción intermolecular en función de la densidad de electrones ($[\rho(r)]$) multiplicada por el valor de la Hessiana (λ_2). Teniendo en cuenta esto para una interacción repulsiva se cumple que $\lambda_2\rho(r)>0$ y para una interacción atractiva $\lambda_2\rho(r)<0$ [45].

Las zonas de interacciones mediante un panel de diferentes colores o formas de isosuperficie, que se interpreta en función de la intensidad de la escala se observa en la figura 24.

Figura 24.

Escala de color para las interacciones NCI



Nota. La figura 24 muestra la escala de color para las interacciones no covalentes de los líquidos iónicos HDFS-DHM, HDFS-OMI, PBS-DHM y PBS-OMI con $n=(1-5)$ moléculas de CO_2 . Tomado de: D. Ortiz Bolaños, M. Alvarez Becerra, J. Cuellar, O. Yañez, S. M. Mejía. "Exploring the potential energy surface of nco_2 ($n=1-5$) capture by imidazole- and fluorine-based ionic liquids: a dft study," *Journal of Molecular Liquids*, vol 356, jun, 2022. [En línea]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119022> [Acceso: julio 28, 2022].

La escala de colores que se observa en la figura 24 indica el tipo de interacción intermolecular que se presenta en los átomos que están asociados al sistema, como se evidencia, a la izquierda en la parte sombreada de color azul se representa el enlace -H (puentes de hidrógeno), más al centro de color verde están representadas las interacciones de van der Waals y en el extremo derecho de color rojo se encuentra una la fuerza de repulsión que cumple con un efecto estérico [46], es decir, que resulta de repulsiones entre los electrones de valencia o los átomos no enlazados [47].

En la tabla 4 estan organizados los clusters por líquido iónico y por cantidad de moléculas de CO_2 , se tienen 4 líquidos, cada uno compuesto por un anión y un catión, estos son:

Cationes: - 1-octil-3-metilimidazolio

- 2,3-dimetil-1hexilimidazolio

Aniones: - heptadecafluorooctanosulfonato

- perfluorobutanosulfonato

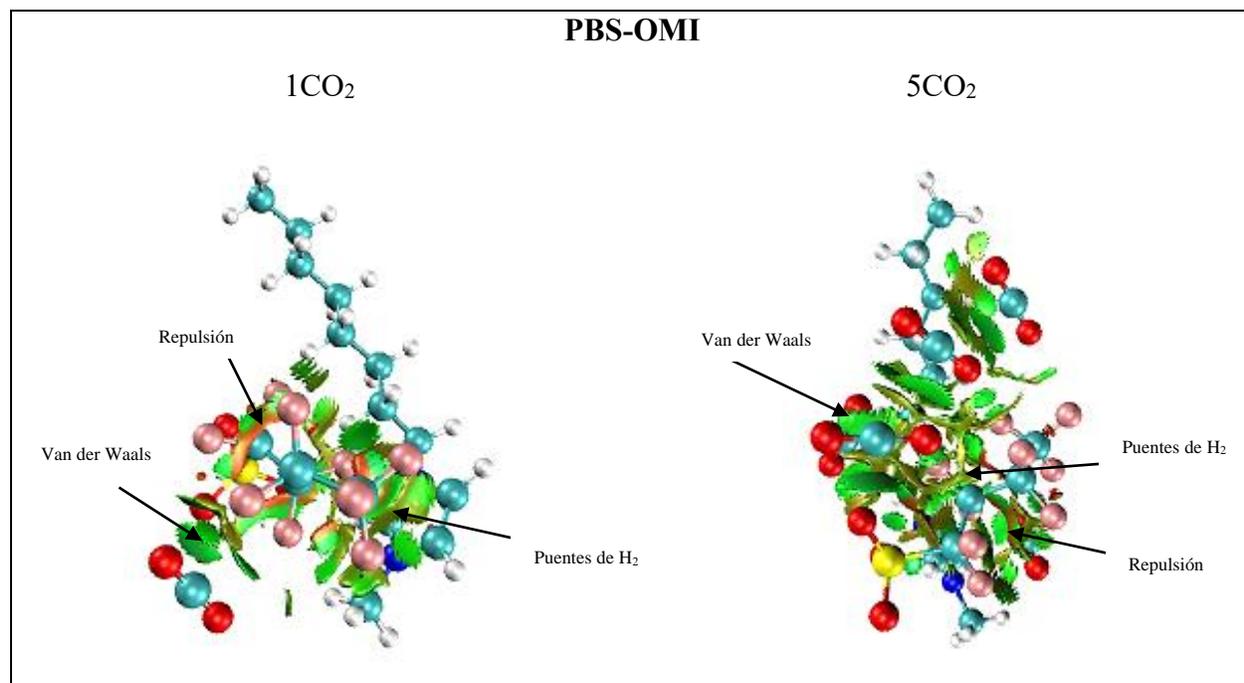
Cada uno de estos líquidos fue evaluado con 5 moléculas de CO_2 . Teniendo en cuenta la figura 25, las isosuperficies se encuentran en su mayoría de color verde, es decir, que la interacción entre el catión y el anión es débil cuando hay presencia de pocas moléculas de CO_2 en el espacio, por lo que las interacciones que aquí se forman son de tipo van Der Waals.

Se determinó, a partir de las isosuperficies que las interacciones más fuertes están cerca a los Aniones HDFS y PBS esto se debe a que los Aniones están compuestos en su mayoría por átomos de flúor, estos son muy electronegativos y atraen a las moléculas de dióxido de carbono con más fuerza.

Al hacer una comparación de las interacciones de los 4 líquidos iónicos con las moléculas de CO_2 , se puede evidenciar la mayor interacción ocurre cuando hay 5 moléculas de dióxido de carbono, también se observa una mayor coloración cuando el líquido está compuesto por el anión PBS y el catión OMI, esto significa que en presencia de este líquido hay una mayor interacción de CO_2 por lo tanto una mayor absorción del gas de efecto invernadero.

Figura 25.

NCI del LIs PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO_2



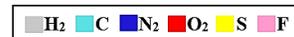
Nota. La figura 25 muestra la interacción no covalente entre el líquido iónico PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO_2 . Realizado en el programa VMD.

Para entender mejor el comportamiento de las interacciones explicamos a continuación como se ven estas del líquido iónico PBS-OMI con una y cinco moléculas de CO_2 .

Como se puede observar en la figura 25 las fuerzas que predominan entre los líquidos y el CO_2 son las de van der Waals, es decir, la interacción entre el catión y el anión es débil cuando hay presencia de pocas moléculas de CO_2 en el espacio por lo que en esta zona la molécula de CO_2 será absorbida por el líquido, cuando las interacciones son de color rojo es decir fuerzas repulsivas, es por donde la molécula nunca será absorbida ya que como su nombre lo indica se repelen a medida que se aumentan las moléculas de CO_2 , las interacciones de color verde y las que tienden a color azul que están en verde más oscuro es por donde la molécula hará el proceso de absorción. a medida que se aumentan las moléculas de CO_2 existen más interacciones débiles por lo tanto aumenta la capacidad de absorción del líquido y se observa que las fuerzas que siguen prevaleciendo son las de Van der Waals.

Tabla 4.

Matriz de interacciones no covalentes



Lls	1CO ₂	2CO ₂	3CO ₂	4CO ₂	5CO ₂
PBS-OMI					
PBS-DHM					
HDFS-OMI					
HDFS-DHM					

Nota. La tabla 4 muestra las interacciones no covalentes – NCIplot en donde se muestran las interacciones entre los líquidos iónicos y el CO₂ (Zonas verdes: fuerzas débiles / Zonas azules: enlaces de hidrógeno). Realizado en el programa VMD.

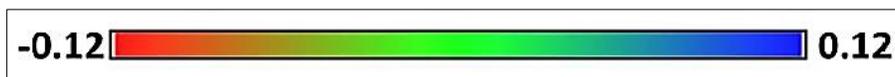
3.1 Superficie de potencial electrostático

Para el análisis de los mapas de potencial electrostático (MPEs) para los cuatro líquidos iónicos con sus respectivas moléculas de CO₂, se tiene en cuenta la escala de colores representada en la figura 26, esta nos muestra cómo puede llegar a ser la interacción entre el LI y el CO₂.

Como se puede observar en la tabla 5 los mapas muestran los potenciales negativos en color rojo que están relacionados con los aniones que en este caso son [(PFBu)SO₃] y [(PFOc)SO₃] e indican las atracciones hacia los espacios en donde va a existir una mayor concentración de las densidades electrónicas. Así mismo los potenciales positivos representados con azul que hacen referencia al CO₂ y a los cationes omim y hmmim indican que hay una deficiencia de densidad electrónica y por lo tanto las partículas se van a sentir atraídas a las partículas que están cargadas negativamente y se desplazaran a estos espacios, explicando así las formaciones de los contactos CH---O, C---O, PF---C, F---O en los grupos moleculares.

Figura 26.

