

Simulación molecular de la adsorción de CO₂ en carbón activado

Andrés Felipe Suárez Páez y Marco Andrés Vargas Rincón

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Director

Giovanni Morales Medina

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Contenido

	Pág.
Introducción	8
1. Objetivos	9
1.1 Objetivo general	9
1.2 Objetivos específicos	9
2. Marco de Referencia	10
2.1 Marco Conceptual	10
2.2 Marco Teórico	11
2.2.1 Dinámica molecular	11
2.2.2 Campos de fuerza	12
2.2.3 Ecuación de Verlet	14
2.3 Estado del arte	15
3. Metodología	15
4. Resultados	20
4.1 Celda de Simulación de Carbón Activado	20
4.2 Simulaciones de la Adsorción de CO ₂ a 300 K y Diferentes Presiones	22
4.3 Análisis de las Simulaciones y Comparación con Literatura	27
5. Conclusiones	31
6. Recomendaciones	32
Referencias Bibliográficas	33
Apéndices	35

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Etapas de la dinámica molecular.	12
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso metodológico.....	16
Figura 3. Organización inicial de una de las láminas del carbón activado.	17
Figura 4. Configuración inicial de la celda de carbón activado.....	21
Figura 5. Configuración final de la celda de carbón activado después de la simulación.	22
Figura 6. Evolución de la temperatura de la caja de carbón activado.....	22
Figura 7. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 1 atm.....	24
Figura 8. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 5 atm.....	24
Figura 9. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 10 atm.....	25
Figura 10. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 15 atm.....	25
Figura 11. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 30 atm.....	26
Figura 12. Configuraciones para la adsorción de CO ₂ en carbón activado a 60 atm.....	26
Figura 13. Interacción de una molécula de CO ₂ con un mol de carbón activado.....	28
Figura 14. Interacción de moléculas de CO ₂ con las láminas de grafeno en el carbón activado.	29
Figura 15. Comparativa de la simulación con resultados de Heuchel et al. (1999)	30
Figura 16. Variación de la captura de CO ₂ en carbón activado a diferentes tamaños de poro y presiones.	31

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resultados de las simulaciones de la adsorción de CO ₂ en carbón activado.	27
Tabla 2. Valores de las distancias de cada átomo del CO ₂ respecto a una molécula de carbón activado calculadas en ángstrom.....	28
Tabla 3. Valores de las distancias de del CO ₂ respecto a una molécula de carbón sin carga calculadas en ángstrom.	29

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Figuras	35

Resumen

Título: Simulación molecular de la adsorción de CO₂ en carbón activado *

Autores: Andrés Felipe Suárez Páez, Marco Andrés Vargas Rincón **

Palabras clave: Carbón Activado, CO₂, Simulación molecular, LAMMPS.

Descripción

El objetivo de este trabajo es simular la captura de CO₂ por carbón activado y determinar las interacciones que conducen al proceso de captura, empleando la simulación molecular a presiones diferentes y tomando una celda para la simulación que se compone de 41 anillos, los cuales conllevan 108 átomos de carbono y 30 átomos de hidrogeno y está representada en 48 láminas de grafeno. Esta celda tiene dimensiones de 50x50x50 Å³.

La cantidad de láminas y tamaño de la celda fueron determinadas con base a la densidad del carbón activado ($1.48 \frac{g}{mL}$). Posteriormente tubo una pérdida de temperatura hasta llegar a la estabilidad la cual redondea los 300 °K. Se añadieron para la primera simulación 76 moléculas de CO₂ para una presión de 1 atm, donde se produjo un aumentando de las dimensiones de celda a 150x150x150 Å³. Estas moléculas fueron aumentando conforme aumentaba el número de simulaciones. Este valor se determinó mediante la ecuación de estado de gas ideal.

Las presiones consideraras para llevar a cabo la simulación fueron: 1 atm, 5atm, 10atm, 15atm, 30atm y 60atm. Por último, las moléculas que se encontraban en un rango menor a 5 Å se consideraron como adsorbidas. Se comprobó que el valor promedio de poro para una adsorción ideal se estimó en 5,63 Å, este valor es menor al reportado en la literatura.

Se comprobó que existe una relación directamente proporcional entre la presión y la captura de dióxido de carbono, alcanzando una efectividad en la adsorción en presiones superiores a 15 atm.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías Fisicoquímicas Escuela de Ingeniería Química Director Giovanni Morales Medina Doctor en Ingeniería Química

Abstract

Title: Molecular simulation of the adsorption of CO₂ in activated carbon*

Authors: Andrés Felipe Suárez Páez, Marco Andrés Vargas Rincón**

Keywords: Activated Charcoal, , Molecular simulation, LAMMPS. CO₂

Description

The objective of this work is to simulate the capture of CO₂ by activated carbon and to determine the interactions that lead to the capture process, using molecular simulation at different pressures and taking a cell for the simulation that is composed of 41 rings, which contain 108 carbon atoms and 30 hydrogen atoms and is represented in 48 sheets of graphene. This cell has dimensions of 50x50x50 Å³.

The number of sheets and cell size were determined based on the density of activated carbon (1.48 $\frac{g}{mL}$). Subsequently, there was a loss of temperature until reaching stability, which rounded off at 300 °K. For the first simulation, 76 molecules of CO₂ were added for a pressure of 1 atm, where the cell dimensions increased to 150x150x150 Å³. These molecules were increasing as the number of simulations increased. This value was determined using the ideal gas equation of state.

The pressures considered to carry out the simulation were: 1 atm, 5 atm, 10 atm, 15 atm, 30 atm and 60 atm. Finally, the molecules that were in a range less than 5 Å were considered as adsorbed. It was found that the average pore value for an ideal adsorption was estimated at 5.63 Å, this value is lower than that reported in the literature.

It was found that there is a directly proportional relationship between pressure and carbon dioxide capture, achieving adsorption effectiveness at pressures greater than 15 atm.

* Project of Grade

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química Director Giovanni Morales Medina Doctor en Ingeniería Química

Introducción

En la actualidad el cambio climático es evidente e irrefutable; su principal causa está ligada al efecto ocasionado por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Entre estos el CO₂ es uno de los principales causantes del calentamiento global. Las concentraciones de GEI en la atmosfera se han incrementado ostensiblemente desde el año 1750 como resultado de la industrialización, pasando de un valor preindustrial de aproximadamente 280 ppm a 396 ppm en 2013 (Pedraza *et al*, 2018). Así mismo, se estima que las emisiones mundiales de CO₂ relacionadas con la energía aumentaron un 6% en 2021, hasta alcanzar los 36300 millones de toneladas, cifra que es alarmante y la cual llega al nivel más alto de la historia (Espectador, 2022).

Por lo anterior, resulta imprescindible reducir las emisiones de GEI para el 2050 en el orden del 40% al 70%; de esta manera se estaría evitando un aumento de la temperatura global por encima de 2°C y se estimaría que para el 2100, se debería alcanzar una reducción del 100% con respecto a las emisiones del año 2010 (ONU, 2019). Esta meta fue adoptada en París durante la conferencia de las partes COP-21 de la convención Marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. Colombia, también firmó este acuerdo, con lo cual se ha comprometido a reducir en un 51% las emisiones de GEI para el año 2030, una de las metas ambientales más ambiciosas del mundo (Minambiente, 2021)

La firma de estos compromisos ha llevado a la búsqueda de diferentes mecanismos para reducir las emisiones de GEI. Teniendo en cuenta el constante crecimiento de la demanda de energía, la reducción de estas emisiones resulta compleja, a corto plazo, debido al uso de combustibles fósiles. En este sentido, el proceso de adsorción se considera como una opción muy viable para la captura de CO₂. Sin embargo, para que la captura sea eficiente, se requiere selectivos

para retener CO₂ frente a otros gases, usualmente gases de chimenea. La literatura reporta que el carbón activado resulta un adsorbente adecuado para la adsorción de CO₂, puesto que retiene CO₂ de manera selectiva y a elevadas concentraciones (Cámara Angel *et al*, 2010).

Considerando lo anterior, el presente documento fue dirigido al análisis de las interacciones entre el carbón activado y el CO₂ por medio de la simulación por dinámica molecular. Teniendo en cuenta lo anterior, la pregunta a la cual se enfatiza el desarrollo de la presente investigación es ¿cuáles interacciones conducen a la captura efectiva de CO₂ mediante el uso de carbón activado?

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Analizar el proceso de adsorción de CO₂ en carbón activado, mediante los algoritmos de la simulación por dinámica molecular, determinando las interacciones que conducen al proceso de captura.

1.2 Objetivos específicos

Definir la celda de carbón activado para la simulación con base a reportes de la literatura, para aplicarlo al programa de simulación LAMMPS.

Desarrollar simulaciones del proceso de adsorción de CO_2 en carbón activado, por medio de dinámica molecular, considerando diferentes presiones en el sistema.

2. Marco de Referencia

2.1 Marco Conceptual

La adsorción

Es un proceso donde un sólido se utiliza para quitar una sustancia soluble del agua; los fenómenos de adsorción presentan enorme importancia en el desarrollo de operaciones y procesos en la industria química, en laboratorios y en el campo académico e investigativo (Carrizo *et al*, 2010).

Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro. Se utiliza como refrigerante, para congelar alimentos, también en la fabricación de sustancias químicas, como agente extintor de incendios y como propelente. El aumento de CO_2 en la atmósfera conduce a la desestabilización de los ecosistemas y está actualmente relacionado con el calentamiento global.

Carbón activado

Los carbones activados que se utilizan para la adsorción de CO_2 , son obtenidos a partir de un material lignocelulósico, semillas de Mucuna, por carbonización y posterior activación con una mezcla N_2 /vapor de H_2O , a una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de activación que

varían entre 1 y 9 horas; la denominación de los carbones activados se relaciona con dichas variables (Giraldo, 2010).

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Dinámica molecular

La dinámica molecular es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de frontera adecuadas (Moreno, 2014).

La simulación computacional de las interacciones por puente de hidrógeno entre dos partes dentro de la misma molécula puede reproducir cuantitativamente los resultados obtenidos experimentalmente (Moreno, 2014).

Además, estas simulaciones pueden predecir la forma de una molécula en función de su entorno. Estos resultados marcan un hito en el diseño computacional de moléculas con características específicas para aplicaciones agroquímicas, tecnológicas y farmacéuticas. Las diferentes etapas de una simulación por dinámica molecular se pueden resumir en el siguiente esquema (Alfaro, 2014) :

Figura 1.

Etapas de la dinámica molecular.



