DOI: 10.24275/uama.6746.11506

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad: Azcapotzalco

TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

DISEÑO DE MEZCLAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA CAPTURA DE CO_2 UTILIZANDO SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR Y OPTIMIZACIÓN BAYESIANA

PRESENTADO POR I.Q. DULCE MARÍA DE LA TORRE CANO

Directores :

Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón (UAM-Azc)

Dr. Antonio Flores Tlacuahuac (Tec de Monterrey)

Año 2024

Dedicatorias

A mis padres y amigos

Dulce María de la Torre Cano.

Agradecimientos

Gracias a la vida por esta oportunidad de crecimiento profesional y personal.

Gracias a mis padres por todo su apoyo.

Gracias al Conacyt por la gran oportunidad de crecimiento.

Gracias a mi querida UAM que me ha ayudado a crecer profesionalmente.

Gracias a mis asesores por darme la oportunidad de trabajar con ellos.

Gracias compañeros de Maestría, sin ustedes este trayecto no hubiera sido igual.

Gracias a mis amigos por estar cuando lo necesito, pueden contar conmigo siempre.

Gracias a mi novio por su apoyo e inspiración.

Abstract/Resumen

CO_2 emissions to the atmosphere have become a global concern in recent years. The amount of CO_2 generated in post-combustion processes has attracted the attention of the international scientific community. Nowadays some processes use alkanolamines to absorb CO_2 but amines are volatil and it makes an expensive process, one of these alternatives is to use ionic liquids (ILs) as solvents in the CO_2 absorption process. An important characteristic of ILs is that their vapour pressure is very low, making them virtually non-volatile. In this work, we worked Molecular Dynamics Simulation (MDS) to calculate the absorption capacity of a mixture of ILs and used a Bayesian Optimisation (BO) guided design of experiments approach to find an optimal mixture of ILs that maximises the amount of CO_2 captured. The methodology used helps to reduce the number of numerical experiments and therefore the computational time. The mixture of ILs that was analysed was [BMIM][NTF2] and [EMIM][SCN] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-ethyl-3-methyl-imidazolium thiocyanate) because they are known by being good absorbents and with only 12 simulations it was able to found the composition of the mixture of ILs able to absorb the highest amount of CO_2. The results motivate further exploration of other ILs mixtures that can absorb more CO_2.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Absorption CO_2, Bayesian Optimization, Ionic liquids.

Las emisiones de CO_2 a la atmósfera se han convertido en una preocupación mundial en los últimos años. La cantidad de CO_2 generada en los procesos de postcombustión ha atraído la atención de la comunidad científica internacional. Algunos procesos utilizan alcanolaminas para absorber CO_2; sin embargo, su volatilidad incrementa el costo del proceso. Una alternativa a esta limitación es el uso de líquidos iónicos (LIs) como disolventes en el proceso de absorción de CO_2. Una característica importante de los LIs es que su presión de vapor es extremadamente baja, lo que los hace prácticamente no volátiles. En este trabajo, se empleó la Simulación de Dinámica Molecular (SDM) para calcular la capacidad

de absorción de una mezcla de LIs, y se utilizó un enfoque de diseño de experimentos guiado por Optimización Bayesiana (OB) para encontrar una mezcla óptima de LIs que maximice la cantidad de CO_2 capturado. La metodología aplicada contribuye a reducir el número de experimentos numéricos y, por ende, el tiempo de cómputo. La mezcla de LIs analizada fue [BMIM][NTF_2] y [EMIM][SCN] (1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida y 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato) debido a su conocida eficacia como absorbentes. Con solo 12 simulaciones, se logró determinar la composición de la mezcla de LIs que absorbe la mayor cantidad de CO_2. Los resultados obtenidos motivan a continuar explorando otras mezclas de LIs que puedan absorber mayores cantidades de CO_2.

Palabras Clave: Simulación de Dinámica Molecular, Absorción de CO_2, Optimización Bayesiana, Líquidos Iónicos.

Índice general

Dedicatorias i

Agradecimientos ii

Abstract/Resumen iii

Tabla de Contenido vi

Lista de Figuras ix

Lista de Tablas xi

Acrónimos i

1. Introducción 1

1.1. Motivación 1

1.2. Antecedentes 2

1.3. Justificación 6

1.4. Hipótesis 6

1.5. Objetivo General 7

1.6. Objetivos Particulares 7

2. Marco Teórico 8

2.1. El problema del CO_2 en la actualidad 8

2.2. Alcanolaminas 15

2.3. Líquidos Iónicos 16

2.4. Líquidos iónicos vs alcanolaminas 19

2.5. Agenda 2030 20

2.6. Simulación de Dinámica Molecular 20

2.6.1. Campos de fuerza 24
2.6.2. Simulación en GROMACS 27
2.6.3. Packmol 27
2.6.4. Ensambles 28
2.6.5. Minimización, equilibrio y producción 29
2.6.6. Perfil de Densidades 30
2.7. Optimización Bayesiana 31
2.7.1. Algoritmo de Optimización Bayesiana 33
2.7.2. Procesos Gaussianos 35
2.7.3. Kernel 36
2.7.4. Función de adquisición 38
2.7.5. Software: BOXVIA 41

3. Metodología **42**
3.1. Datos preliminares 43
3.2. Simulación de Dinámica Molecular 43
3.2.1. Simulación de Dinámica Molecular del LI puro [BMIM][NTF2] 45
3.2.2. Simulación de Dinámica Molecular del LI puro [EMIM][SCN] 52
3.2.3. Simulación de Dinámica Molecular de la mezcla de LIs [BMIM][BTF2] y [EMIM][SCN] 54
3.3. Optimización Bayesiana 58

4. Resultados y Discusión **61**
4.1. Liquidos Iónicos puro [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 61
4.2. Diseño óptimo basado en datos de la mezcla de LIs 64
4.3. Resumen de resultados y análisis 87
4.4. Absorción de CO_2 en las múltiples simulaciones 89