Escala de color de los mapas de potencial electrostáticos

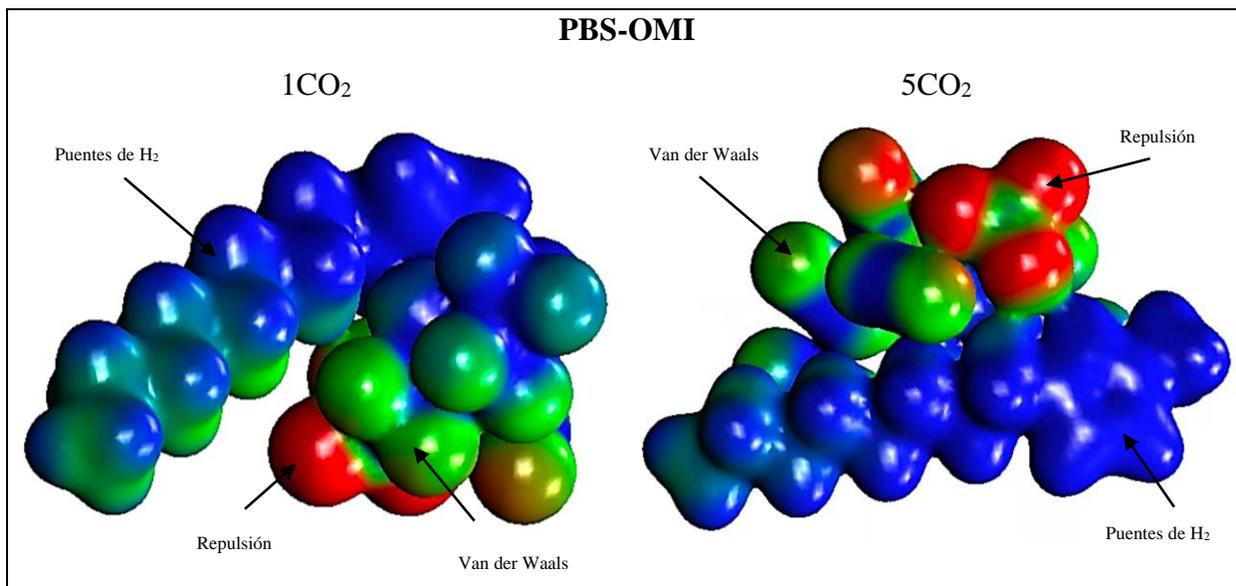


Nota. La figura 26 muestra la representación por diferentes colores de los potenciales electrostáticos aumentando en el siguiente orden: rojo < naranja < verde < azul, siendo el rojo la menor electronegatividad. Tomado de: D. Ortiz Bolaños, M. Alvarez Becerra, J. Cuellar, O. Yañez, S. M. Mejía. “Exploring the potential energy surface of nco₂ (n=1-5) capture by imidazole- and fluorine-based ionic liquids: a dft study,” *Journal of Molecular Liquids*, vol 356, jun, 2022. [En línea]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119022> [Acceso: julio 28, 2022].

De acuerdo con lo anterior se pueden observar las interacciones entre el CO₂ y los LIs demostrando su capacidad de absorción de CO₂ sobre los grupos fluorados debido a que son los que mayor poder de atracción de densidad electrónica del sistema poseen por la creación de una coordinación alrededor del anión en forma de orbital donde se muestran los dos polos, el catión con carga de densidades positivas y el anión con densidades negativas. Es importante resaltar que todas las interacciones intermoleculares que se presentan son por atracción electrostática.

Figura 27.

MPE del LIs PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO₂

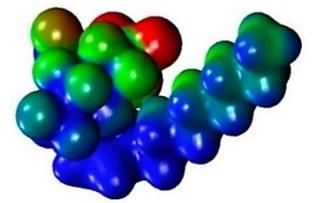
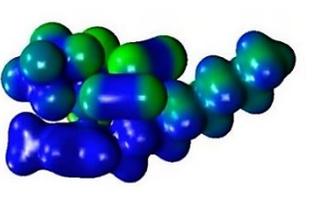
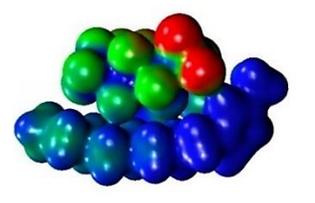
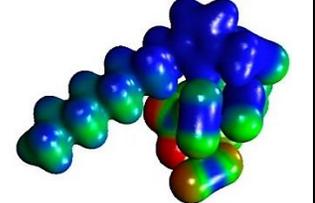
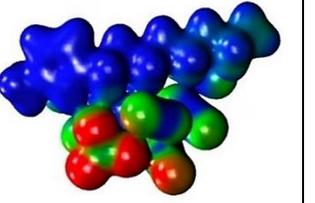
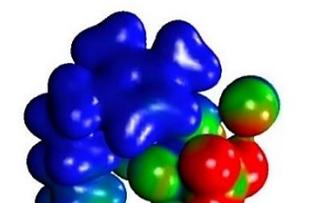
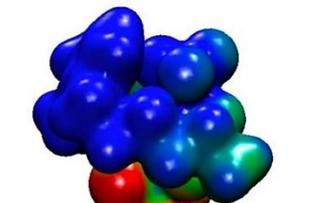
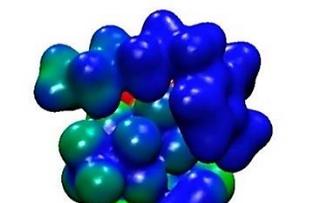
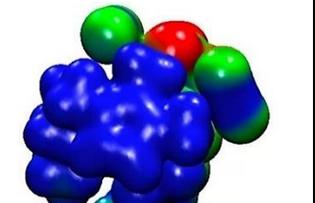
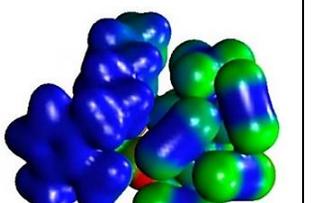
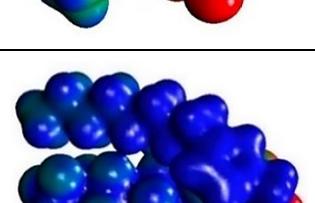
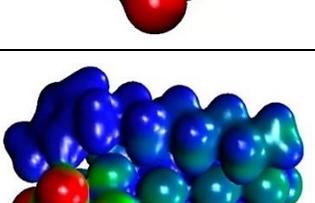
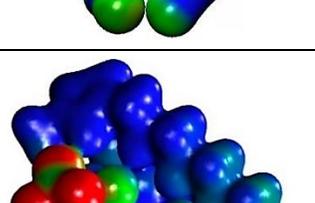
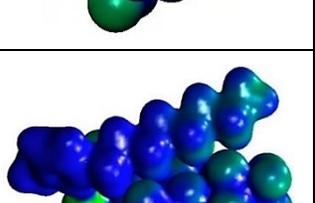
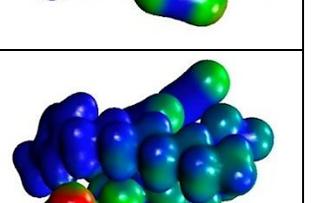
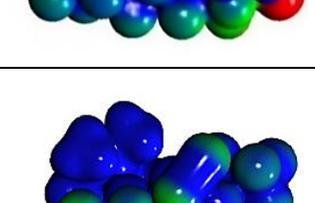
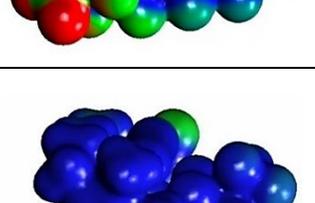
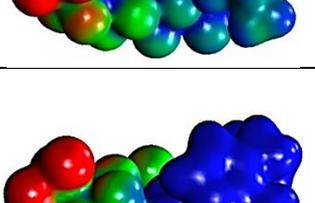
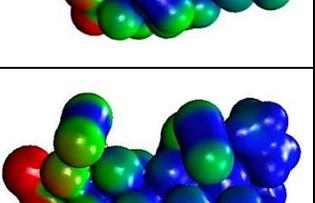
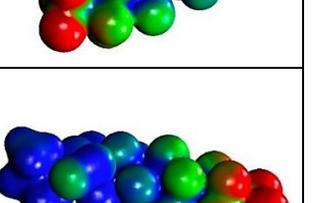


Nota. La figura 27 muestra el mapa de potencial electrostático del líquido iónico PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO₂, siendo rojo el potencial menos electronegativo y azul el potencial más electronegativo. Realizado en el programa VMD.

Para entender el comportamiento del potencial electrostático se hizo énfasis en el líquido iónico PBI-OMI con una y cinco moléculas de CO₂ y se logró observar en la figura 27 que pasa algo similar al NCI en cuanto a la escala de colores, las interacciones débiles (verde) y puentes de hidrogeno (azul) son las que predominan en todo el sistema y se hacen más fuertes a medida que las moléculas de CO₂ aumentan y las fuerzas repulsivas en rojo son igualmente por donde no se dará la absorción.

Tabla 5.

Matriz de mapas de potencial electrostático

LIs	1CO ₂	2CO ₂	3CO ₂	4CO ₂	5CO ₂
PBS-OMI					
PBS-DHM					
HDFS-OMI					
HDFS-DHM					

Nota. La tabla 5 muestra la matriz de potencial electrostático de los cuatro líquidos iónicos con $n= (1-5)$ moléculas de CO₂, siendo roja el potencial menos electronegativo y azul el potencial más electronegativo. Realizado en el programa VMD.

4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta las estructuras de los clústers de los líquidos iónicos absorbiendo de una a cinco moléculas de dióxido de carbono, se puede concluir que la mayor interacción que tiene el CO₂ es con los aniones heptadecafluorooctanosulfonato (HDFS) y perfluorobutanosulfonato (PBS), junto con el catión 1-Octil-3-metilimidazolio (OMI) esto se debe a que los aniones están compuestos por varios átomos de flúor, el cual es el átomo más electronegativo de la tabla periódica, por lo tanto, por esta parte del compuesto se va a realizar la absorción del gas de efecto invernadero.

Como se ha venido estudiando a lo largo del desarrollo de la investigación, se concluye que el líquido iónico más estable para trabajar en cuanto a energía se habla es el PBS-OMI, ya que el cambio de energía dio un valor de -40.06332 kcal/mol, siendo este resultado el menor de todos los líquidos en presencia de 5 moléculas de CO₂, sin embargo en cuanto al cambio en la energía libre de Gibbs el líquido que menos tarda en formarse por lo tanto, el que menos requiere de energía es el HDFS-OMI con un valor de 1,87 kcal/mol con dos moléculas de CO₂. Al tener un valor de la energía libre de Gibbs positivo, significa que ningún líquido es apto para la absorción de CO₂, el líquido que más tendría posibilidad para lograr absorber dióxido de carbono sería el líquido HDFS-OMI ya que su delta de Gibbs para cada clúster interactuando con n moléculas de CO₂, los valores son pequeños y están más cercanos a cero que los otros LIs.

Los sistemas se vieron favorecidos debido a que el proceso se lleva a cabo de manera exotérmica, esto se refiere a que en el momento en que el líquido iónico interactúa con el dióxido de carbono prevalecen las fuerzas débiles de van der Waals.