Preparación del sistema. Se establece o elige la configuración inicial (CI) a utilizar compuesta de N átomos y se definen las condiciones de equilibrio (CE) (Perez, 2020).

Equilibramiento. Mediante diferentes esquemas o ensambles de simulación (micro canónico, canónico, isotérmico-isobárico), se lleva el sistema al equilibrio donde la energía permanece casi constante. Dependiendo del esquema a utilizar, se pueden definir condiciones constantes de energía, presión (P) y/o temperatura (T) (Perez, 2020).

Simulación MD. Se define el tiempo de ejecución (L pasos de ejecución *-runs-*) y se corre la dinámica molecular. Este es el paso que requiere el mayor tiempo, pues puede ir de pocos picosegundos a nanosegundos (horas a semanas). Se realiza el cálculo de fuerzas del sistema con lo que se pueden obtener las propiedades fisicoquímicas de interés. (Perez, 2020)

2.2.2 Campos de fuerza

Un campo de fuerza es un método computacional que es utilizado para estimar las fuerzas entre los átomos dentro de las moléculas y también entre diferentes moléculas. De forma más precisa, el campo de fuerza se refiere a la forma de la función y los parámetros utilizados para calcular la energía potencial de un sistema de átomos o de partículas granuladas mediante mecánica molecular, dinámica molecular o el método de Montecarlo (Frenkel y Smit, 2002).

El campo de fuerza (*force field*) utilizado corresponde al denominado COMPASS (Sun, 1998). La expresión matemática parametrizada que relaciona la energía potencial de las moléculas, con respecto a las interacciones no enlazantes (potencial de Lennard-Jones y potencial de Coulomb) y las interacciones enlazantes (extensión y compresión de enlaces entre dos átomos y apertura o cierre de ángulos entre tres átomos con enlaces consecutivos). Este potencial debe ser definido en las simulaciones, con la correspondiente codificación de los respectivos parámetros. La expresión matemática para el campo de fuerza COMPASS corresponde a La distancia de corte para las interacciones no enlazantes (*cutoff distance*) fue especificada en 10 Å (Emami *et al*, 2014). Los parámetros del campo COMPASS para las moléculas trabajadas en el presente informe pueden ser consultados en los archivos adjuntos respectivos.

$$\begin{aligned}
 E_{Total} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + \\
 & k_2(\theta - \theta_0)^3 + k_2(\theta - \theta_0)^4] + \sum_\phi [k_1(1 - \cos \phi) + [k_2(1 - \cos 2 \phi) + [k_3(1 - \\
 & \cos 3 \phi) +]] + \sum_x k_2 x^2 + \sum_{bb'} k(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{b\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_{b\phi} (b - b_0)[k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi +] \sum_{b\theta} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_{\theta\theta\phi} K(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} E_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right) - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{1}$$

Donde los términos de la parte derecha son, en su orden, las energías por: variaciones en distancias de enlaces, variaciones en amplitud de ángulos de enlace, variaciones en ángulos diedros, interacciones entre las variaciones de los enlaces y los ángulos, fuerzas electrostáticas y fuerzas de van der Waals. Asimismo, los parámetros *k* se encuentran definidos para cada tipo de interacción (Emami *et al*, 2014).

2.2.3 Ecuación de Verlet

En la simulación de DM las partículas son representadas como masas puntuales, que interactúan a través de potenciales los cuales dependen de la distancia de separación, entonces la fuerza F , que actúan sobre cada partícula se puede obtener por medio de la siguiente ecuación (Cordero, 2013).

$$F_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,j>i} F_{i,j}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,j>i} \nabla V_{i,j}(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

El motor de la simulación de DM es el algoritmo de integración de Verlet. Fue desarrollado por Loup Verlet, la idea básica parte de expandir en serie de Taylor dos expresiones para la posición dependiente del tiempo, una para un paso adelante, ecuación 2, y la otra un paso atrás, ecuación 3 (Cordero, 2013).

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + o(\Delta t^4) \quad (3)$$

Donde $r(t)$, son las posiciones, v la velocidad, a la aceleración, y b la tercera derivada de r con respecto al tiempo. Sumando las dos expresiones y reordenando se obtiene la ecuación 8, observando un error de truncamiento del algoritmo cuando el sistema avanza con un paso de tiempo " es del orden de (Cordero, 2013).

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4)$$

Resultados. Finalmente, se analizan los resultados y se obtiene la información deseada. Dependiendo del paquete utilizado, se puede hacer el cálculo de muchos parámetros, además, se puede analizar la trayectoria o comportamiento del sistema (animación o película), por medio de visualizadores moleculares con interfaz gráfica como lo sería con el programa OVITO.

2.3 Estado del arte

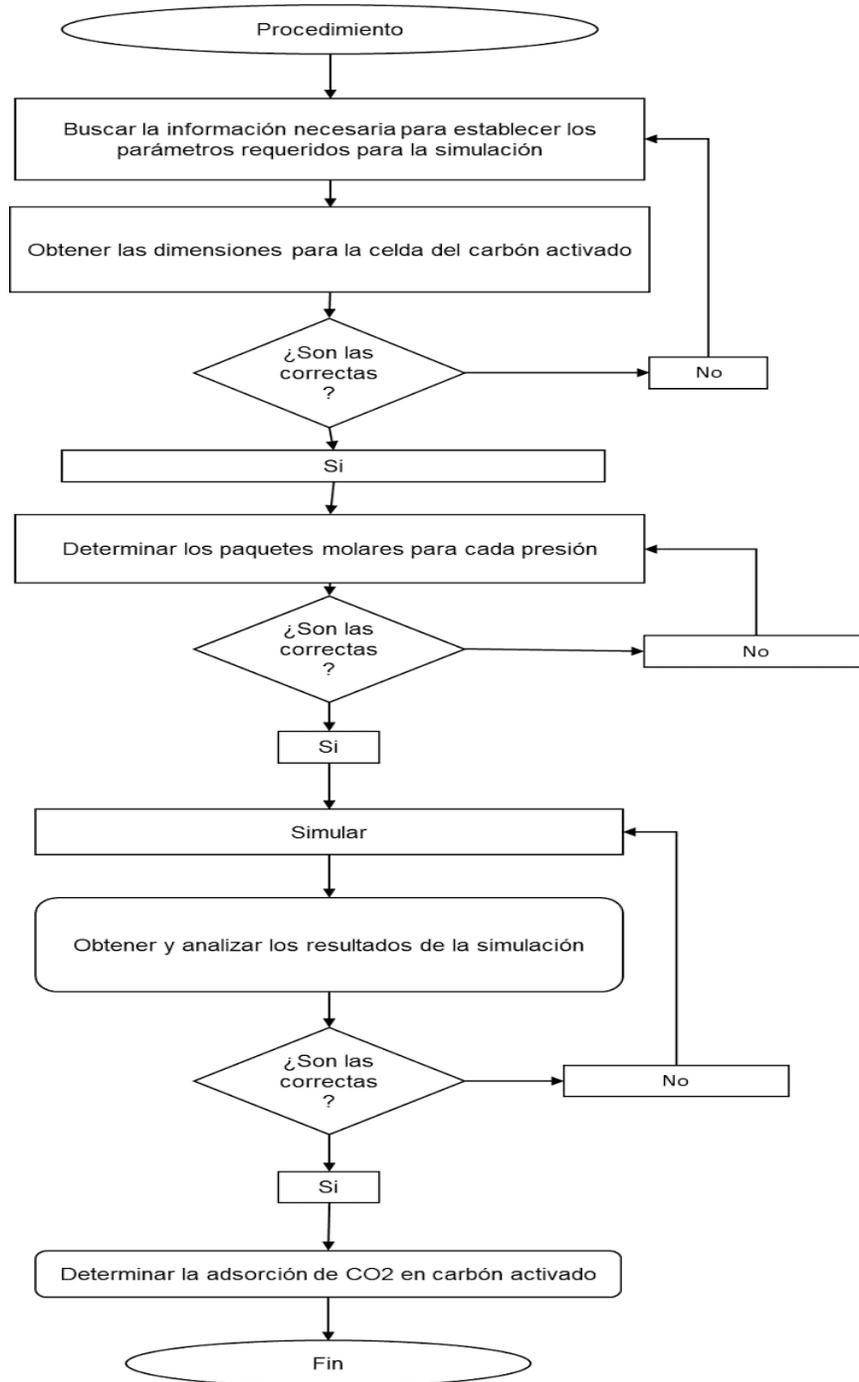
En el año 1999 los investigadores SR Heuchel y GM Davies de la escuela de ingeniería química de la Universidad de Edimburgo se propusieron a predecir la adsorción de mezclas binarias y de componentes puros de metano y dióxido de carbono en un carbón activado específico, A35/4, utilizando simulación gran canónica de Monte Carlo (GCMC). se calcularon isothermas simuladas por GCMC para ambos componentes puros en poros en forma de hendidura que oscilan entre 5,7 y 72,2 Å (M. Heuchel, 1999). Usando solo CO₂ experimental puro isoterma, no fue posible determinar una distribución de poros (PSD) que permitiera una predicción razonable de la adsorción de CO₂ puro. Sin embargo, con los conjuntos de datos experimentales para los componentes puros, fue posible derivar una PSD que permitió ajustar ambas isothermas experimentales de componentes puros. Con este PSD y las densidades de adsorción simuladas en poros individuales, fue posible predecir en buen acuerdo con el experimento la adsorción de mezclas binarias de CO₂ (Lithoxoos *et al*, 2012).

3. Metodología

Las actividades desarrolladas para la consecución de los objetivos específicos son descritas a continuación e ilustradas en la Figura 2.

Figura 2.

Diagrama de flujo del proceso metodológico.



Fase 1. Estructura de carbón activado

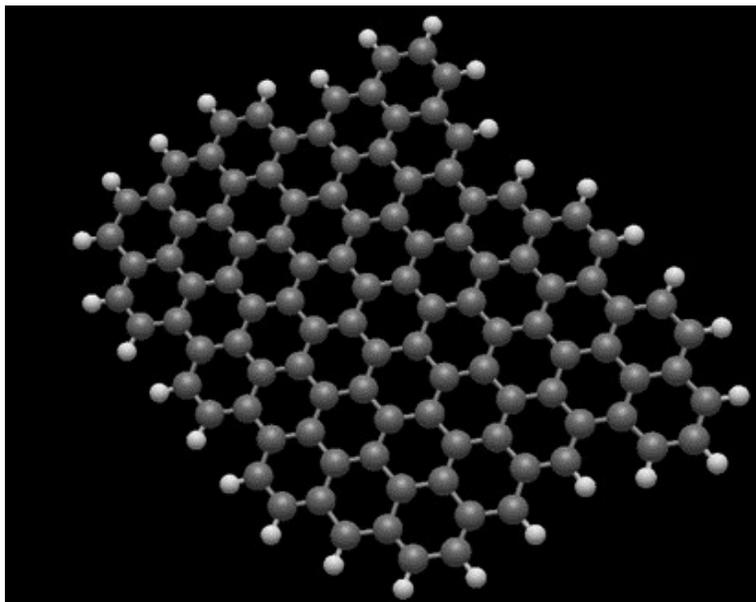
Actividad 1. Construcción celda de carbón activado.