5. Conclusiones **93**
5.1. Trabajo a futuro: 94

A. Documentos necesarios para la simulación en GROMACS **105**

Índice de figuras

2.1. Temperatura de la superficie de la Tierra [20] 9
2.2. Crecimiento de las emisiones de CO_2 [22] 10
2.3. Emisiones anuales de CO_2 generados por quema de combustibles fósiles e industria [24] . 11
2.4. Tecnologías para absorción de CO_2 postcombustión, precombustión y oxycombustión [26] 13
2.5. Proceso de absorción de CO_2 postcombustión [28] 14
2.6. Alternativas innovadoras de absorción de CO_2 [26] 14
2.7. Cohesión iónico fuerte-débil de LI [38] 18
2.8. Multiescala de PSE. [43] 21
2.9. Modelos Multiescala. [45] 22
2.10. Potenciales intermoleculares [63]. 26
2.11. Inteligencia Artificial, Machine Learning y Deep Learning 32
2.12. Ejemplo de como se construye la función subrogada con la Optimización Bayesiana [81] . 34
2.13. Comportamiento de los kernel más utilizados [86] 37
2.14. Valor del jitter [90] (a)10^{-4}, (b)0.9, (c)0.9999, (d)1.0001 40
2.15. La variación del jitter (izquierda) =0.9 y (derecha) =1.0001. [90] 41

3.1. Diagrama de flujo del presente trabajo de investigación. 42
3.2. Diagrama de flujo de la SDM. 43
3.3. Caja de simulación de 300 moléculas de [BMIM][NTF2]. 46
3.4. Minimización del sistema de simulación [BMIM][NTF2]. 47
3.5. Equilibrio no.1 del sistema de simulación [BMIM][NTF2] 49
3.6. Equilibrio no.2 del sistema de simulación [BMIM][NTF2]. 50
3.7. Validación del campo de fuerza de [BMIM][NTF2]. 50
3.8. Caja alargada e inserción con 100 moléculas de CO_2 51
3.9. Sistema de simulación [EMIM][SCN]. 53

3.10. Equilibrio no.2 del sistema de simulación [EMIM][SCN]. 53
3.11. Validación del campo de fuerza de [EMIM][SCN]. 54
3.12. Caja de simulación de mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 55
3.13. Minimización del sistema de simulación [BMIM][NT2]/[EMIM][SCN]]. 55
3.14. Equilibrio no.1 del sistema de simulación [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. 56
3.15. Equilibrio no.2 del sistema de simulación [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. 56
3.16. Densidad de la mezcla equimolar [BMIM] [NTF2] y [EMIM][SCN]. 57
3.17. Caja alargada e inserción con 100 moléculas de CO_2 57
3.18. Enfoque de la OB 59
3.19. Datos para la Optimización Bayesiana 60

4.1. Perfil de densidades durante 900 ns del [BMIM][NTF2]. 62
4.2. Perfil de densidades durante 900 ns del [EMIM][SCN]. 63
4.3. Perfil de densidades para mezcla equimolar al tiempo 0 ns. 65
4.4. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] . . . 66
4.5. Primera iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. 67
4.6. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.398 de [BMIM][NTF2] y 0.602 de [EMIM][SCN] 68
4.7. Segunda iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. 69
4.8. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.508 de [BMIM][NTF2] y 0.492 de [EMIM][SCN] 70
4.9. Tercera iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. 71
4.10. Perfil de densidades para mezcla 0.303 [BMIM][NTF2] y 0.697 [EMIM][SCN]. 72
4.11. Cuarta iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 73
4.12. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.513 de [BMIM][NTF2] y 0.487 de [EMIM][SCN] 74
4.13. Quinta iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 75
4.14. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN] 76
4.15. Séptima iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 77
4.16. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.492 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN] 78
4.17. Octava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 79
4.18. Novena iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 80
4.19. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.487 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN] 81
4.20. Décima iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 82
4.21. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.483 de [BMIM][NTF2] y 0.517 de [EMIM][SCN] 83
4.22. Onceava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] 84

4.23. Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.542 de [BMIM][NTF2] y 0.458 de [EMIM][SCN] 85
4.24. Doceava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. A)Jitter:100 B)Jitter:0.1 86
4.25. Comportamiento de CO_2 a diferentes composiciones de LI_1 a 900ns 88
4.26. Comportamiento del coeficiente de partición de CO_2 88
4.27. Coeficiente de partición del CO_2 vs fracción molar de LI_1 89
4.28. Absorción de CO_2 en 0.490 de [BMIM][NTF2] 91

Índice de tablas

2.1. Ventajas y Desventajas de diferentes métodos de captura de CO_2 [26] 12
2.2. LIs analizados para la selección de los componentes de la mezcla binaria 16
2.3. Propiedades físico-químicas del [BMIM][NTF2] 18
2.4. Propiedades físico-químicas del [EMIM][SCN] 18
2.5. Propiedades físico-químicas del CO_2 19
2.6. Campos de fuerza existentes para Liquidos Iónicos 24
2.7. Tipos de ensamble [72] 28
2.8. Algoritmo para la Optimización Bayesiana 34
2.9. Funciones Kernel 36

3.1. Aniones y cationes que se analizaron 45
3.2. Comparación de valores de densidad del [BMIM][NTF2] A 298 K y 0.98 bar. 50
3.3. Comparación de valores de densidad del [EMIM][SCN] A 298 K y 0.98 bar. 54
3.4. Comparación de densidades de la mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] a 298 K y 0.98 bar. 57
3.5. Tiempo de simulación para las etapas de SDM. 58

4.1. Cálculo de coeficiente de partición de CO_2 con [BMIM][NTF2]. 62
4.2. Cálculo de coeficiente de partición del CO_2 con el [EMIM][SCN]. 63
4.3. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla equimolar [BMIM][NTF2] Y [EMIM][SCN] 66
4.4. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.398 [BMIM][NTF2] Y [EMIM][SCN] . . . 67
4.5. Coeficiente de partición del CO_2 para la mezcla 0.508 de [BMIM][NTF2] y 0.492 de [EMIM][SCN]. 69
4.6. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.303 [BMIM][NTF2] y 0.697 [EMIM][SCN]. 71
4.7. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.513 de [BMIM][NTF2] y 0.487 de [EMIM][SCN] 74
4.8. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN] 76