También se observó en los cálculos de NCI y en los potenciales electrostáticos que las interacciones más fuertes están en el líquido PBS-OMI en la presencia de cinco moléculas de dióxido de carbono, siendo estas interacciones de tipo Van Der Waals y puentes de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Statista. (2019). “Porcentaje de las emisiones globales de CO₂ por países en 2019”. [En línea]. Disponible: <https://es.statista.com/estadisticas/600677/porcentaje-de-las-emisiones-globales-de-co2-por-paises/> [Acceso: septiembre 10, 2021].
- [2] J. A. Chávez Velasco, *Captura de CO₂ mediante absorción física usando líquidos iónicos*, tesis magister. Sección de estudios de postgrados e investigación, Instituto politécnico nacional, Distrito federal, México, 2012. [En línea]. Disponible: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/24724/Chavez%20Velasco%20José%202012%20MC%20en%20IQ.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Acceso: septiembre 30, 2021].
- [3] C. Moya Álamo, *Captura De CO₂ Mediante Operaciones De Separación Basadas En Líquidos Iónicos*, tesis doctoral. Facultad de ciencias, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, España, 2017. [En línea]. Disponible: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/680363/moya_alamo_cristian.pdf?sequence=1&isAllowed=n [Acceso: marzo 15, 2022].
- [4] C. Costa Posada. "La adaptación al cambio climático en Colombia". *Revista de Ingeniería*, no. 26, pp. 74-80, 2007, DOI: <https://doi.org/10.16924/revinge.26.9> [Acceso: septiembre 27, 2021].
- [5] K. A. Baumert, T. Herzog, J. Pershing, “*Navigating the numbers: Greenhouse gas data and international climate policy.*”, World Resources Institute, Washington DC, EEUU, 2005. [PDF]. Disponible: http://pdf.wri.org/navigating_numbers.pdf [Acceso: septiembre 27, 2021].
- [6] J. Rianza Benito, Instituto nacional del carbón, *Captura de CO₂ en centrales termoeléctricas mediante cocombustión de carbón y biomasa en condiciones de oxicomcombustión*, tesis doctoral. Programa de doctorado Ingeniería eléctrica, Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 2014. [En línea]. Disponible: <https://docplayer.es/8784592-Captura-de-co2-en-centrales-termoelectricas-mediante-cocombustion-de-carbon-y-biomasa-en-condiciones-de-oxicomcombustion.html> [Acceso: agosto 15, 2022].

- [7] C. González López, F. Ación, J. Fernández Sevilla, E. Molina. “Uso de microalgas como alternativa a las tecnologías disponibles de mitigación de emisiones antropogénicas de CO₂.” *Revista latinoamericana de biotecnología ambiental y algal*, vol. 2, no 2, abr, 2017. [En línea]. Disponible: <http://www.solabiaa.org/ojs3/index.php/RELBAA/article/view/31> [Acceso: septiembre 30, 2021].
- [8] E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F. J. Hernández Fernández, A. Larrosa Guerrero, A. Ginesta, S. Sánchez Segado, L. J. Lozano, C. Godínez, “Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química”. *En IV Jornadas de introducción a la investigación*, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena. no. 4, pp. 66-68, may, 2011. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/1745/ali.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Acceso: abril 15, 2022].
- [9] M. G. Carrasco, 2015,” Procesos de separación: Absorción”, presentado al curso de procesos de separación, Universidad central de Venezuela, Maracay, Caracas, Venezuela, junio, 30, 2015. [Diapositivas de PowerPoint]. Disponible: <http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/11793/1/2015-I%20-%20Absorción%20-%20clase%201%20-%20Introducción.pdf> [Acceso: septiembre 25, 2022].
- [10] Adrián, Yirda. (2021). “Definición A Ciencia: Absorción”. [En línea] <https://conceptodefinicion.de/absorcion/> [Acceso: septiembre 28, 2021].
- [11] Universidad de las Americas Puebla. “Capitulo 4: Absorción” Puebla, Mexico, 28, sept, 2005. [PDF]. Disponible: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf [Acceso: septiembre 25, 2022].
- [12] D. Ortiz Bolaños, M. Alvarez Becerra, J. Cuellar, O. Yañez, S. M. Mejía. “Exploring the potential energy surface of nco₂ (n=1-5) capture by imidazole- and fluorine-based ionic liquids: a dft study,” *Journal of Molecular Liquids*, vol 356, jun, 2022. [En línea]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119022> [Acceso: julio 28, 2022].

- [13] C. Pinto. “Aniones” [En línea]. Disponible: <http://www.iescabrerapinto.com/docs/teoriaformulacioninorg.pdf> [Acceso: agosto 21, 2022].
- [14] Adrián, Yirda. (2021). “Definición A Ciencia: Anión”. [En línea]. Disponible: <https://conceptodefinicion.de/anion/> [Acceso: septiembre 28, 2021].
- [15] I. Rodríguez Celma. Líquidos iónicos. propiedades, síntesis y aplicaciones, tesis master, Departamento de Química Orgánica y Bio-orgánica, Universidad nacional de educación a distancia, Madrid, España, 2017. [En línea] Disponible: http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Irodriguez/Rodriguez_Celma_Ignacio_TFM.pdf [Acceso: abril 15, 2022].
- [16] L. Bellatin, R. Meza, F. Salazar, 2019, “El costo-beneficio de los líquidos iónicos en la Química Verde.”. [En línea]. Disponible: <http://blog.pucp.edu.pe/blog/qv151mq/2019/06/19/el-costo-beneficio-de-los-liquidos-ionicos-en-la-quimica-verde/#:~:text=Los%20líquidos%20iónicos%2C%20llamados%20disolventes,impacto%20sobre%20el%20medio%20ambiente> [Acceso: septiembre 27, 2022].
- [17] N. Fuenzalida, C. Espinoza, “Acción de los líquidos iónicos sobre la piel .”, tesis post Universidad de Talca, Escuela de tecnología médica, 2017, Chile.
- [18] J. Sierra, M. A. Garau, E. Martí, R. Cruañas, “Química verde: toxicidad y biodegradabilidad de líquidos iónicos”. Departament de Productes Naturals, Universitat de Barcelona. [En línea]. Disponible: http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/96026/1/Seminari6_Peric.pdf [Acceso: septiembre 27, 2022].
- [19] A. Pérez de los Ríos, 2007, “Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas”, Universidad de Murcia, Departamento de ingeniería química. [En línea]. Disponible: <https://www.tdx.cat/handle/10803/10937> [Acceso: marzo 15, 2022].
- [20] P. Atalaya, 2008, “Estudio comparativo entre la recuperación de un líquido iónico mediante nanofiltración y el tratamiento convencional a través de la adsorción sobre carbón activo.”

Universidad de Bremen, Alemania. [En línea]. Disponible: <https://docplayer.es/11450458-Comparacion-de-la-recuperacion-de-liquidos-mediante-nf-y-su-tratamiento-convencional.html> [Acceso: mayo 15, 2022].

[21] E. P. Leiva. D. A. Estrin, “Química Computacional: simulaciones matemáticas del comportamiento de átomos y moléculas.”, *Revista ciencia hoy*, Edit. Asociación Civil Ciencia Hoy, oct, 2011. [En línea] Disponible: https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/62849/CONICET_Digital_Nro.a532a38a-171b-4bcc-afc2-b5deaeb4897e_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y [Acceso: agosto 30, 2021].

[22] QuimiTube.com. (2016). “Teoría 20 Termoquímica: Concepto de energía libre de Gibbs”. Q-blog QuimiTube.com. [En línea]. Disponible: <http://www.quimitube.com/videos/termodinamica-teoria-20-concepto-> [Acceso: agosto 18, 2022].

[23] N. Connor. 2019. “¿Qué es la entalpía? Definición”. Thermal Engineering. [En línea]. Disponible: <https://www.thermal-engineering.org/es/que-es-la-entalpia-definicion/> [Acceso: agosto 22, 2022].

[24] R. Galindo. “Desarrollo de una metodología computacional eficiente para el estudio de compuestos de manganeso coordinados con ligantes tipo salen”, tesis pre. Facultad de ciencias, Universidad de ciencias aplicadas, Bogotá, Colombia, 2014.

[25] LQFII. “Superficie de energía potencial”, presentado al curso LQFII modelización molecular 3. marzo, uno, 2005. [Diapositivas de PowerPoint]. Disponible: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/ModelizacionMolecular3.pdf [Acceso: agosto 22, 2022].

[26] M. López. 2017. “Enlaces químicos, fuerzas intermoleculares y su relación con Ciencias de la Tierra”. Universidad nacional autónoma de México. [En línea]. Disponible: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/14231/4/Enlaces%20qu%C3%ADmicos%20fuerzas%20intermoleculares%20y%20su%20relaci%C3%B3n%20con%20Ciencias%20de%20la%20Tierra.pdf> [Acceso: junio 23, 2022].