La caja de simulación inicial para el CA fue construida considerando las dimensiones 50x50x50 Å³; en este tamaño de caja fueron ubicadas 48 láminas de grafeno, estableciendo una densidad cercana a 1,48, como lo reporta la literatura (Thomson *et al*, 2000). La Figura 3 ilustra la lámina de grafeno, conformada por 41 anillos de 108 átomos de C y 30 átomos de H, estos últimos bordean la lámina. El grafeno ha sido utilizado en la simulación de la estructura de carbón activado por diferentes trabajos de la literatura (Yang *et al*, 2020).

La configuración de las 48 láminas de grafeno en la caja de simulación fue definida con base en el programa de uso libre Packmol.

Figura 3.

Organización inicial de una de las láminas del carbón activado.



Actividad 2. Simulación con la celda de carbón activado.

La estrategia de simulación fue propuesta con base en los reportes de diferentes trabajos disponibles en la literatura (Moghanjyoghi, 2020). Las condiciones de frontera fueron definidas como periódicas. La obtención de una configuración estable para las cajas de carbón activado con 48 láminas totales consideró: una minimización de la energía espacial, con una posterior equilibración de la energía a 10000 K (NVE) por 1 ns y enfriamientos posteriores (*quench*) hasta 300 K (NPT) por 1 ns; después, una relajación y una etapa de producción fueron desarrolladas a 300 K (NPT) por 1 ns, cada (Oufir *et al*, 2021).

Fase 2. Simulación de la captura de CO₂**Actividad 1. Construcción de las estructuras iniciales a diferentes presiones.**

La caja de simulación de cada una de las estructuras fue alterada, incrementando los tamaños de todos los ejes como también para todas las secciones; la estructura fue localizada en el centro de la nueva caja de simulación. La celda de carbón activado fue rodeada con un número de moléculas de CO₂, considerando un espacio de 50 Å adicionales en cada cara de la celda de dióxido de carbono. El número de moléculas fue determinado por medio de la ecuación de estado del gas ideal, a diferentes condiciones de presión para una temperatura fija de 300 K.. El número de moléculas de CO₂ fue de 76 para una presión de 1 atm, para la presión de 5 atm fue de 380 moléculas, para 10 atm fue de 760 moléculas de CO₂, en la simulación usando una presión de 15 atm se utilizó 1140 moléculas de CO₂, para 30 atm se utilizaron 2280 moléculas de CO₂ y por último 4560 moléculas para una presión de 60 atm. El programa Packmol fue utilizado en la configuración espacial de los sistemas para la simulación de la captura de CO₂.

Actividad 2. Simulación con las estructuras iniciales

Las simulaciones con esta nueva caja fueron desarrolladas con equilibración de la energía a 300 K (NVE) por 0.1 ns, equilibración de temperatura (NVT) a 300 K por 0.1 ns, y dos etapas posteriores de producción a 300 K (NPT) a la presión de trabajo deseada, por 1 ns, cada una. Las presiones consideradas fueron 1 atm, 5 atm, 10 atm, 30 atm y por último 60 atm.

Fase 3. Análisis de resultados**Actividad 1. Visualización de las estructuras finales.**

Los archivos finales de las simulaciones fueron analizados con el programa OVITO. La visualización fue dirigida al análisis de la confirmación espacial del CO₂ y el carbón activado en el proceso de adsorción.

Actividad 2. Conteo de las moléculas de CO₂ capturadas.

Las moléculas de CO₂ adsorbidas en carbón activado fueron asumidas como las que se encontraban a una distancia menor a 5 Å. (M. Heuchel, 1999). La cuenta de estas moléculas permitió la obtención de la concentración de CO₂ en carbón activado a las diferentes presiones.

Actividad 3. Comparación con la literatura.

Los resultados de adsorción fueron comparados con los datos registrados en el artículo (M. Heuchel, 1999), considerando la capacidad de adsorción con respecto al tamaño de poro.

4. Resultados

4.1 Celda de Simulación de Carbón Activado

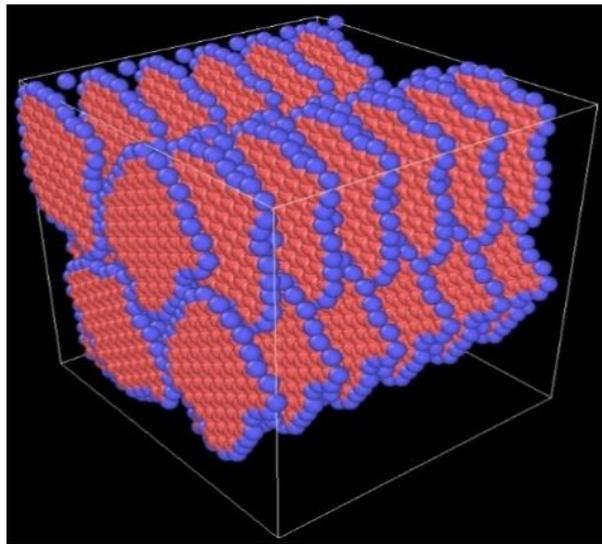
Proposición y simulación del modelo de carbón activado. El modelo de celda de carbón activado fue construido con base en láminas de grafito. La lámina de grafito es presentada en la Figura 3. Según esta figura, la lámina está compuesta por anillos aromáticos condensados bordeados por hidrógenos; esta lámina fue diseñada según lo definido por los autores SR Heuchel y GM Davies. La celda de carbón activado fue construida considerando 48 láminas de grafito, según lo presentado en la Metodología. La Figura 4 presenta la estructura inicial del carbón activado. La celda de carbón activado fue sujeta a un proceso de simulación por dinámica molecular. Las Figuras 5a-b presentan la estructura final resultante de la simulación con la celda de carbón activado. Según esta figura, las láminas de grafito se reorganizan en una configuración diferente a la inicial, debido a las diferentes interacciones establecidas en el campo de fuerza COMPASS. También, es importante mencionar que las láminas de grafito muestran deformaciones de su configuración plana, lo cual concuerda con lo expuesto por (Oufir, 2021). Por su parte, la Figura 6 presenta la evolución de la temperatura durante la simulación, mostrando la consecución de un estado final estable en la simulación; la temperatura oscila entre 297 y 303 K en la etapa de producción.

La adsorción resultante de la interacción del carbón activado y las moléculas de adsorbato depende del tamaño del poro. El tamaño de poro resultante en la estructura fue definido como la distancia promedio entre las diferentes láminas de grafito. Las diferentes mediciones realizadas a

la estructura final de carbón activado son mostradas en la Tabla A1 del anexo. Con los valores de las distancias, un valor de 2,9 Å fue estimado como el tamaño de poro promedio, representativo de la estructura de carbón activado resultante de la simulación.

Figura 4.

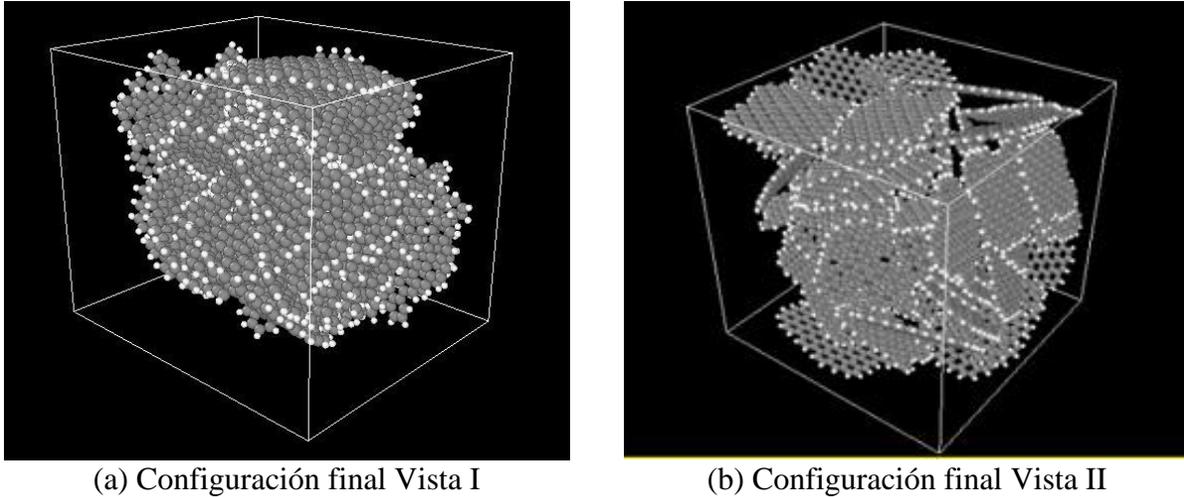
Configuración inicial de la celda de carbón activado.



Nota. Estructura construida en Packmol, utilizando 48 láminas de grafito.

Figura 5.

Configuración final de la celda de carbón activado después de la simulación.



Nota. Estructuras visualizadas en OVITO.

Figura 6.

Evolución de la temperatura de la caja de carbón activado.