4.9. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.492 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN] 78
4.10. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.487 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN] 81
4.11. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.483 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN] 83
4.12. Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.542 de [BMIM][NTF2] y 0.458 de [EMIM][SCN] 85
4.13. Absorción de CO_2 en diferentes composiciones de la mezcla de LI [BMIM][NTF2] 90
4.14. Absorción de CO_2 con cada LI 90

Acrónimos

LI	Liquido Iónico
LIs	Liquidos Iónicos
GEI	Gases de Efecto Invernadero
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CAC	Captura y Almacenamiento de Carbono
CCS	Carbon Capture and Storage
EOR	Recuperación Mejorada de Petróleo
SDM	Simulación de Dinámica Molecular
PG	Proceso Gaussiano
FA	Función de adquisición
OB	Optimización Bayesiana
IA	Inteligencia Artificial
ML	Machine Learning
DL	Deep Learning
PSE	Process System Engineering
[**BMIM**][**NTF2**]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[**EMIM**][**SCN**]	Bis(trifluorometilsulfonil)Tiocianato de 1-etil-3-metil-imidazolio

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El efecto invernadero que ocurre en la tierra es un efecto natural que permite que la Tierra se encuentre en condiciones aptas para la vida. En ausencia de este efecto se estima que la temperatura ambiente en promedio se encontraría en alrededor de -19°C. El efecto de gas invernadero se lleva acabo en la troposfera y consiste en la captura de la radiación solar haciendo que la superficie de la Tierra permanezca caliente. Los gases de efecto invernadero (GEI) (CO_2, NO_2, COVs, CH_4, O_3) que se encuentran en la atmósfera absorben y emiten la radiación en el rango infrarrojo [1]. Derivado de actividades humanas la emisión de gases ha aumentado gradualmente en los últimos dos siglos. Al existir más gases en la atmósfera estos pueden absorber y emitir más radiación, provocando el aumento de temperatura media del planeta [2].

El GEI más dominante es el CO_2, producido por la quema de combustibles fósiles, la producción industrial y el cambio de uso de la tierra. De acuerdo al Panel Intergovernamental de Cambio Climático se estima que el 21 % de las emisiones de CO_2 son generados por la Industria. El aumento de GEI provoca que la Tierra se caliente más, ocasionando lo que se le conoce como calentamiento global, generando efectos tales como sequías, derretimiento parcial de glaciares, lo que aumentará el nivel del mar. Esto podría afectar a decenas de millones de personas y la vida silvestre en todo el mundo, en particular las que viven en las costas e islas. El calentamiento global aumenta el riesgo de lluvias, nevadas y otras precipitaciones más frecuentes y más intensas [2].

Un área industrial donde se requiere el desarrollo de procesos sostenibles con mayor urgencia es en

la sustitución de solventes orgánicos e inorgánicos, sustancias que se utilizan para absorber selectivamente ciertos compuestos, debido a que la mayoría de los solventes son compuestos orgánicos volátiles (COVs) altamente tóxicos, que pueden entrar fácilmente a la atmósfera y causar daños graves a la salud pública. Entre los métodos actuales para capturar CO_2 de los gases de combustión, las alcanolaminas son una alternativa común. Estos compuestos son también volátiles y tóxicos. Se han propuesto una serie de compuestos que buscan reemplazar a los COVs y alcanolaminas como una opción viable para desarrollar procesos industriales sostenibles, una de las alternativas son los líquidos iónicos (LIs) [3].

Los LIs presentan propiedades de gran interés como baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y química, además tienen la característica de absorber CO_2, que como anteriormente se mencionó es uno de los GEI más abundantes. De esta manera se estaría contribuyendo a reducir el calentamiento global. El CO_2 tiene diversos usos tales como en extintores de incendios, conservación de alimentos, tratamiento de aguas, elaboración de cosméticos. También se puede añadir CO_2 al medio ambiente en el cual se cultivan plantas para mejorar su desarrollo o productividad, tal como en invernaderos.

Este trabajo de investigación se concentra en determinar composiciones óptimas de LIs que puedan absorber la mayor cantidad posible de CO_2, utilizando dos herramientas: (a) la Simulación de Dinámica Molecular (SDM), para conocer el comportamiento molecular de la mezcla de LIs con CO_2, a través de las interacciones entre las partículas y así obtener el coeficiente de partición, y (b) la Optimización Bayesiana (OB) como guía de experimentos para determinar, por medio de modelos probabilísticos, las proporciones óptimas de cada uno de los LIs. El proceso de diseño óptimo de LIs se realiza de manera iterativa combinando cada una de los dos partes anteriores hasta obtener los objetivos de diseño establecidos inicialmente. Los detalles de este procedimiento se discutirán posteriormente en el Capítulo 3. Ambas herramientas (SDM y OB) no se habían utilizado para el mismo objetivo, sin embargo existen trabajos previos de cada herramienta por separado.

1.2. Antecedentes

A continuación se presentan los antecedentes relacionados con el problema de investigación de diseño de LIs por medio de SDM y OB:

Cailliez y col. [4] indican que la SDM se ha convertido en un área de investigación ambiciosa ya que se pueden reproducir cualitativamente, y a veces cuantitativamente, observaciones de experimentos en muchos campos de física, química y biología. Así mismo hacen mención de los objetivos de la SDM,

uno de lo cuales se basa en obtener una imagen de la conducta microscópica de un proceso físico y generar predicciones de condiciones físicas donde falten datos experimentales. Por otro lado, indican que las simulaciones pueden llegar a ser inciertas debido a una selección errónea del campo de fuerza o por una parametrización mal ajustada de los parámetros para el campo de fuerza. Los autores señalan que los campos de fuerza se representan con un modelo, el cual depende de parámetros que son calibrados con el objetivo de reproducir propiedades experimentales. Los investigadores aplican OB para obtener algunos parámetros del campo de fuerza del Fluor. Finalmente, concluyen que los campos de fuerza para sistemas más complejos no se obtienen de manera directa y se necesitan estudios similares para determinar los parámetros del campo de fuerza.