- [27] J. Martínez, C. Iriando. (2013). " Tema 5. Fuerzas intermoleculares". OCW. [En línea]. Disponible:
https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/43173/mod_resource/content/1/TEMA_5_v5.pdf [Acceso: agosto 22, 2022].
- [28] Portal académico, "Fuerzas de Van der Waals", 2015. [En línea]. Disponible:
<https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica1/unidad2/tiposdeenlaces/vanderwaals> [Acceso: agosto 22, 2022].
- [29] G. Cuevas, F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, México D.F: Fondo de cultura económica, 2003.
- [30] UC, "El electrón".[En línea]: http://www7.uc.cl/sw_educ/qda1106/CAP2/2A/2A2/index.htm
[Acceso: agosto 22, 2022].
- [31] La Revista de Física Química , "Herramientas químicas cuánticas para captar interacciones no covalentes". [En línea]. Disponible: https://hmong.es/wiki/Non-covalent_interactions_index [Acceso: mayo 15, 2022].
- [32] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, AJ. Cohen, W. Yang, 2010. "Revelando interacciones no covalentes", Revista de la Sociedad Química Estadounidense. [En línea]. Disponible: https://mong.es/wiki/Non-covalent_interactions_index [Acceso: junio 17, 2022].
- [33] J. Contreras-García, W. Yang, ER. Johnson, 2011. "Análisis de potenciales de interacción de enlace de hidrógeno de la densidad de electrones: integración de regiones de interacción no covalente", El Journal of Physical Chemistry A.
- [34] J. Figueroa-nazuno, W. Rentería-agualimpia, C. Bustillo-Hernández, "Química computacional", Instituto Politécnico Nacional, México, 2008. [En línea]. Disponible:
<https://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/8508/1/QUIMICA%20COMPUTACIONAL.pdf> [Acceso: agosto 12, 2022].
- [35] U. de la Rioja "Parte I. Fundamentos de Química Cuántica. Cálculos con Gaussian 03", presentado al curso de Máster Química Computacional.", Universidad de la Rioja, Logroño,

- España, octubre, 4, 2011. [Diapositivas de PowerPoint] Disponible: https://www.unirioja.es/cu/enriquez/docencia/Quimica/LCAO-MO-SCF1112_partB.pdf [Acceso: septiembre 12, 2021]
- [36] D. Córdoba, G. Díaz, M. López, “Teoría del funcional de la densidad aplicada al estudio la adsorción y oxidación de monóxido de carbono en la nano aleación platino/iridio,” *Mecánica Computacional*, vol. 34, pp. 3017-3027, 2016. Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
- [37] M. Roset, J. Pérez. 2021. “Estudi de la utilització dels mapes de potencial electrostàtic i de polarització com a descriptors moleculars” Universidad de cataluña. [En línea]. Disponible: <https://www.theses.fr/2019SACLS402> [Acceso: junio 27, 2022].
- [38] Gaussian 6, 2019, [Software]. Disponible en: <https://gaussian.com/gaussview6/> [Acceso: julio 2022].
- [39] Gaussian 16, 2021, [Software]. Disponible en: <https://gaussian.com/gaussian16/> [Acceso: julio 2022].
- [40] Snippet Kick, 2021, [Software]. Disponible: <https://github.com/HumanOsv/SnippetKick> [Acceso: abril, 2022].
- [41] J.J.P. Stewart. 2013. “Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters”. *J. Mol. Model.* [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x> [Acceso: junio, 2022].
- [42] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, 1996. “VMD: visual molecular dynamic”. *J. Mol. Graph.* [En línea]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5) [Acceso: febrero 25, 2022].
- [43] J.J.P. Stewart. 1990. “MOPAC: A semiempirical molecular orbital program, *J. Comput. Vol* 1, pp 35-40, *Aided. Mol.* [En línea]. Disponible en: <https://sci-hub.se/10.1007/BF00128336>, [Acceso: abril, 2022].

- [44] Multiwfn, 2012, [Software]. Disponible: <http://sobereva.com/multiwfn/> [Acceso: mayo, 2022].
- [45] K. A. De Freitas, *Síntesis de líquidos iónicos específicos para la captura de CO₂*, tesis pre, Escuela de ingeniería y arquitectura, Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España, 2012. [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/15569768.pdf> [Acceso: septiembre 30, 2021].
- [46] I. Liñares Domínguez, *Síntese de líquidos iónicos ea súa utilización como absorbentes na captura de CO₂*, tesis pregrado. Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, España, 2016. [En línea]. Disponible: <http://hdl.handle.net/10347/26424> [Acceso: septiembre 30, 2021].
- [47] A. Romero Salvador, “Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas”, *La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, España, vol. 102, no. 1, pp. 79-90, 2008. [En línea]. Disponible: <https://rac.es/ficheros/doc/00680.pdf> [Acceso: septiembre 30, 2021].
- [48] P. A. Castro Latorre. *Estudio teórico en interacciones débiles entre aupa y superficies de clúster de oro*, tesis magister. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2018. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/159583> [Acceso: julio 28, 2022].
- [49] F. Di Salvo, S. Suárez. “Caracterización estructural y análisis de propiedades de sólidos cristalinos: polimorfos, solvatos, cocristales y sales”, presentado al programa de actualización anual, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina, 2018. [Diapositivas de PowerPoint]. Disponible: <https://docplayer.es/114044226-Caracterizacion-estructural-y-analisis-de-propiedades-de-solidos-cristalinos-polimorfos-solvatos-cocristales-y-sales.html>, [Acceso: mayo 15, 2022].
- [50] G. A. Reyes Torres, *Propiedades Termofísicas de Líquidos Iónicos y sus Mezclas con CO₂ y Ar*, tesis doctorada. Facultad de ingenierías, Departamento de Ingeniería química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2021. [En línea]. Disponible:

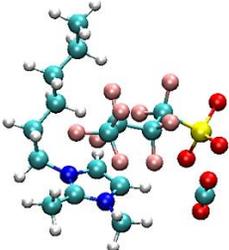
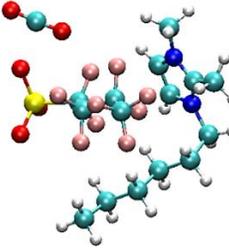
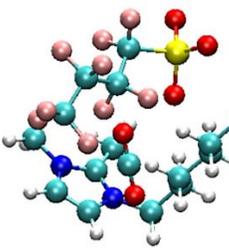
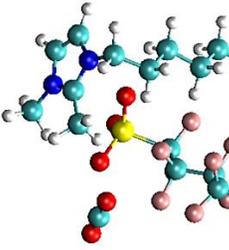
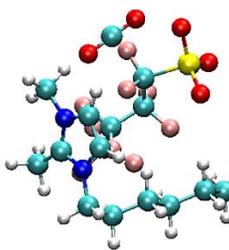
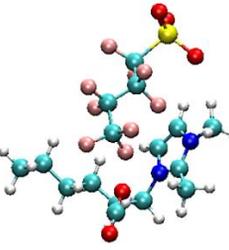
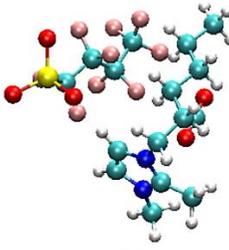
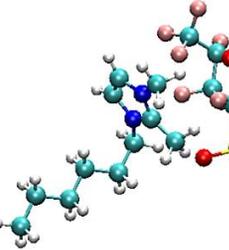
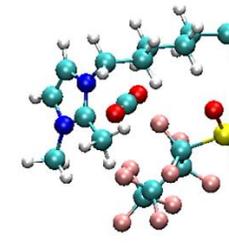
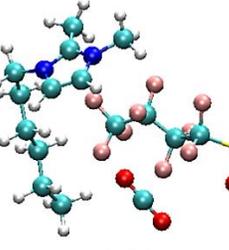
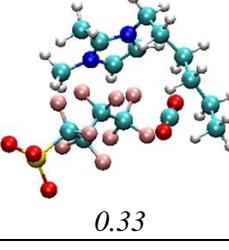
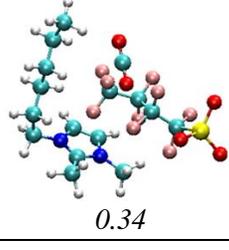
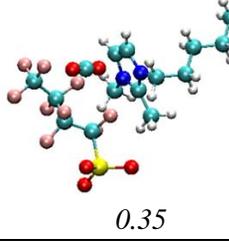
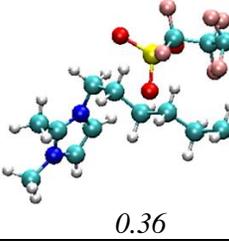
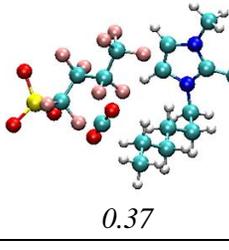
http://repositorio.conicyt.cl/bitstream/handle/10533/181748/REYES_GUILLERMO_2665D.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Acceso: septiembre 30, 2021].