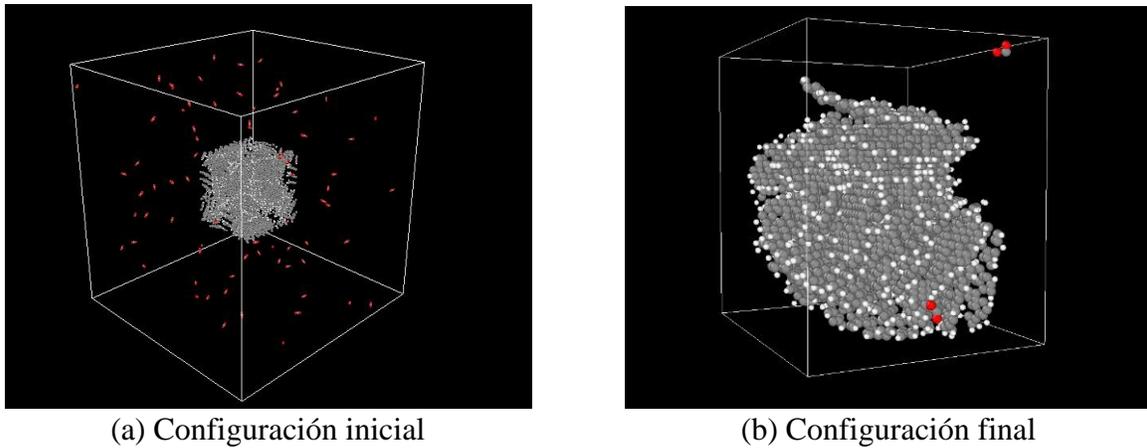
4.2 Simulaciones de la Adsorción de CO₂ a 300 K y Diferentes Presiones

Las simulaciones de la adsorción de CO₂ con carbón activado fueron ejecutadas según la metodología descrita anteriormente. Las Figuras 7 – 12 presentan un comparativo entre la

configuración inicial y la final del proceso de simulación por dinámica molecular. Las simulaciones fueron ejecutadas hasta la consecución de un estado pseudoestacionario, según lo presentado en la Figura #11 para la presión de 30 atm. La Tabla 1 presente los resultados de la simulación, en términos de las moléculas de CO₂. En esta tabla, la columna de “Moléculas CO₂ iniciales en vuelo” reporta las moléculas totales de CO₂ definidas a cada presión, mientras que la columna “Moléculas CO₂ finales en vuelo” reporta las moléculas de CO₂ a una distancia superior de 5 Å de la celda de carbón activado; una distancia de 5 Å fue asumida como límite para la adsorción de CO₂ en carbón activado (Heuchel *et al.*, 1999; Lithoxoos *et al.*, 2012). Asimismo, la columna “Moléculas CO₂ adsorbidas” refiere a las moléculas de CO₂ con una distancia igual o inferior a 5 Å al carbón activado. La columna “Relación molar” presenta el resultado de la adsorción de mmoles de CO₂ por gramo de carbón activado. Con las Figuras 7 – 11 y la Tabla 1 es posible afirmar que un aumento en la presión conduce a un aumento en el número de moléculas de dióxido de carbono adsorbidas en carbón activado. Esta tendencia concuerda con los valores experimentales y las simulaciones reportadas en la literatura (ver Heuchel *et al.*, 1999; Lithoxoos *et al.*, 2012; Oufir *et al.*, 2021).

Figura 7.

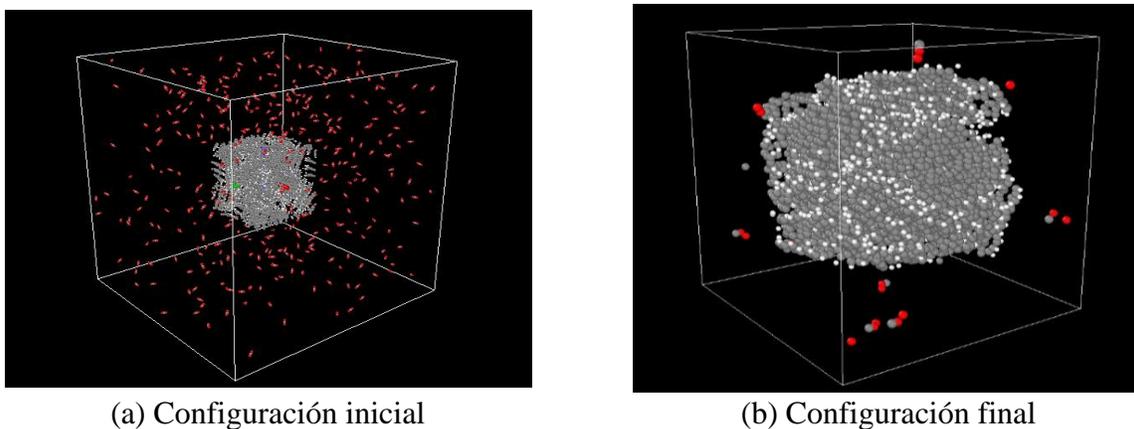
Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 1 atm.



Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Figura 8.

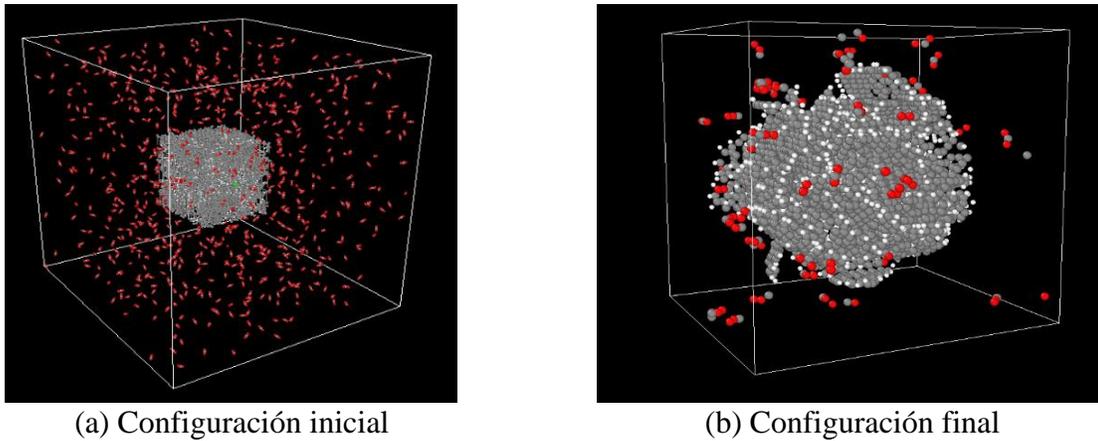
Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 5 atm.



Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Figura 9.

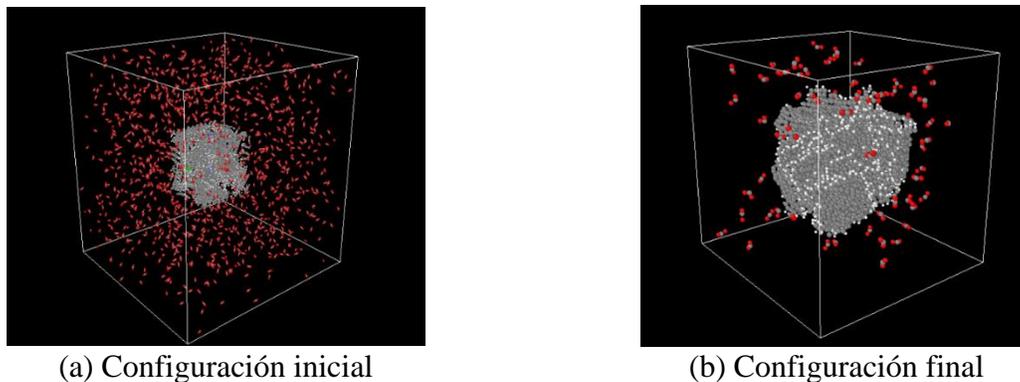
Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 10 atm.



Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Figura 10.

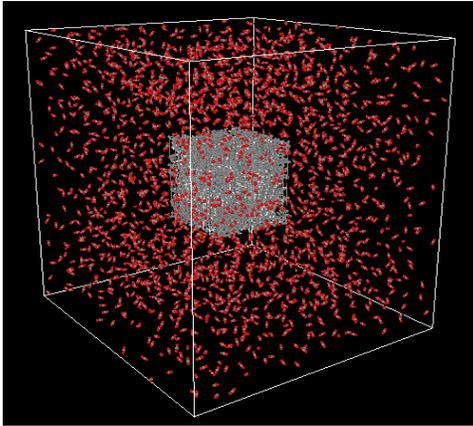
Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 15 atm.



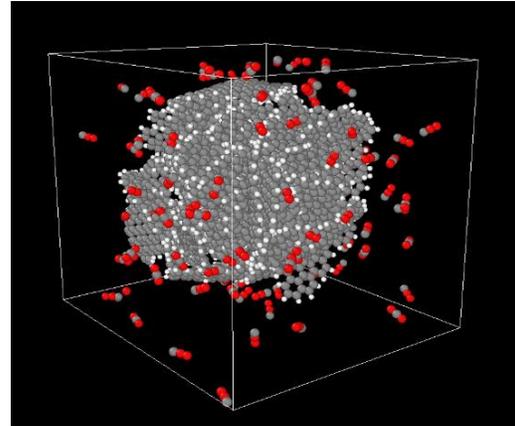
Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Figura 11.

Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 30 atm.



(a) Configuración inicial

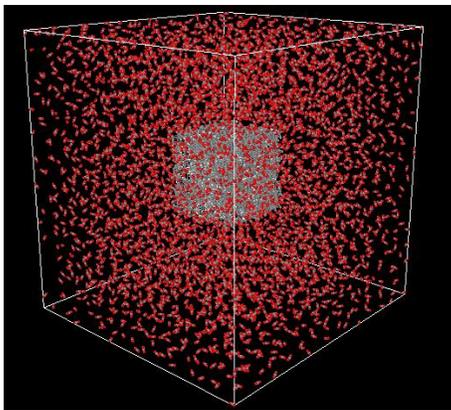


(b) Configuración final

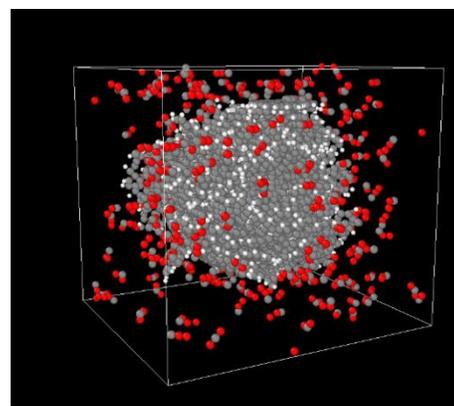
Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Figura 12.

Configuraciones para la adsorción de CO₂ en carbón activado a 60 atm.



(a) Configuración inicial



(b) Configuración final

Nota. La imagen de la izquierda corresponde a la configuración inicial utilizada para el desarrollo de las simulaciones, mientras en la izquierda se presenta una imagen aumentada de la celda de carbono con las moléculas de CO₂ que se encuentran a una distancia igual o inferior de 5 Å.