Zhang y col. [5] realizaron una revisión general del progreso que se tenía hasta el año 2012 sobre el diseño de LIs y su capacidad para absorber CO_2. A través de este estudio, mencionan que se ha realizado SDM de LIs con CO_2. Los análisis obtenidos muestran que los aniones de los LIs tienen alta influencia en la solubilidad del CO_2, además mencionan que aumentando la concentración de Fluor en los aniones, aumenta la solubilidad del CO_2, debido a las fuertes interacciones coulombicas responsables de la organización del LIs. Otra manera de mejorar la capacidad de absorción del CO_2 es mediante la introducción de aminas, sin embargo esto aumenta la viscosidad del LI debido a la formación de redes de enlaces de hidrógeno entre el CO_2 y el grupo -NH_2. En este estudio de igual manera se indica que la selectividad también es un factor importante para la absorción de CO_2 ya que en los procesos de combustión la corriente de gases contiene otros compuestos tales como (CO_2, NO_2, COVs, CH_4, O_3). La SDM se ha utilizado para investigar la estructura a nivel microscópico y los mecanismos de interacción entre los LIs y el CO_2. Los resultados han mostrado cómo las interacciones entre cationes y aniones en diferentes LIs afectan la solubilidad del CO_2. Finalmente concluyen que la relación entre la microestructura funcional de los LIs puros y la capacidad de absorción aun no es muy clara, por lo que se plantea la necesidad de encontrar LIs nuevos o mezclas de LIs que maximicen la absorción de CO_2.

Krems [6] reporta resultados usando Dinámica Molecular Cuántica y OB. La OB se aplicó a la química cuántica para obtener una distribución no paramétrica de superficies de energía potencial, que se relaciona a las propiedades dinámicas deseadas. En este trabajo se utilizó un simulador de aprendizaje automático de la ecuación de Schrödinger combinado con estadística Bayesiana. El autor señala que la combinación de aprendizaje automático y estadística Bayesiana permite una mejor comprensión y predicción del comportamiento molecular, lo que puede ser útil en el diseño y desarrollo de nuevos materiales y medicamentos. Finalmente concluye que la OB es un método eficiente para encontrar el máximo

o mínimo global de una función desconocida que es costosa de evaluar. En general, el autor concluye mencionando que la OB es una herramienta valiosa para la química cuántica y puede ayudar a mejorar nuestra comprensión del comportamiento molecular.

Hashimoto y col. [7] señalan que las técnicas de machine learning (ML) se dividen en dos enfoques: el de caja de herramientas y el de optimización. En el primer enfoque, se requiere una base de datos para predecir propiedades, mientras que en el segundo, se busca maximizar o minimizar el valor de una propiedad. La función que se optimiza también se conoce como función objetivo, la cual es una función de caja negra. Una forma de obtener este valor es mediante la OB, que, combinada con Procesos Gaussianos, se convierte en una herramienta poderosa. Los científicos utilizaron esta técnica para determinar la contribución de diferentes factores, como la energía de superficie, la energía de formación de vacantes y la energía de adsorción de átomos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Los resultados mostraron que la metodología de OB puede mejorar significativamente la precisión en la predicción de la función de trabajo en comparación con los métodos existentes, y también puede identificar las condiciones óptimas para mejorar dicha función.

Koutsoukos y col. [8] realizaron una revisión de los trabajos publicados relacionados a LIs, ML y SDM. Los autores mencionan que hasta ese momento la predicción de propiedades de LIs no se había realizado con precisión suficiente. Por otro lado, indican que la representación de datos con ML es un punto crucial razón por la cual se ha investigado sobre la construcción de extractores de funciones que pudieran transformar los datos sin procesar en un formato viable para los algoritmos. Entre otras aplicaciones de ML, Carrera y col. [9] predijeron el punto de ebullición de un LI utilizando árboles de decisiones y redes neuronales. Sin embargo, la predicción reportada no fue exacta, aún así se concluye que ML es una herramienta prometedora para la predicción del comportamiento de LIs. Posteriormente, Cerecedo y col. [10] realizaron un trabajo computacional con redes neuronales que predice el punto de ebullición de LIs, este trabajo podría ser expandido para cualquier otra propiedad. Los autores también mencionan algunos de los problemas comunes con las base de datos usadas en ML, tales como el tamaño, la diversidad, consistencia y calidad de los datos. Aún con estos problemas los autores destacan que ML puede ser usado para mejorar las predicciones obtenidas usando SDM. Los autores también reportaron intentos iniciales de combinar los métodos de ML y SDM para predecir el comportamiento de sistemas no caracterizados experimentalmente.

Otro trabajo importante ha sido reportado por Diwale y col. [11] los cuales trabajaron en la búsqueda

de aditivos para la nucleación de polietileno, y usaron técnicas como OB aumentada debido a que existía mucho ruido en los datos medidos en la SDM. Los autores utilizaron las funciones de adquisición llamadas "Probabilidad de Mejora Aumentada" y "Mejora Esperada Aumentada" y un enfoque de muestreo por lotes. Estas herramientas permitieron mejorar la robustez de los resultados frente al ruido en los datos obtenidos de SDM. Los autores concluyeron que la OB aumentada es una estrategia efectiva para minimizar el número de muestras costosas necesarias para descubrir nuevos materiales, al mismo tiempo que se aborda el problema del ruido en el proceso de descubrimiento de materiales.

Sun y col. [12] presentan una guía general para el desarrollo de modelos de campo de fuerza de carga fija para LIs. La metodología utilizada en este estudio involucra la revisión y análisis de modelos de campo de fuerza de carga fija existentes para LIs, y la identificación de problemas comunes en la descripción de las propiedades físicas de estos líquidos. Se presentan directrices generales para el desarrollo de modelos de campo de fuerza de carga fija que proporcionan descripciones equilibradas de las propiedades de LIs tales como: estabilidad termodinámica, densidad, viscosidad, conductividad y difusión. Además, el trabajo discute la importancia de la validación de los modelos de campo de fuerza desarrollados, y proporciona recomendaciones para la selección de conjuntos de datos experimentales para la validación de los modelos. El estudio concluye que el desarrollo de un modelo de campo de fuerza equilibrado y preciso para LIs es un proceso complejo y requiere de una validación rigurosa.