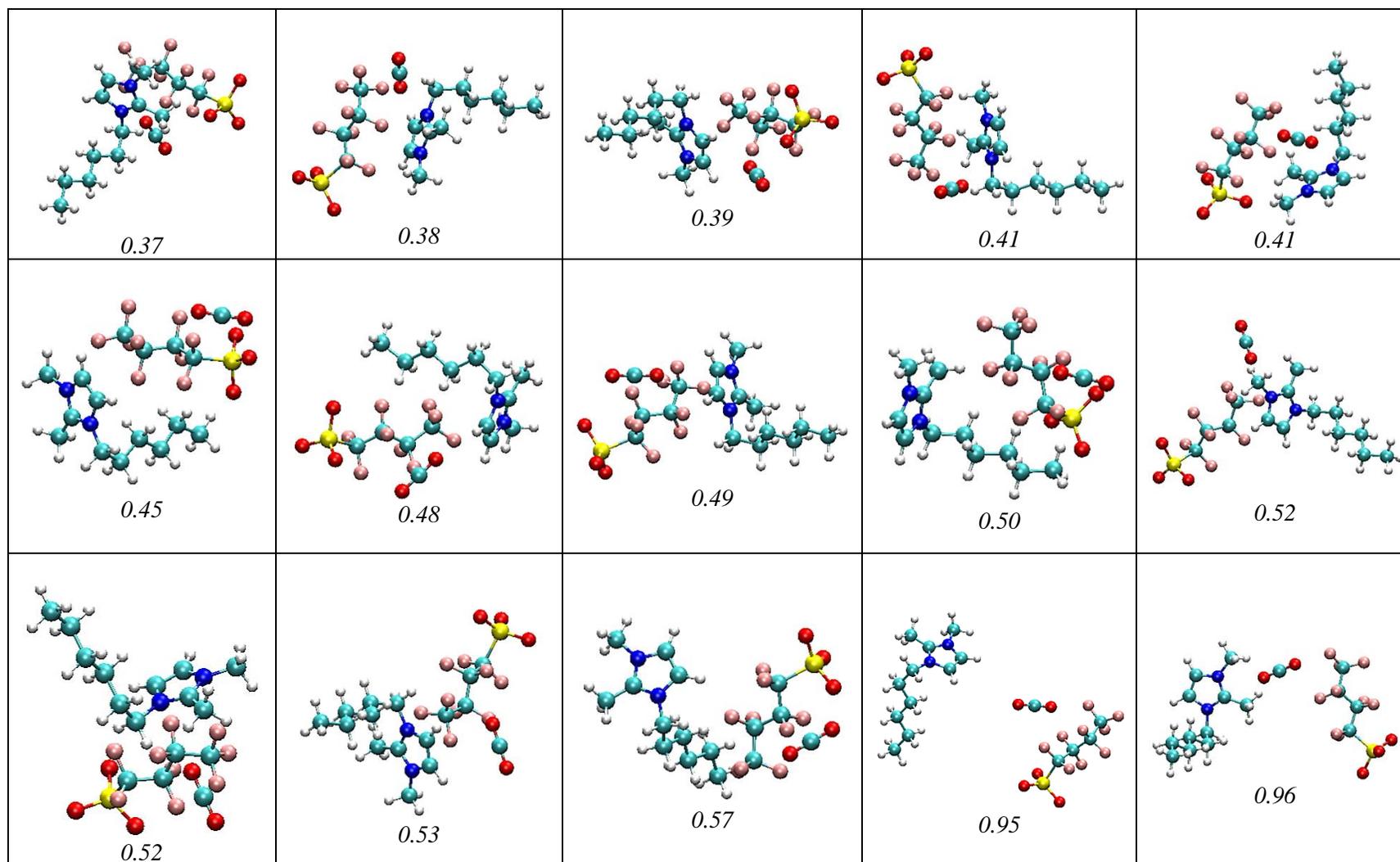
ANEXO 1

ENERGÍAS MÍNIMAS GLOBALES DEL LIs PBS-DHM CON $n=1$ a 5 CO₂

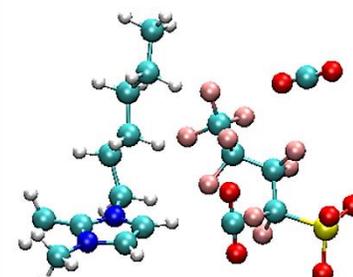
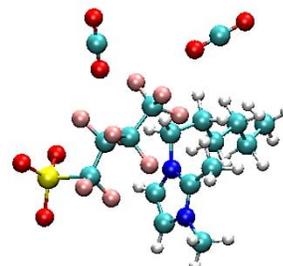
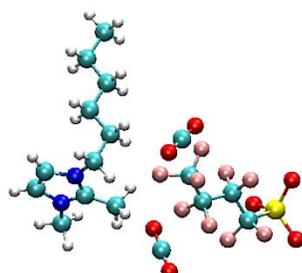
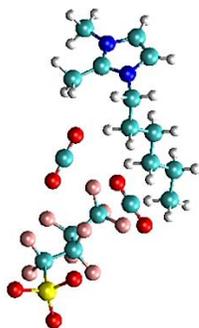
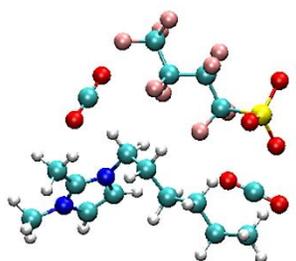
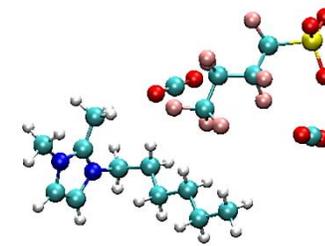
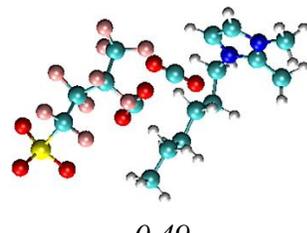
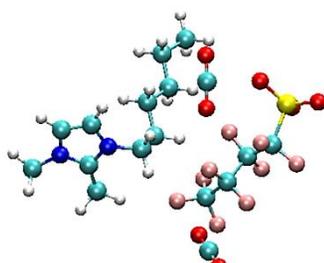
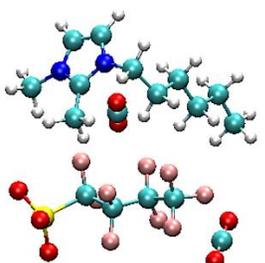
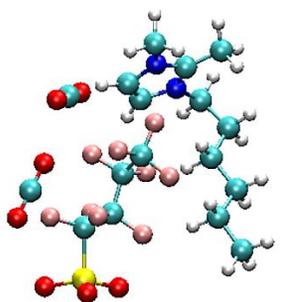
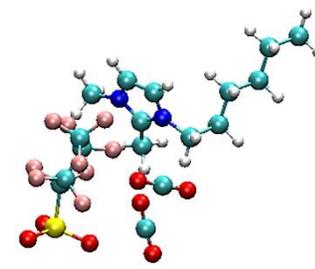
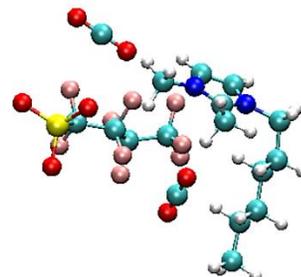
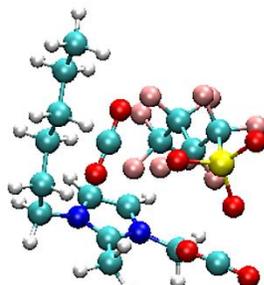
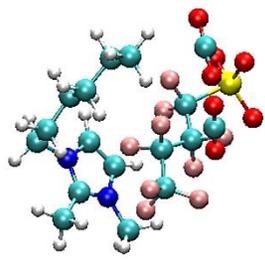
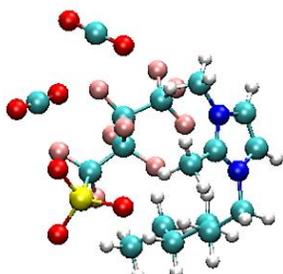
Tabla 6.

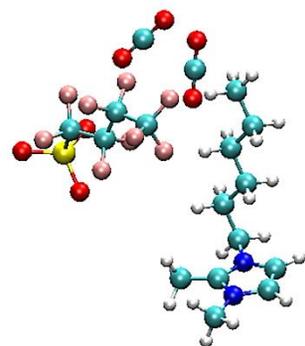
Energía potencial (en kcal/mol) del LIs PBS-DHM con $n= 1$ a 5 moléculas de dióxido de carbono y sus 35 estructuras posibles