Tabla 1.*Resultados de las simulaciones de la adsorción de CO₂ en carbón activado.*

Presión, atm	Moléculas de CO ₂ iniciales en vuelo	Moléculas de CO ₂ finales en vuelo	Moléculas de CO ₂ capturadas	Relación molar mmol CO ₂ /g CA
1	228	222	6	0,09
5	1140	1109	31	0,48
10	2280	2190	190	2,96
15	3420	3192	228	3,55
30	6840	6495	345	5,38
60	13680	13002	678	10,56

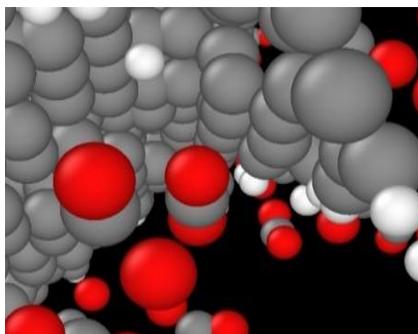
4.3 Análisis de las Simulaciones y Comparación con Literatura

En primero lugar después de una extensa simulación el programa nos muestra 5 archivos por cada una de las presiones simuladas, de los cuales tomaremos el ultimo y este nos mostrara las coordenadas de los átomos que componen tanto a la molécula del carbón activado como a las muchas moléculas de dióxido de carbono. Para después analizarla minuciosamente y descartar las que se encuentre más alejadas de la molécula tomándolas como moléculas no adsorbidas.

Luego utilizaremos las que se encuentren a una distancia menor a 5 Å como lo indica la literatura, deben cumplir con esta condición en cada una de sus dimensiones y luego serán consideradas moléculas adsorbidas por nuestro carbón activado (Gutierrez, 2016).

Figura 13.

Interacción de una molécula de CO₂ con un mol de carbón activado



Por medio de la fórmula de distancia entre dos puntos y la información de las coordenadas brindadas por el programa OVITO pudimos calcular la distancia de adsorción para cada uno de los átomos de la molécula de CO₂ cómo se puede observar en la tabla 1

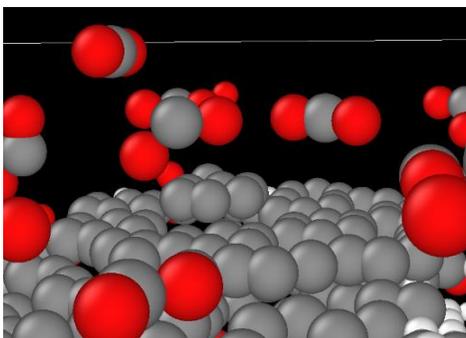
Tabla 2.

Valores de las distancias de cada átomo del CO₂ respecto a una molécula de carbón activado calculadas en ángstrom.

C	4,12 Å
O	3,74 Å
O	4,69 Å

Figura 14.

Interacción de moléculas de CO₂ con las láminas de grafeno en el carbón activado.



Como podemos observar en la imagen anterior, hay varias moléculas de CO₂ que se ven atraídas hacia carbonos sin carga por medio de las fuerzas de Van der Waals y de los cuales podemos obtener estos datos.

Tabla 3.

Valores de las distancias de del CO₂ respecto a una molécula de carbón sin carga calculadas en ángstrom.

C	2,24 Å
O	3,16 Å
O	4,24 Å

Podemos observar que los valores tienden a aumentar según se incrementa la presión demostrando un comportamiento similar siendo los valores extraídos de la literatura más altos debido al tamaño de poro utilizado en su simulación, ya que alcanza valores de 10-12 Å lo cual le permite a ciertas presiones almacenar una mayor cantidad de CO₂ debido al diámetro de la molécula de CO₂ que llega a valores de 3.0 Å mientras que el promedio en nuestra simulación llega a 6 Å teniendo así una menor capacidad adsortiva comparada con la literatura, esto se debe

a una adsorción más débil con un tamaño de poro creciente debido a que la fuerza de la interacción adsorbato adsorbente disminuye a medida que aumenta el tamaño de poro, en la literatura encuentran la presión que mejor va con su tamaño de poro y está en el rango entre 10-12 atm; en la figura 15, se puede observar la comparación de los resultados obtenidos con la simulación vs los datos encontrados por literatura.

Figura 15.

Comparativa de la simulación con resultados de Heuchel et al. (1999)

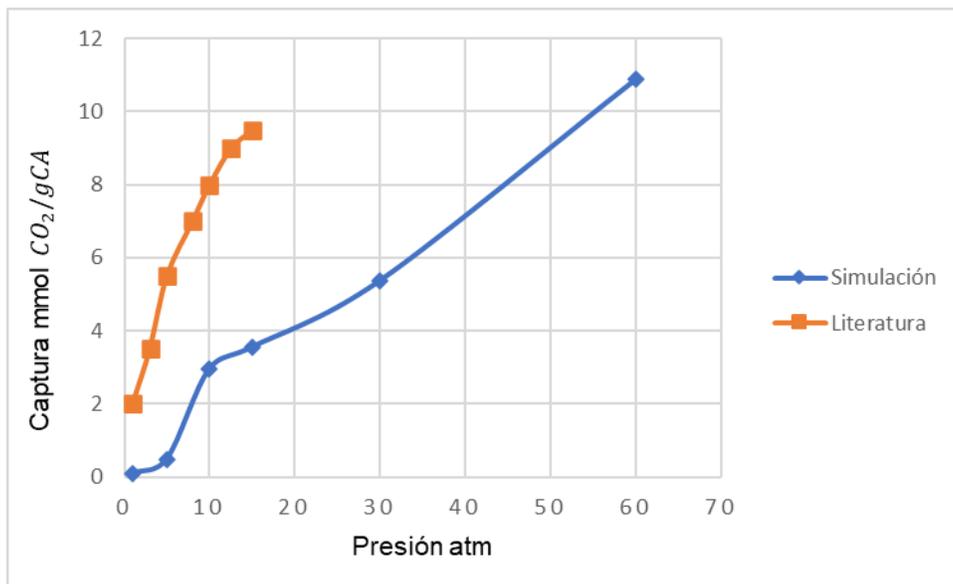
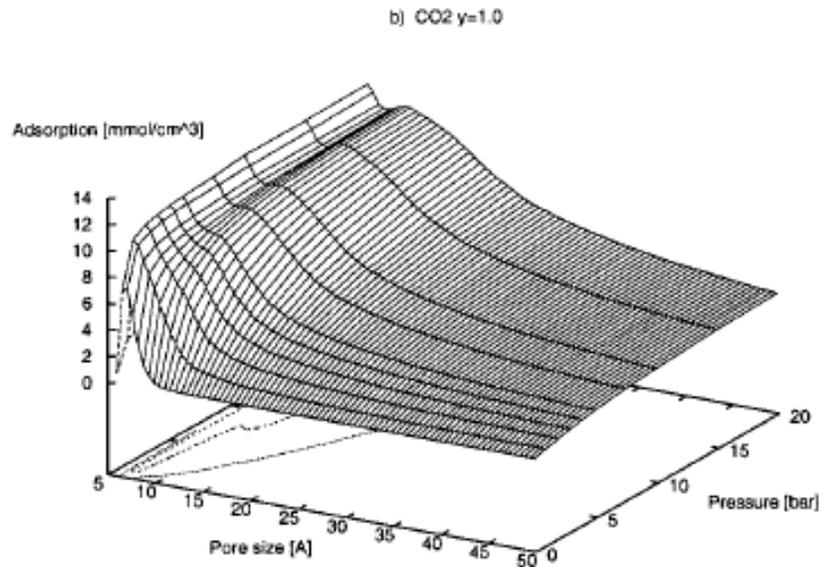


Figura 16.

Variación de la captura de CO₂ en carbón activado a diferentes tamaños de poro y presiones.



Nota. Figura 7 del trabajo de Heuchel *et al.* (1999).

5. Conclusiones

Se comprobó que el carbón activado puede adsorber considerables cantidades de dióxido de carbono a condiciones específicas como lo son la presión y también el tamaño del poro, la simulación reporto un valor promedio de 5,63 Å, este es menor en comparación con el valor reportado en la literatura.

Se analizó que existe una relación directamente proporcional entre la presión y la captura de dióxido de carbono, al aumentar la presión se aumenta la captura de dióxido de carbono, esta

tendencia coincide con los reportes analizados en la literatura, alcanzado valores superiores en presiones mayores a 15 atm.

La predicción de la captura de CO₂ $\frac{ml}{g}$ difiere de la literatura ya que el tamaño promedio de poro obtenido reportó menores valores.

A través de la simulación por dinámica molecular, se determinó que la captura de CO₂ en carbón activado, se debe a las interacciones por van der Waals entre las moléculas del grafeno con los carbonos de la molécula de CO₂.

6. Recomendaciones

El desarrollo de simulaciones DM para la adsorción o captura de CO₂, considerando diferentes tamaños de poro en la celda de carbón activado es recomendable para futuros trabajos en el tema.

Para futuras investigaciones de este tipo, es recomendable utilizar una distancia menor a 5 Å para considerar una molécula de CO₂ como adsorbida por el carbón activado.

Referencias Bibliográficas

- Alexander F., G. A. (1997). *The direct simulation monte carlo method*. Harvey Gould, Jan Tobochnik.
- Alfaro, J. (2014). *Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales*. 1.
- Álvarez Gutiérrez.N.. (2016). *Procesos de adsorción para la captura de CO₂ En corrientes de biogás* , 81.
- Ambiente, m. d. (2021). Colombia está comprometida con la acción climática global. *Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible*
- Espectador. (2022). *Las emisiones mundiales de CO₂ batieron un nuevo récord en 2021*. 1.
- Fateme S. Emami†, V. P. (2014). *Prediction of Specific Biomolecule Adsorption on Silica Surfaces as a Function of pH and Particle Size*, 6-18.
- Frenkel y Smit, D. (2002). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 23.
- Giraldo, J. M. (2010). Adsorción de CO₂ en carbón activado con diferente grado de activación. *afinidad LXVII*, 2.
- Lithoxoos, G. P. *et al.* (2012). *Carlo simulation of carbon monoxide, carbon dioxide and methane adsorption on activated carbon.*, 111-112, 153-160.
- M. Heuchel, G. M. (1999). Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. *American Chemical Society*, 5-18.
- Moreno, M. A. (2014). Moreno. *Simulación Molecular de Bionanodispositivos*, 12.

ONU. (2019). Llegar a cero emisiones netas de carbono para 2050, ¿es posible? *Noticias ONU*, 1.

ONU. (2022). Las emisiones mundiales de CO₂ repuntaron en 2021 hasta su nivel más alto de la historia. *united nations*, 1.