Jia [13] comenta la importancia de la longitud de la cadena del catión, y su influencia en la solubilidad de CO_2: aumentando la longitud de la cadena aumentará también la solublidad del CO_2. El autor también realizó una predicción de solubilidad para 500 LIs por medio de COSMO y SDM y encontró la solubilidad del CO_2 mas alta y baja en algunos tipos de LIs. Los LIs fueron [B(Hex)$_3$P][bFAP] con 0.084 de fracción molar, y [MPrAm][NO_3] con 0.002 de fracción molar a 298 K y 1 atm, respectivamente.

Barbarao y col. [14] han realizado experimentos que destacan la importancia del grupo nitrilo en el anión. Existen reportes que indican que el LI en el que el CO_2 presenta mayor solubilidad es el [Emim][B(CN)$_4$], con una fracción molar de 0.135 fracción molar. Además, realizaron una predicción de la energía libre de solvatación y de la constante de Henry, concluyendo que el anión [bFAP] podría disolver más CO_2 que cualquier otro LI.

1.3. Justificación

- Es importante encontrar una alternativa para absorber CO_2, por ejemplo de gases de corrientes de combustión, y contribuir a reducir el problema relacionado al calentamiento global a través del empleo de herramientas tales como SDM y OB.
- La SDM es una herramienta que nos ayuda a realizar experimentos de manera virtual sin emplear grandes cantidades de recursos o tiempo. Nos permite evaluar el comportamiento de moléculas y calcular sus propiedades. El único costo que se genera es el computacional. En la actualidad esta herramienta es utilizada para el descubrimiento de fármacos u otros compuestos de interés. Con esta herramienta se calcula la capacidad de absorción de la mezcla de LIs con el CO_2. El software que se utilizó es GROMACS [15] y se encuentra de manera libre en la red.
- Los resultados de la SDM se emplean en la OB, donde se obtienen nuevos valores de las variables de decisión que posteriormente se usan en la SDM para calcular la capacidad de absorción de los LIs (Figura 3.1). El software utilizado es BOXVIA [16] y se encuentra de manera gratuita en la red.
- El algoritmo de OB es una herramienta de gran utilidad en la Inteligencia Artificial (IA) donde se ha usado para calcular hiper-parámetros de ML reduciendo el tiempo de cómputo y mejorando las predicciones de los modelos de ML.
- En resumen, en este trabajo de investigación se determinará la composición óptima de una mezcla de LIs capaz de absorber mayor cantidad de CO_2 empleando SDM y OB.
- Las herramientas de SDM y OB no han sido empleadas de la manera en que se propone en este trabajo de investigación para optimizar la absorción de CO_2 en una mezcla binaria de LIs . La OB ha sido utilizada en áreas como ML y en el cálculo de variables asociadas al campo de fuerza, tales como los potenciales requeridos para la SDM. Por otro lado, la SDM ha sido aplicada para determinar propiedades de los LIs, y se continúa investigando mezlcas de LIs que absorban mayor cantidad de CO_2.

1.4. Hipótesis

Utilizando Simulación de Dinámica Molecular y Optimización Bayesiana se obtendrá la composición óptima de una mezcla binaria de líquidos iónicos que absorba la mayor cantidad de CO_2.

1.5. Objetivo General

1. Encontrar la composición óptima de la mezcla de líquidos iónicos [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] que maximice la absorción de CO_2 mediante Optimización Bayesiana-Simulación de Dinámica Molecular.

1.6. Objetivos Particulares

1. Seleccionar la mezcla de líquidos iónicos para la absorción de CO_2.

2. Seleccionar y validar el campo de fuerza para simular la absorción de CO_2 en liquidos iónicos con la Simulación de Dinámica Molecular.

3. Calcular el coeficiente de partición del CO_2 por medio de la Simulación de Dinámica Molecular.

4. Obtener un modelo subrogado de absorción de CO_2 con los datos de la Simulación de Dinámica Molecular, para minimizar el número de simulaciones e identificar el máximo global de la función objetivo.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. El problema del CO_2 en la actualidad

Un desafío actual a nivel global es el aumento de los gases de efecto invernadero (GEI), provenientes principalmente del empleo de combustibles fósiles. La emisión de GEI ha ido en aumento desde el inicio de la Revolución Industrial [17]. Se estima, sin que existan aun pruebas concluyentes, que el aumento de los GEI es la causa del fenómeno llamado calentamiento global, cuyo efecto principal es el incremento de temperatura de la superficie del planeta. En los últimos sesenta años, se ha observado un incremento alarmante en la temperatura de la Tierra. Independientemente de las causas exactas del calentamiento global, es crucial reducir las emisiones y mejorar la operación de los sistemas de absorción de gases de efecto invernadero (GEI) [18].

La década de 2011-2020 fue la más cálida jamás antes registrada, con una temperatura media mundial en 2019 superior en 1,1 °C . El calentamiento global está aumentando actualmente a un ritmo de 0,2 °C por década. Un aumento de 2 °C con respecto a la temperatura de la era preindustrial se asocia a graves efectos negativos para el medio ambiente natural, la salud y el bienestar humano, incluido un riesgo mucho mayor de que se produzcan cambios peligrosos y posiblemente catastróficos en el medio ambiente mundial. Por este motivo, la comunidad internacional ha reconocido la necesidad de mantener el calentamiento global muy por debajo de 2 °C y de proseguir los esfuerzos para limitarlo a 1,5 °C. [19]

La Figura 2.1 muestra la tendencia en aumento de la temperatura de la Tierra. Se aprecia una disminución de la temperatura en dos periodos, uno alrededor del año 1900 y otro cerca de 1940. Estos dos fenómenos están probablemente relacionados a las guerras mundiales que sucedieron en esas épocas. Sin

embargo, se aprecia un crecimiento exponencial de la temperatura en 1.1°C en las últimas décadas.