PBS-DHM-1CO ₂				
 0.00	 0.10	 0.13	 0.15	 0.19
 0.23	 0.25	 0.28	 0.29	 0.30
 0.33	 0.34	 0.35	 0.36	 0.37



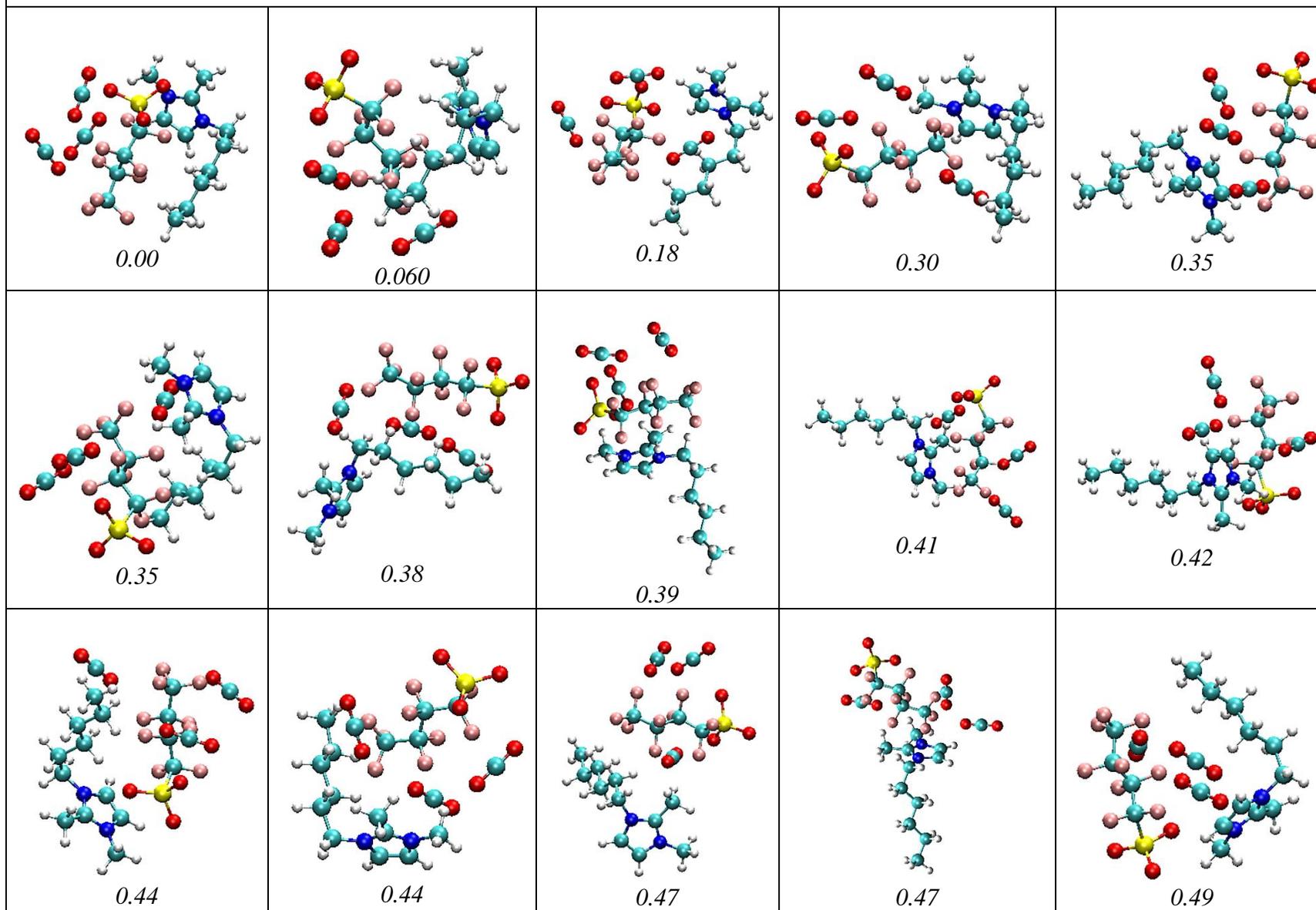
PBS-DHM-2CO₂

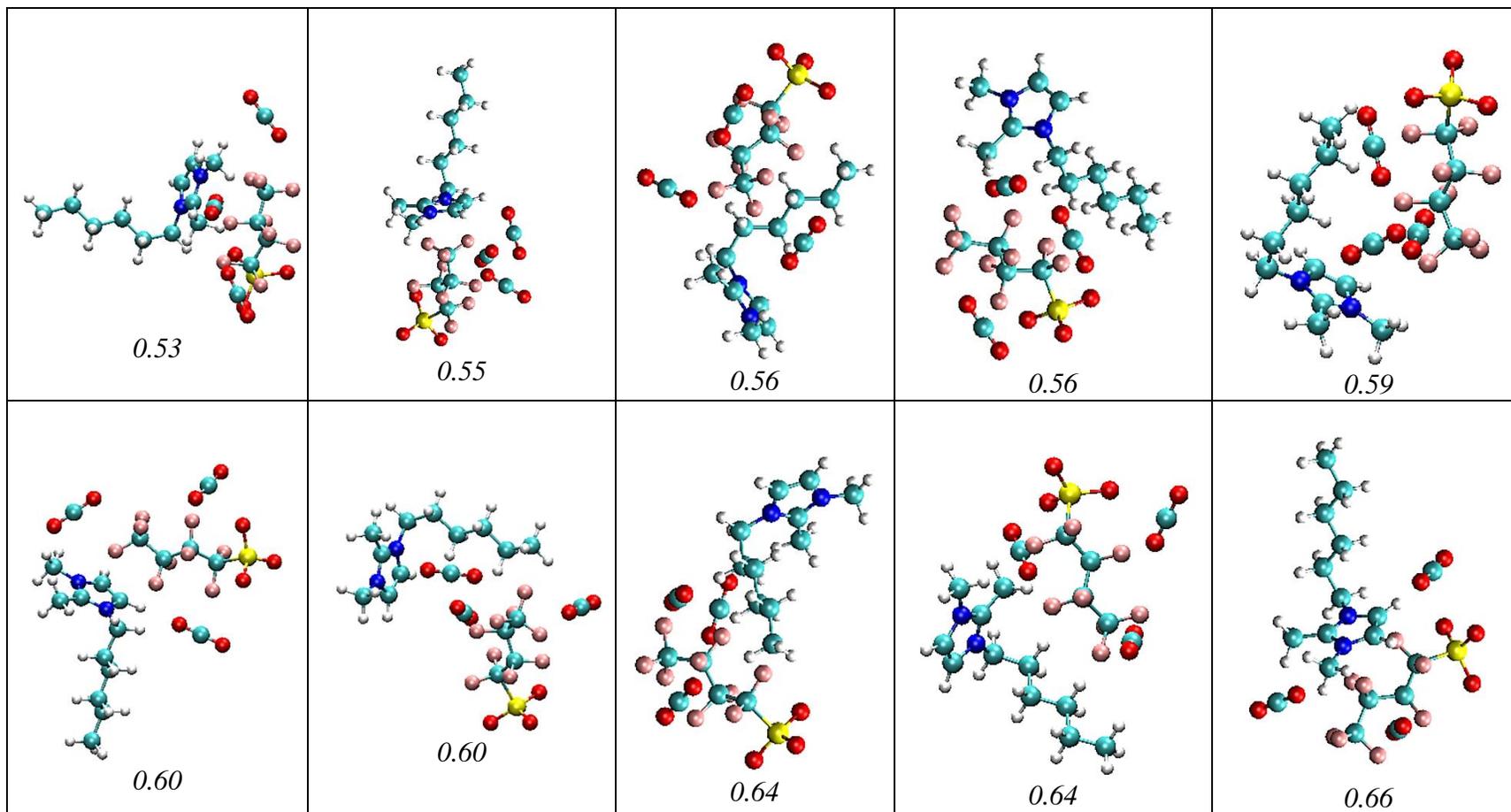


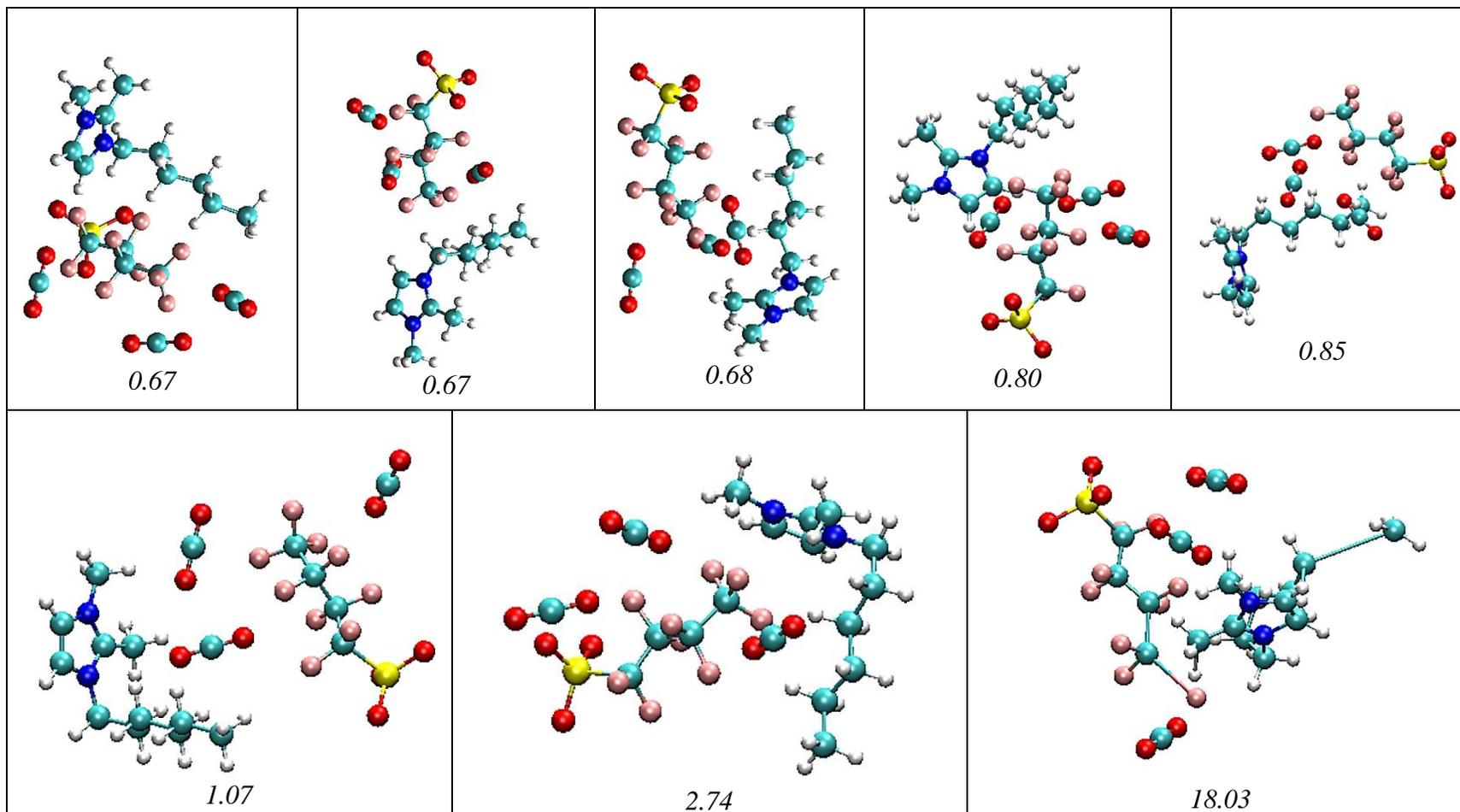


0.71

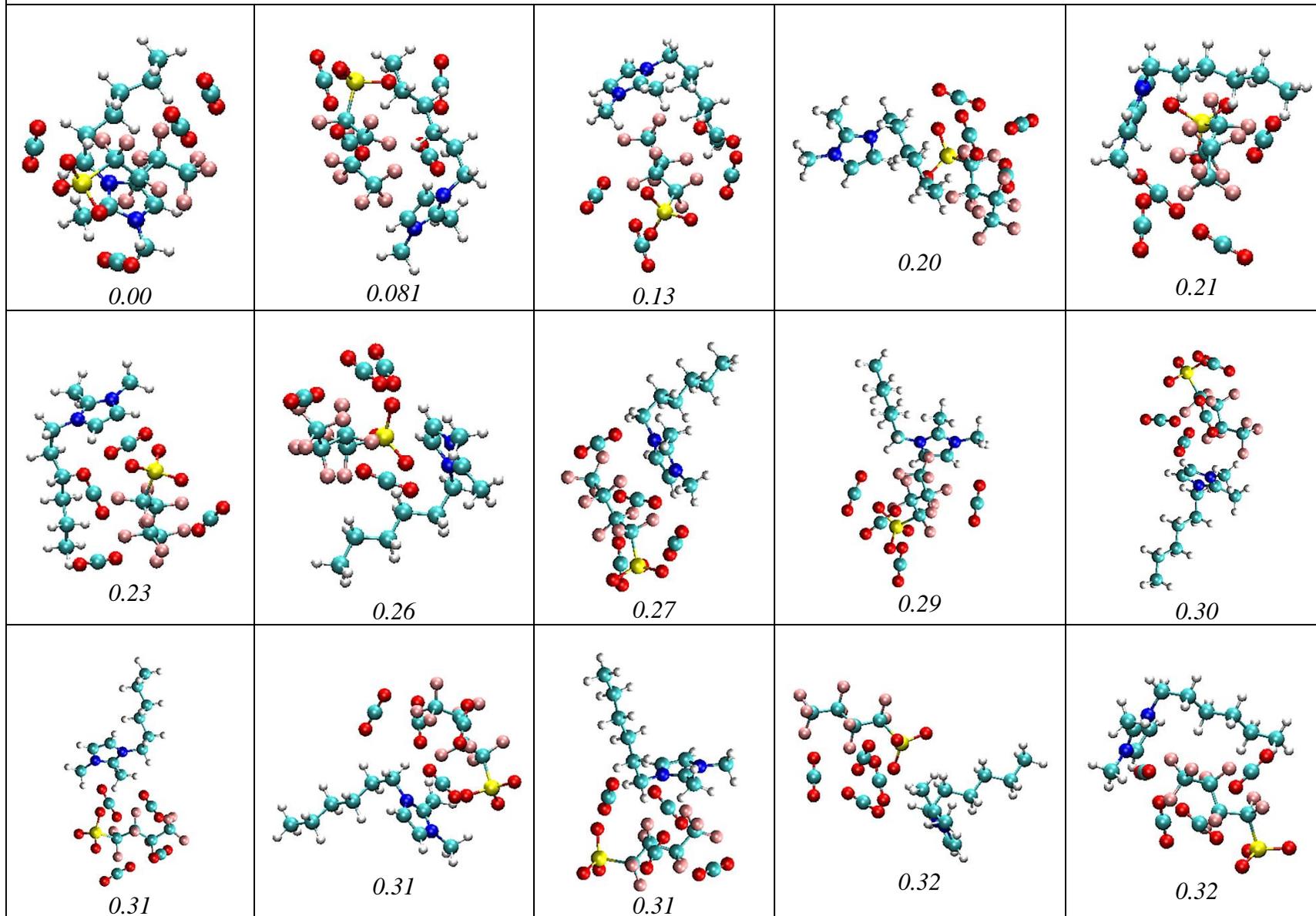
PBS-DHM-3CO₂

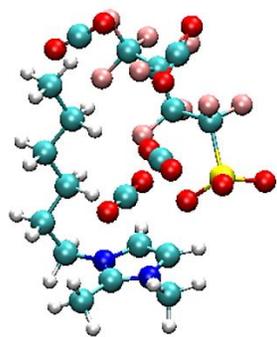




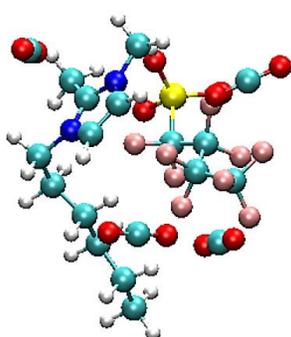


PBS-DHM-4CO₂