Oufir, Z. R. (2021). Oufir et al. *Impact of adsorbent carbons and carbon surface conductivity on adsorption capacity of CO₂, CH₄, N₂ and gas separation.*, Volumen 199.

Pedraza, J., Martínez, L. A., Suarez, L. A., Rojas, N. Y., Ramírez, J., Mejía, A., . . . Casallas, J. (2018). Pedraza et al. https://innovacionyciencia.com/articulos_cientificos/metodos-de-captura-de-co2-innovando-contra-el-cambio-climatico#:~:text=Las%20concentraciones%20atmosf%C3%A9ricas%20de%20GEI,5%5D%20ppm%20%5B2%5D., Revista XXV No. 1.

Perez, C. M. (2020). Estudio de los cambios conformacionales de fragmentos de. *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, 34.

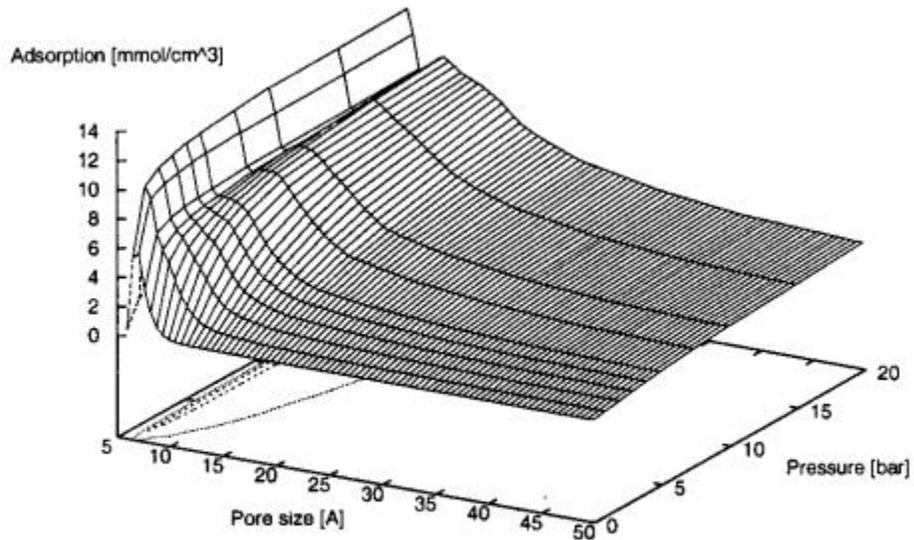
Sun . (1998). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels.* , 10.1016/C2009-0-06759-2.

Thomson, K. y. (2000). Thomson et al. *Modeling structural morphology of microporous.*

Yang, F. W. (2020). Yang et al. *CO₂ capture kinetics and energetics by ionic liquids with molecular dynamics simulation.* RSC, 13968-13974.

Apéndices

Apéndice A. Figuras

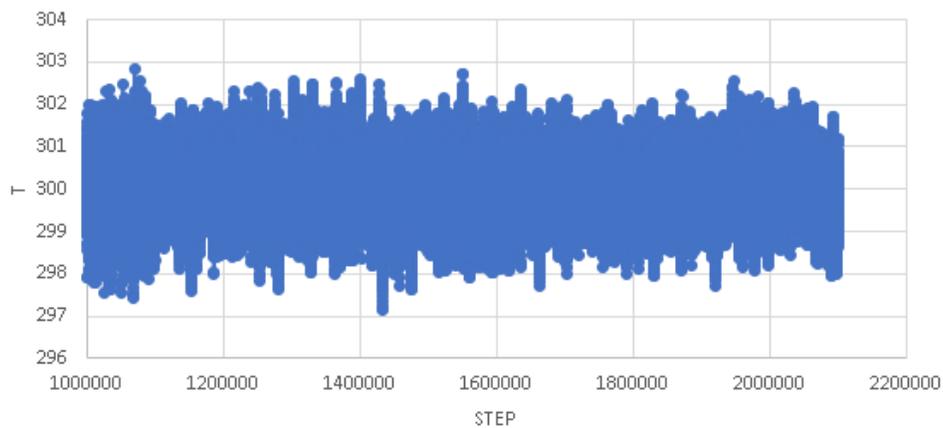


h) CO₂ y=0.92

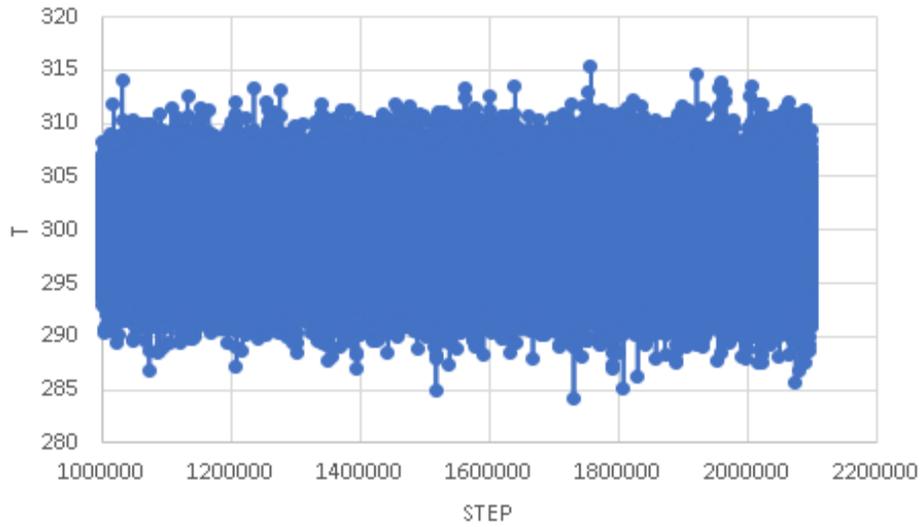
Medición de tamaños de poro.

Tamaño del Poro
4,97913257
6,83113244
12,8187972
6,84354446
8,39706707
5,41286443
3,50193248
4,025444010
6,06785589
5,49537468
4,76837726
5,10782957
4,15634
2,86101385
3,178942302
5,629709881

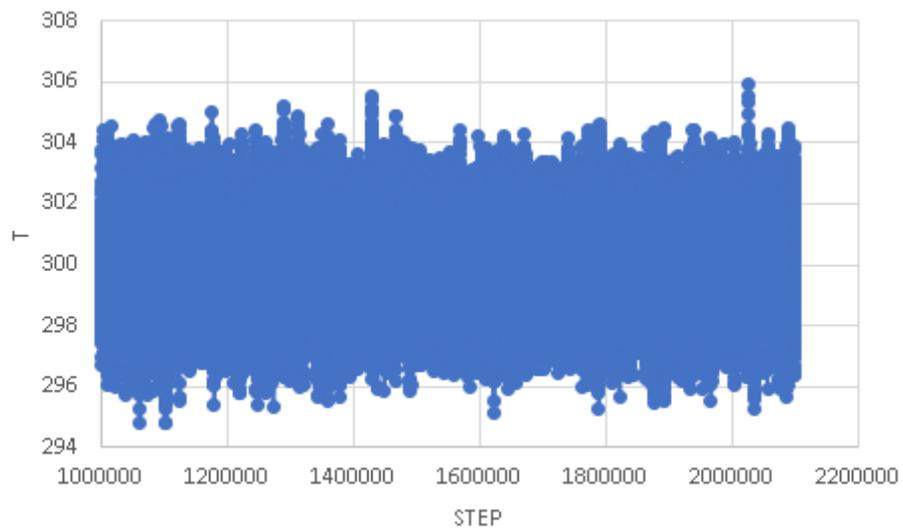
Step vs temperatura



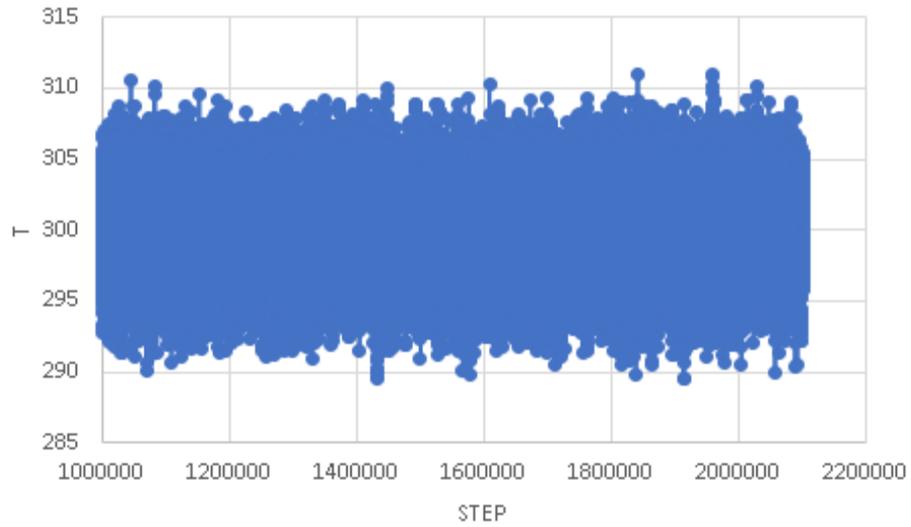
Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 1 atm



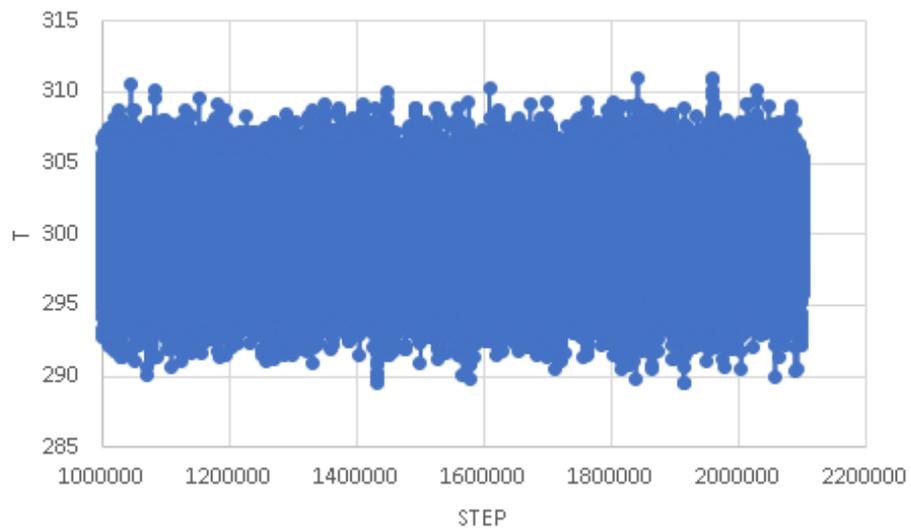
Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 5 atm