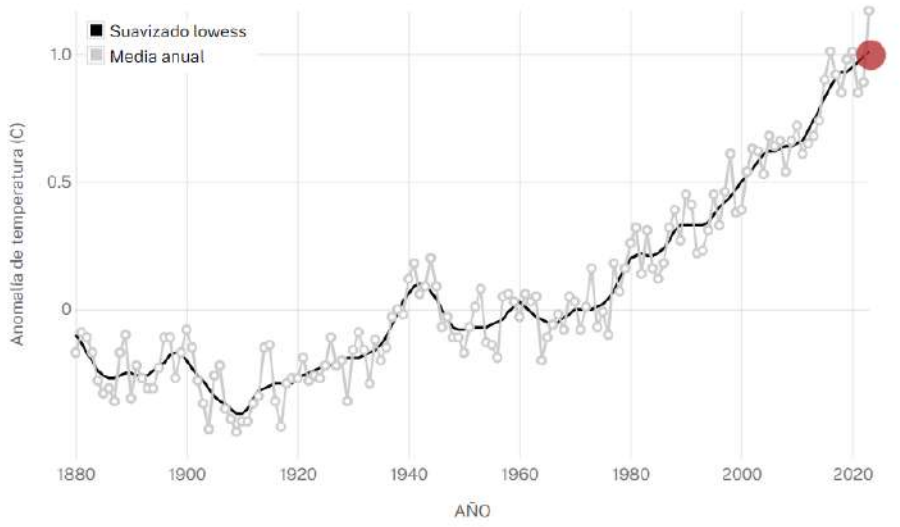


Figura 2.1: Temperatura de la superficie de la Tierra [20]

El principal sector en generar GEI es el sector enérgetico, principalmente en el uso de energía en industrias y edificios. En la actualidad, las industrias desempeñan un papel fundamental en la producción de bienes y servicios que utilizamos diariamente. Sin embargo, estas industrias no solo generan GEI como subproducto de sus procesos, sino que también dependen en gran medida del consumo energético para operar. La producción de energía, en su mayoría, se basa en la combustión de combustibles fósiles como el gas natural, el diésel y el carbón. Este proceso de combustión, realizado en calderas, emite grandes volúmenes de GEI a la atmósfera. Además, el calor generado se aprovecha para convertir agua en vapor, que a su vez impulsa turbinas para generar energía [21].

El CO_2 es uno de los GEI mas importantes que provoca el cambio climático, y podría estar relacionado a el empleo de combustibles fósiles. Aún cuando hay otros GEI con mayor fuerza por molécula que contribuyen al cambio climático, la gran cantidad de CO_2 que se genera y el hecho de que permanece por muchos años en la atmósfera, hace que sea el más grande desafío para mitigar el cambio climático [19].

La Figura 2.2 muestra el aumento de las emisiones de CO_2. En la parte superior se muestra el Promedio mundial de CO_2 (línea azul) determinado a partir de las mediciones de la red de muestreo del aire de la cooperativa del Ciclo del Carbono. La línea roja representa la tendencia a largo plazo; en la parte inferior se indica la Tasa media mundial de crecimiento de dióxido de carbono.

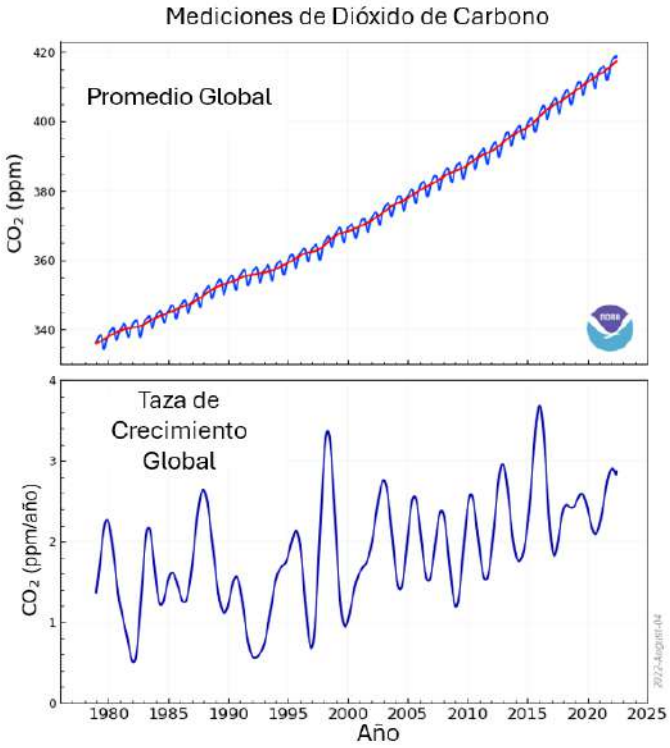


Figura 2.2: Crecimiento de las emisiones de CO_2 [22]

Un pronóstico reciente para el período 2004-2030 sugiere que: (1) la demanda global de energía aumentará en un 53 %, lo que conducirá a un incremento del 55 % en las emisiones globales de CO_2 relacionadas con la energía, (2) los combustibles fósiles seguirán siendo la fuente de energía dominante en todo el mundo, satisfaciendo el 83 % del aumento de la demanda de energía, y (3) las emisiones provenientes de la generación de energía representarán el 44 % de las emisiones globales relacionadas con el consumo de energía para 2030, a medida que aumente la demanda de electricidad [23].

Los principales países emisores de CO_2 son China, Estados Unidos e India, debido a que son países con gran cantidad de industrias que emplean combustibles fósiles. En la Figura 2.3 se observa el comportamiento de emisiones durante los últimos años. De acuerdo a esta gráfica México ocupa el lugar 12° en generación de CO_2 [24]. La conducta mostrada en esta grafica es la razón principal por la cual se hace hincapié en el uso de energías limpias como hidroeléctrica, energía solar, eólica o por medio de biomasa, con el objetivo de disminuir la emisión de GEI y frenar el cambio climático.

La Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC), o por sus siglas en inglés Carbon Capture and Storage (CCS), se considera la opción más práctica para reducir la presencia de los gases de efecto invernadero. Varias empresas energéticas de todo el mundo están desarrollando y probando métodos de CCS.