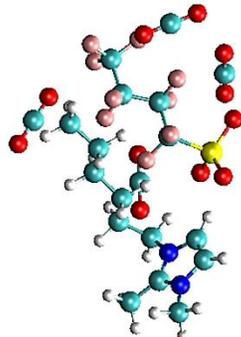




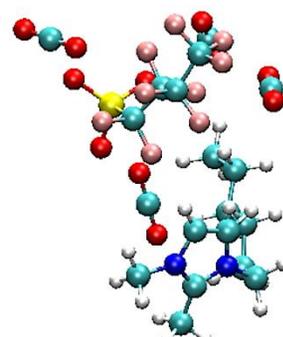
0.32



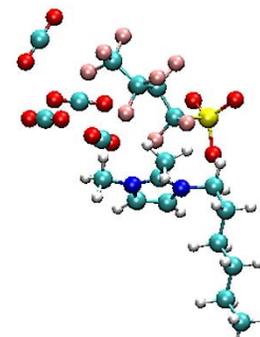
0.36



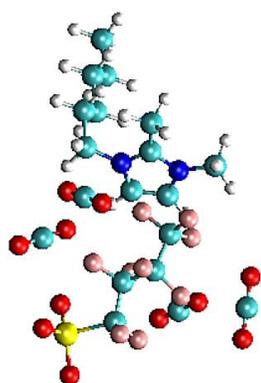
0.37



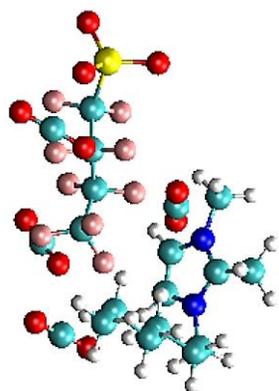
0.38



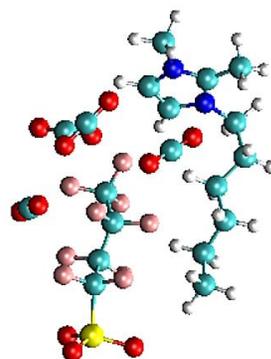
0.41



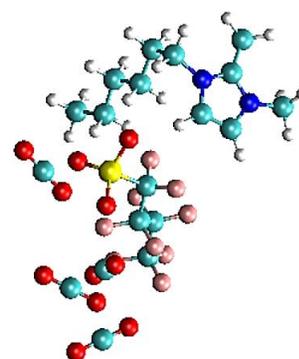
0.42



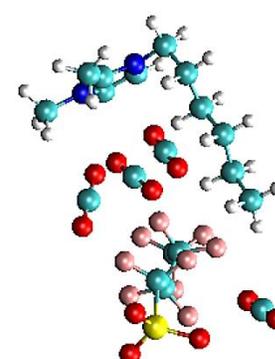
0.44



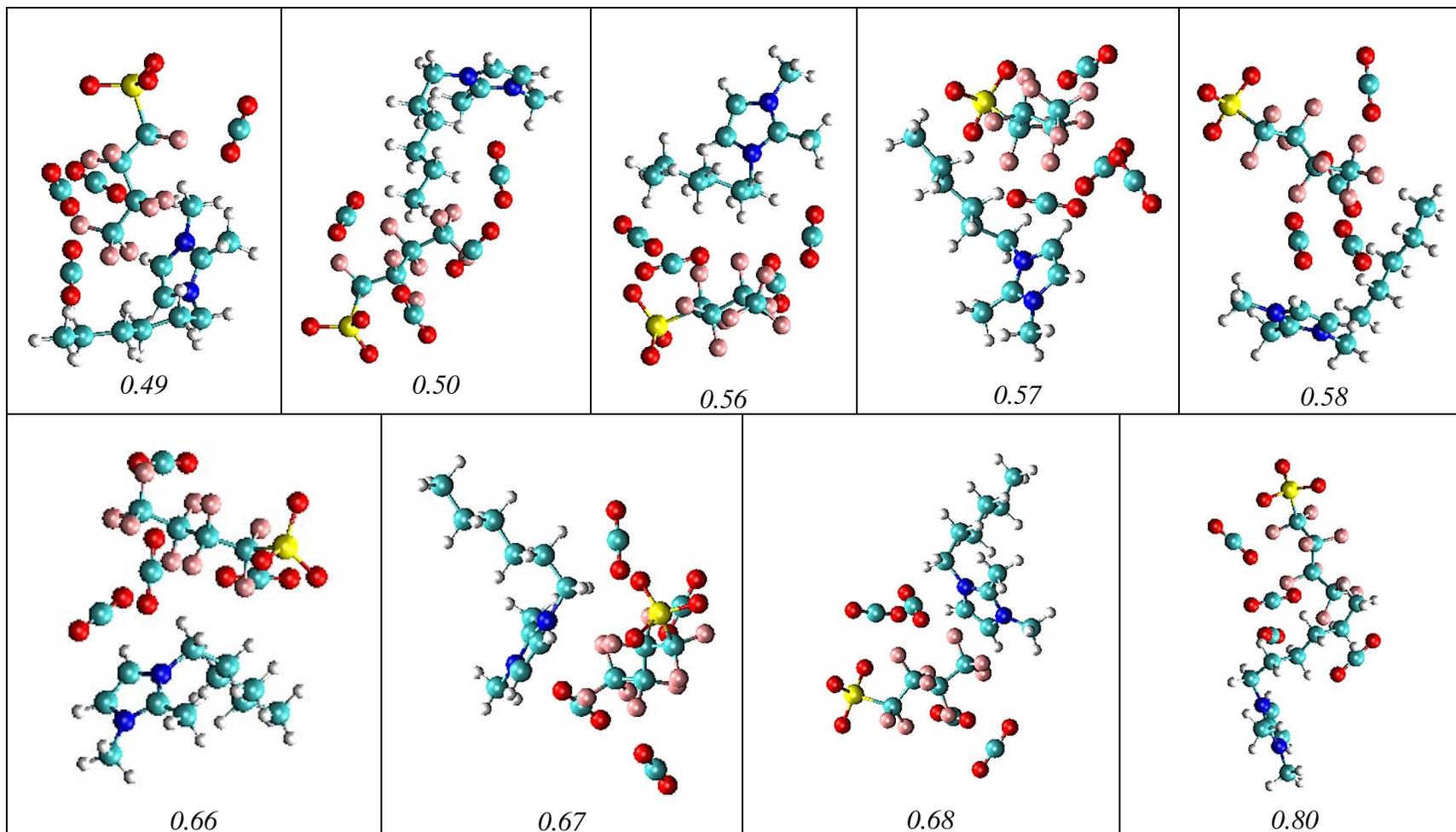