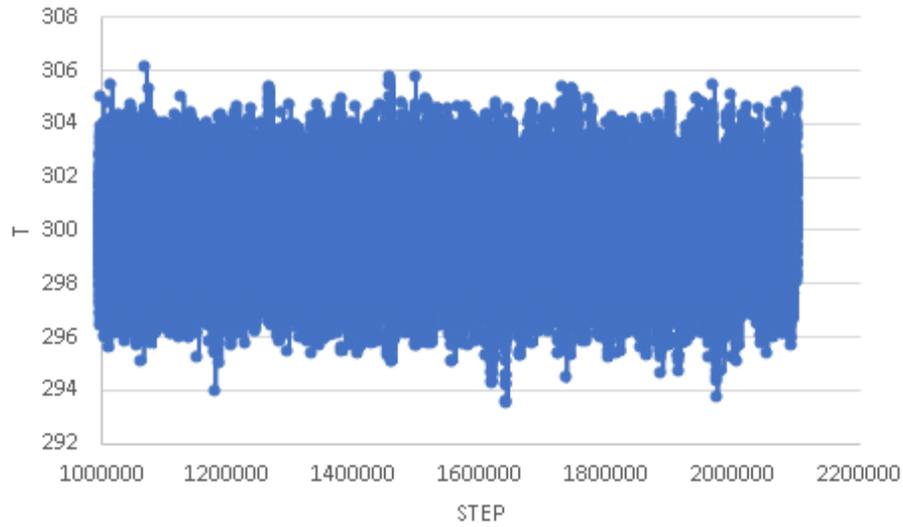
Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 10 atm



Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 15 atm

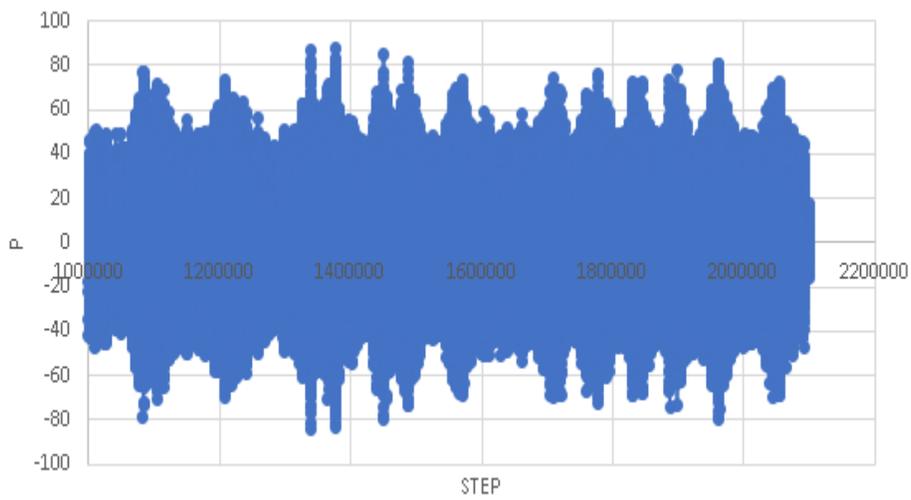


Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 30 atm

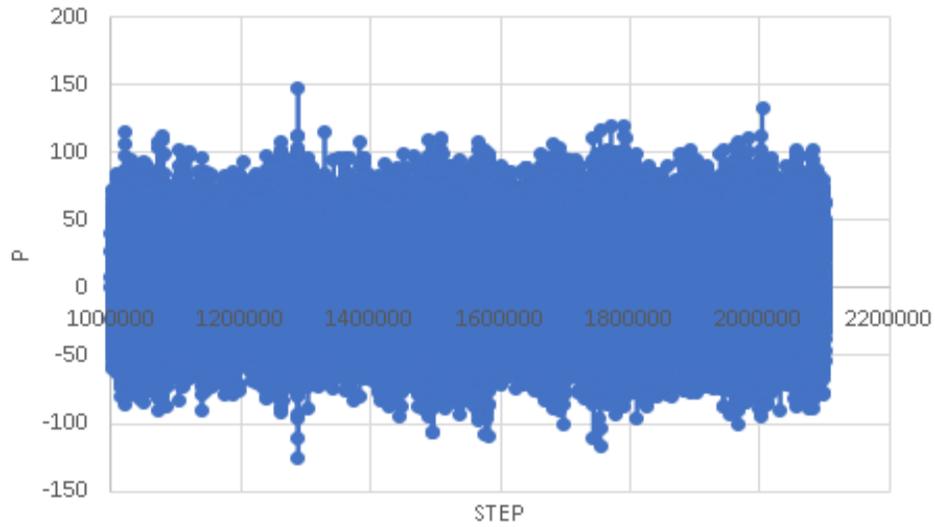


Comportamiento de la temperatura durante la adsorción a 60 atm

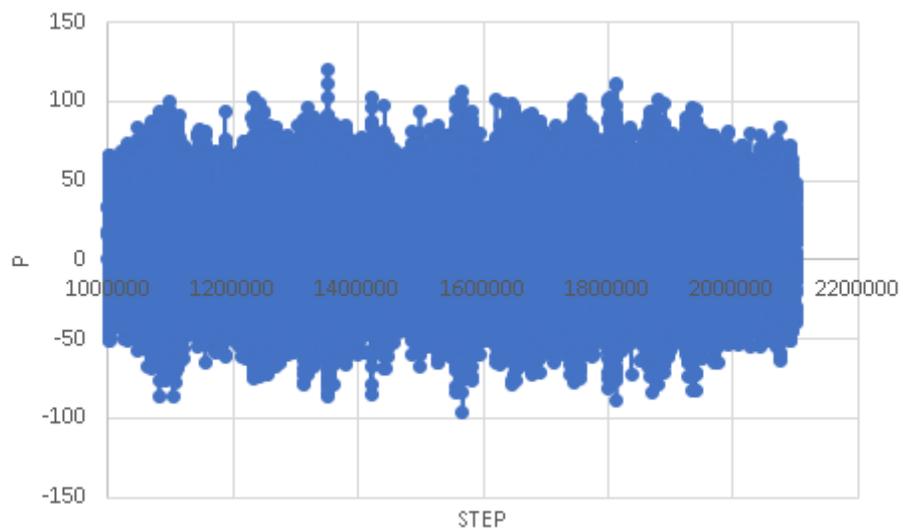
Step vs Presión



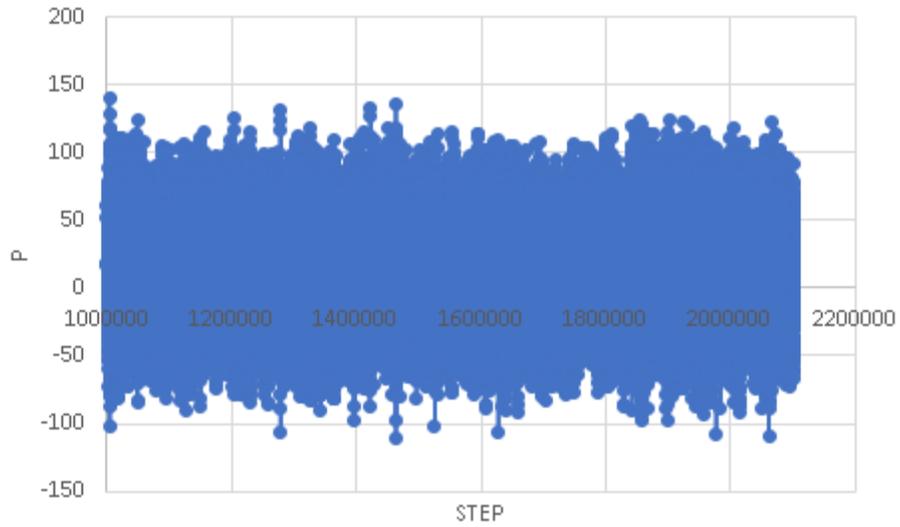
Comportamiento de la presión durante la adsorción a 1 atm



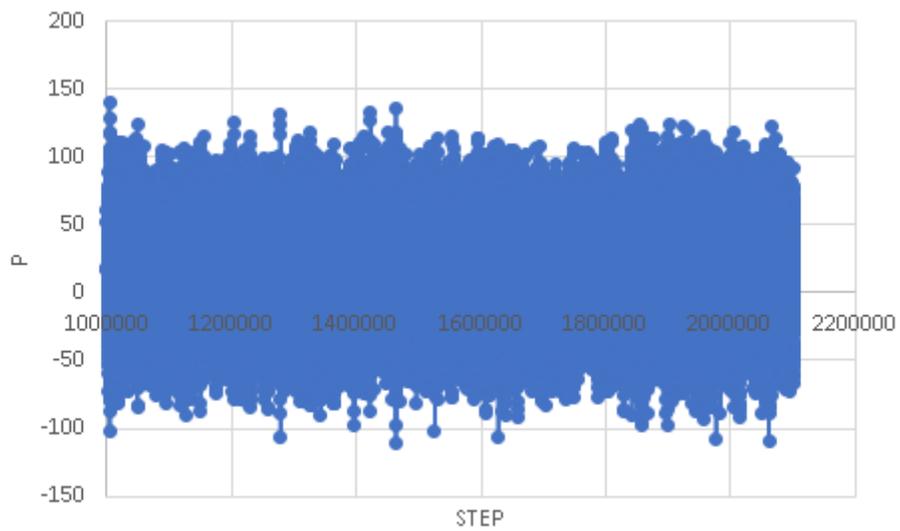
Comportamiento de la presión durante la adsorción a 5 atm



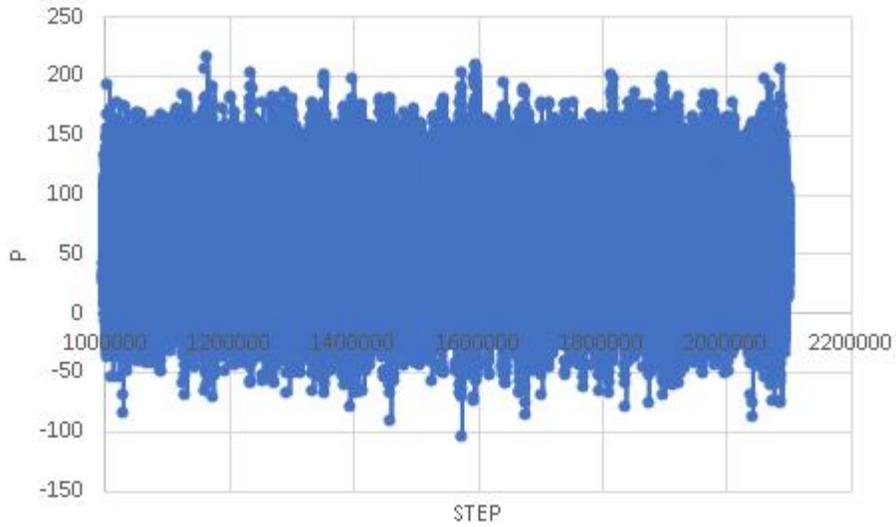
Comportamiento de la presión durante la adsorción a 10 atm