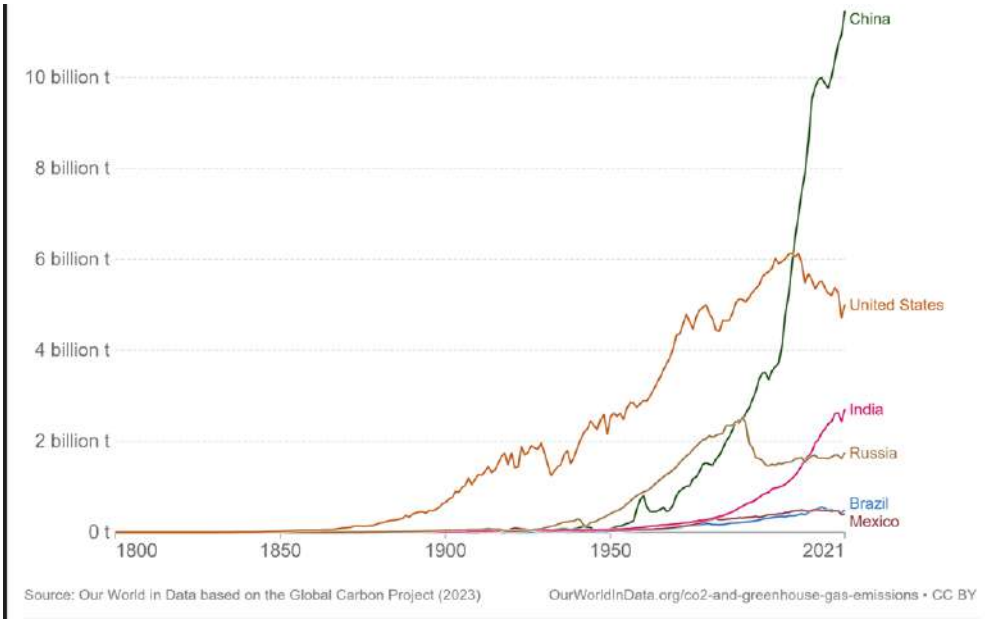


Figura 2.3: Emisiones anuales de CO_2 generados por quema de combustibles fósiles e industria [24]

Por ejemplo, la captura de CO_2 industrial y su utilización en la Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR) podría ser comercialmente atractiva, ya que la combinación de mayor producción de petróleo y reducción de las emisiones de carbono, mediante el almacenamiento de CO_2 en campos petroleros puede compensar el costo de la CCS. El CO_2 capturado también se puede utilizar en la producción de combustibles y materiales poliméricos y de construcción, que tienen gran demanda industrial [23]. El CO_2 supercrítico se puede ocupar para descontaminar plásticos, aumentando hasta en 70 % la eficacia del proceso de limpieza de plásticos [25].

Existen diferentes tecnologías para la captura de CO_2: pre-combustión, oxi-combustión y postcombustión. Cada una tiene ventajas y desventajas las cuales se describen en la Tabla 2.1. La captura de CO_2 en el proceso de postcombustión se realiza en corrientes de gases de combustión donde la concentración de CO_2 es menor al 15 %. Mientras que en el proceso de precombustión la absorción se concentra en la etapa antes de que el combustible sea quemado. Finalmente, en el proceso de oxycombustión se busca incrementar la concentración de CO_2 quemando el combustible con oxígeno (95 %) y gas de combustión reciclado. En la Figura 2.4 se detallan las diferentes tecnologías, que se describen en el contexto de plantas termoeléctricas donde se produce energía eléctrica [26]. Sin embargo, estas tecnologías de absorción de CO_2 también pueden aplicarse a cualquier industria que se genere GEI.

La técnica de captura de CO_2 tras la combustión se divide en varias subcategorías principales, como la absorción microbiana (algas), adsorción, membrana y criogenia. Entre estas técnicas, la absorción es

Tabla 2.1: Ventajas y Desventajas de diferentes métodos de captura de CO_2 [26]

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Postcombustión	▪ Aplicable a la mayoría de las centrales de carbón existentes. ▪ Opción de tecnología de modernización.	▪ La corriente de gas es diluida en CO_2. ▪ Presión ambiente. ▪ Se requiere un volumen de circulación significativamente mayor para altos niveles de absorción de CO_2. .
Precombustión	▪ Gas concentrado de CO_2. ▪ Alta presión. ▪ Mas tecnologías disponibles para la separación. ▪ Potencial de reducción de costos.	▪ Aplicable a nuevas plantas. ▪ Costo del equipo. .
Oxicombustión	▪ Muy alta concentración de CO_2. ▪ Opción de tecnología de modernización y repotenciación.	▪ Producción de O_2 criogénico puede tener un costo prohibitivo. ▪ Disminución de la eficiencia del proceso. ▪ Carga auxiliar agregada.

más popular y se emplea ampliamente en las plantas comerciales de captura de CO_2 tras la combustión. [27].

Dado que la categoría de postcombustión se adapta a las instalaciones existentes, solo se modifica

la parte final del proceso, agregando equipos de absorción tal y como se muestra en la Figura 2.5, este es el tipo de proceso más estudiado e implementado en algunas industrias. El proceso de absorción está compuesto por diversos equipos, como torres de absorción, intercambiadores de calor, y bombas.