0.45



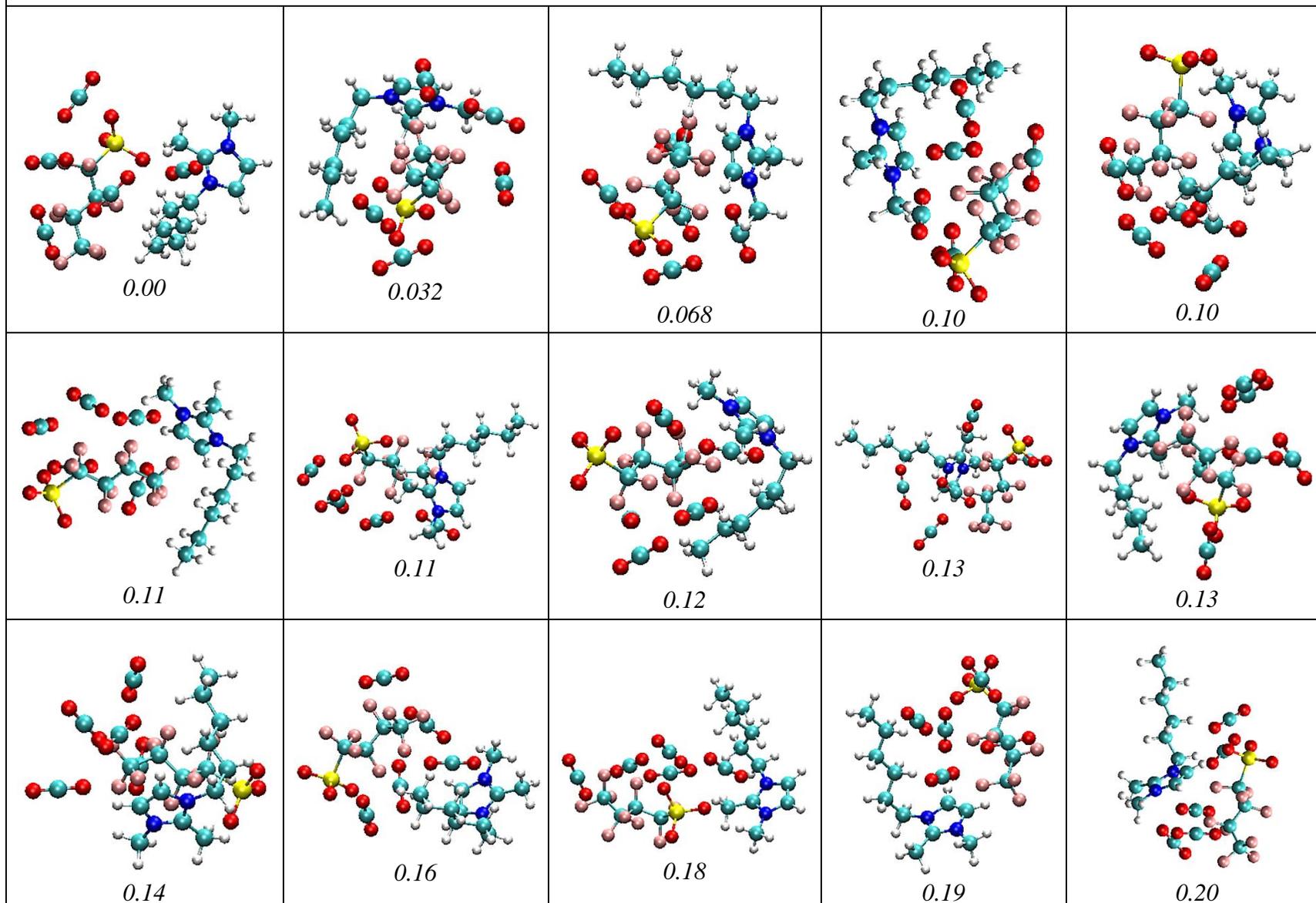
0.46

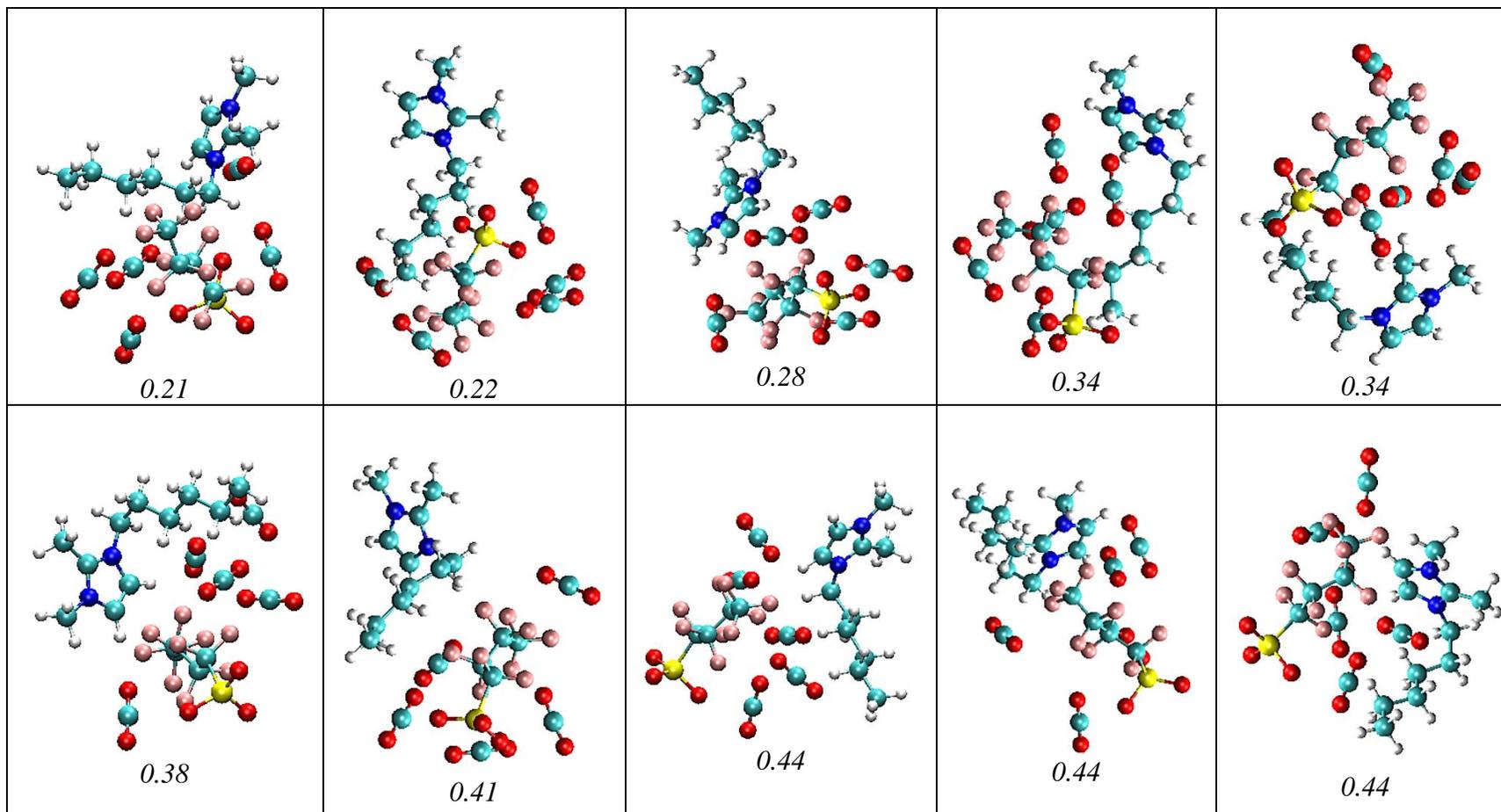


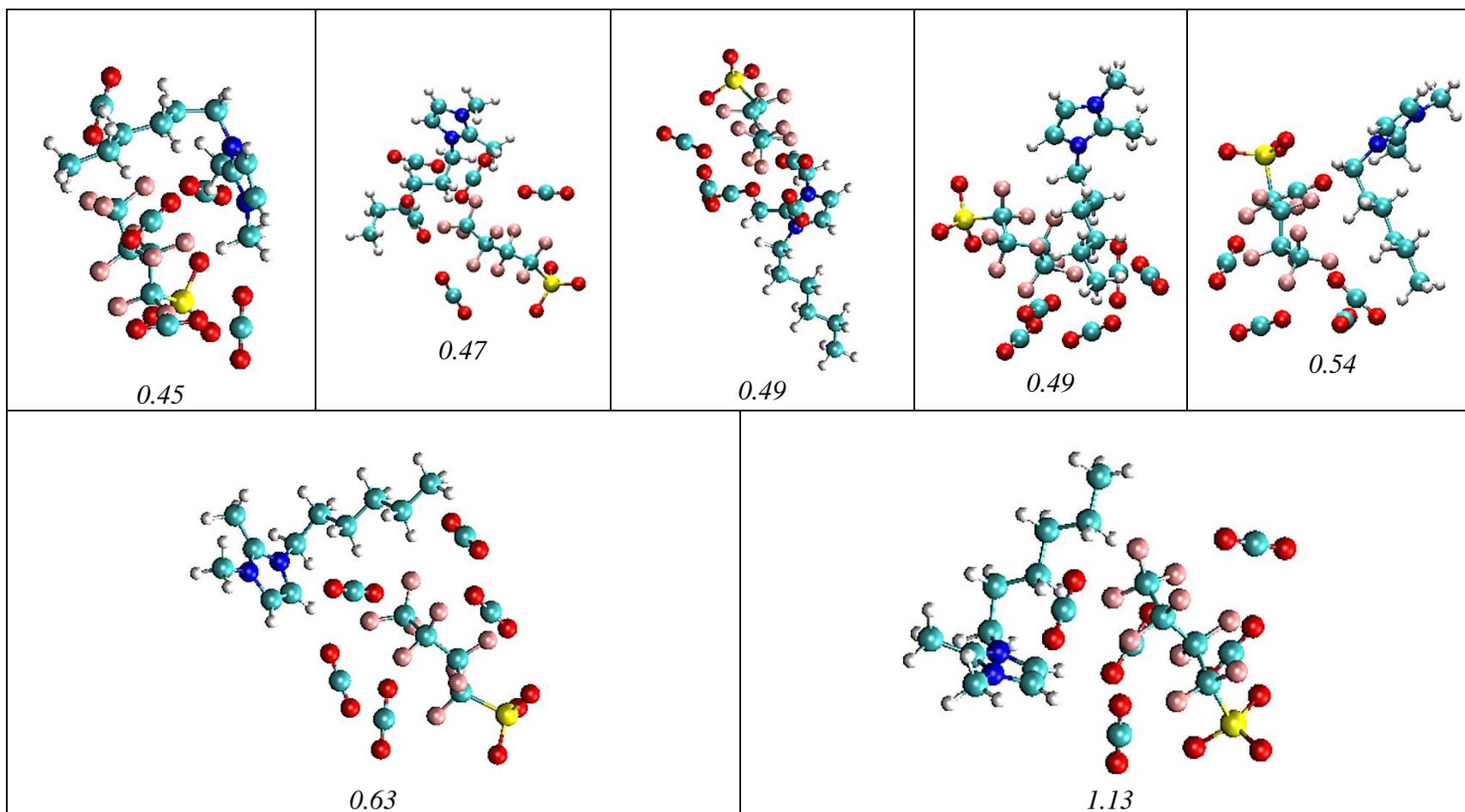
0.48



PBS-DHM-5CO₂







Nota. La tabla 6 muestra las distintas energías potenciales del LIs PBI-DHM para $n= (1-5)$ moléculas de CO_2 , desde la más pequeña, es decir, la más estable hasta la más alta, la menos estable. Realizado en el programa VMD.