Comportamiento de la presión durante la adsorción a 15 atm



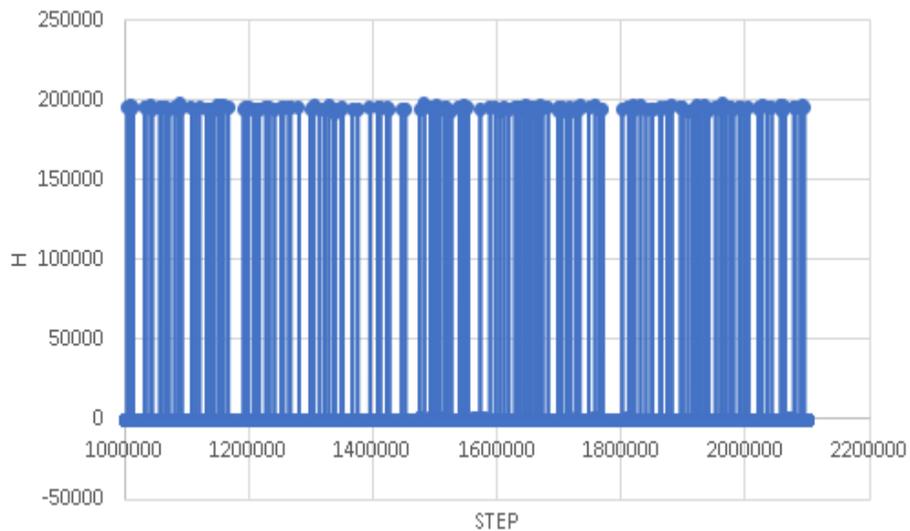
Comportamiento de la presión durante la adsorción a 30 atm



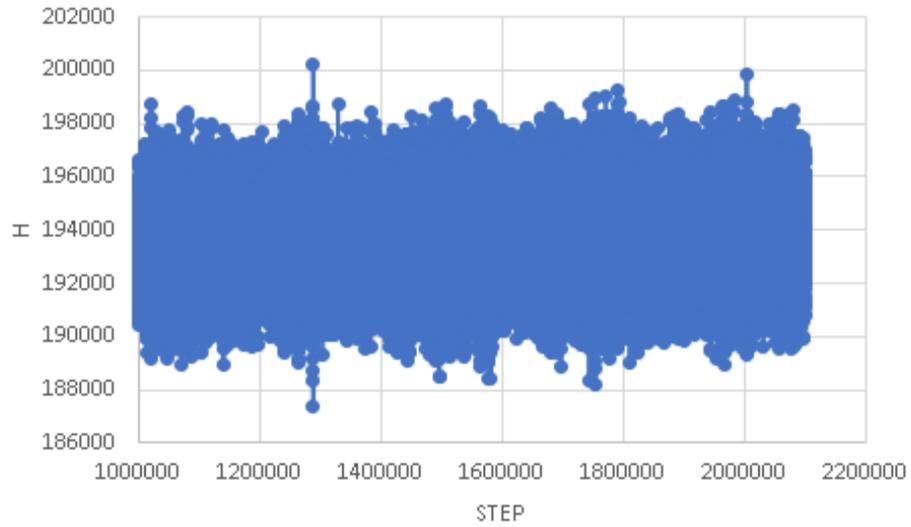
Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 60 atm

Step vs Entalpia

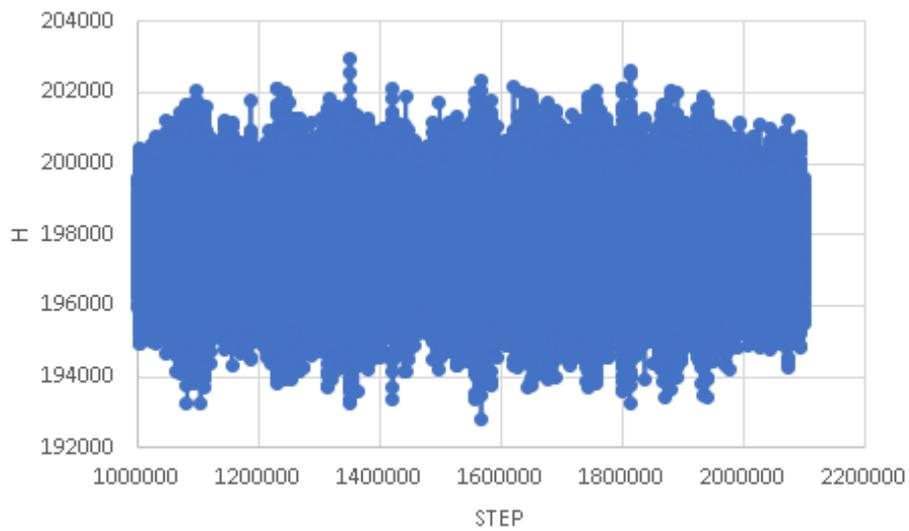
Las siguientes gráficas muestran como al estabilizarse la entalpía tiende a un valor muy cercano a cero, demostrando así que no ocurre ningún tipo de reacción en este proceso.



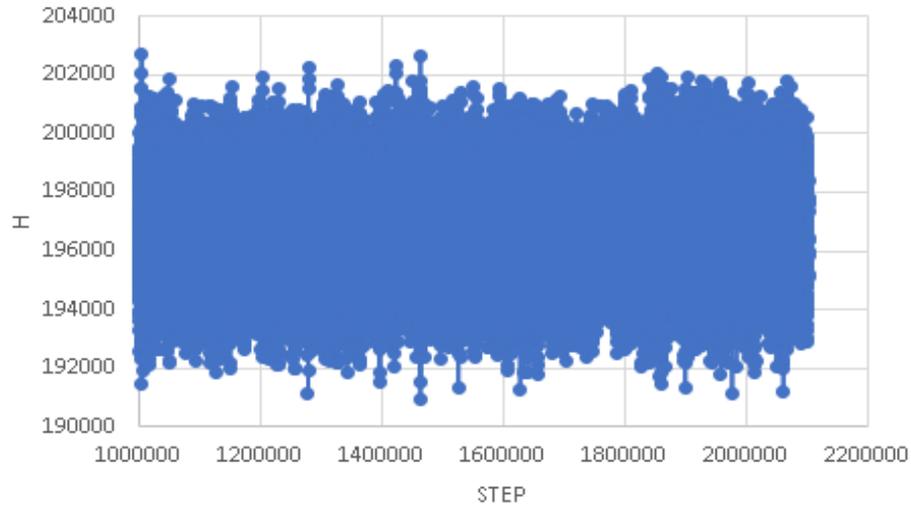
Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 1 atm



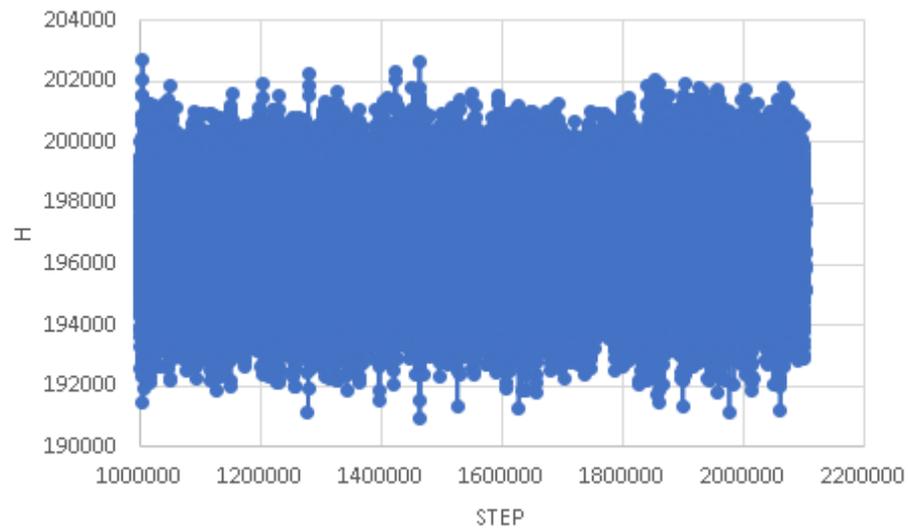
Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 5 atm



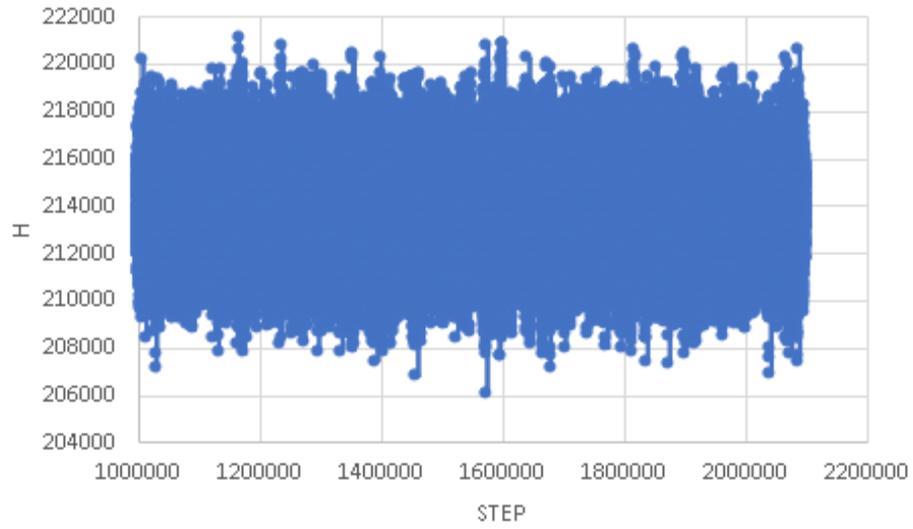
Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 10 atm



Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 15 atm



Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 30 atm



Comportamiento de la entalpia durante la adsorción a 60 atm