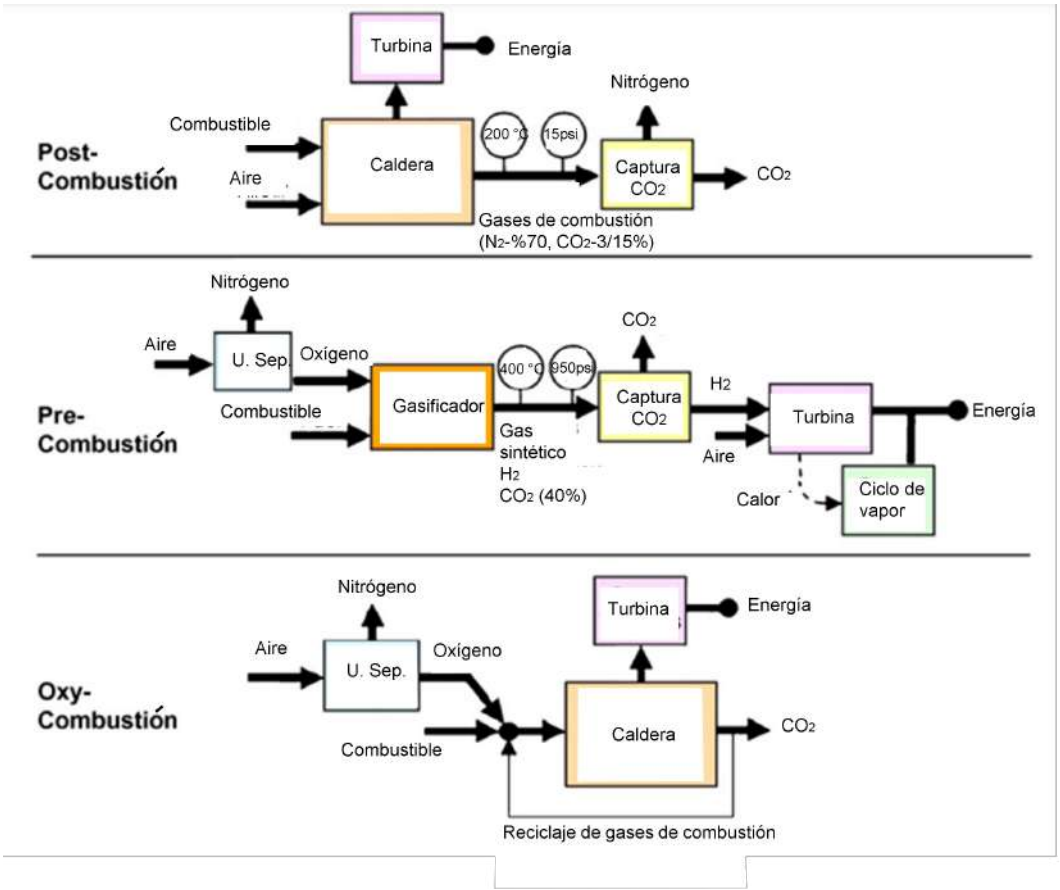


Figura 2.4: Tecnologías para absorción de CO_2 postcombustión, precombustión y oxycombustión [26]

En las plantas termoeléctricas, la práctica común es usar alcanolaminas para la absorción de CO_2 en la etapa denominada postcombustión. En esta etapa se da un tratamiento a los gases generados durante el proceso de producción de energía, para remover la mayor cantidad de ellos y evitar que se viertan en la atmósfera. Sin embargo, tratando de resolver un problema se crea otro: (a) las alcanolaminas son compuestos altamente tóxicos, (b) se requiere una gran cantidad de energía para separar a las alcanolaminas y al CO_2 y (c) el proceso de separación de alcanolaminas y CO_2 es complejo debido a que las alcanolaminas reaccionan con el CO_2 formando compuestos intermedios, estos compuestos intermedios deben posteriormente someterse a reacciones adicionales para recuperar las alcanolaminas y el CO_2.

En la Figura 2.6 se analizan diferentes alternativas para la absorción de CO_2 evaluando reducción de costos y tiempo de comercialización. En esta Figura se muestra que las alcanolaminas son las que

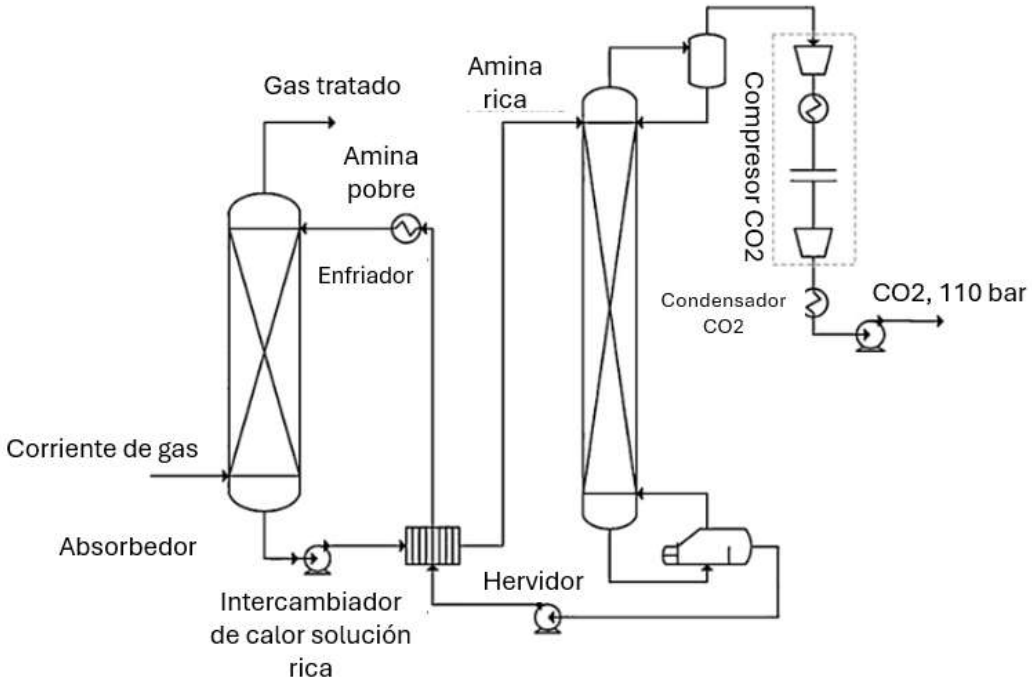


Figura 2.5: Proceso de absorción de CO_2 postcombustión [28]

tienen el menor costo de procesamiento y tiempos de comercialización pequeños. Por otra parte, otras opciones como LIs, pueden ser mas atractivas desde un punto de vista económico pero sus tiempos de comercialización y desarrollo son más grandes. Otras tecnologías de interés que pudieran remplazar, a mediano y largo plazo, a las alcanolaminas son los MOFS, membranas enzimáticas y procesos biológicos [26].

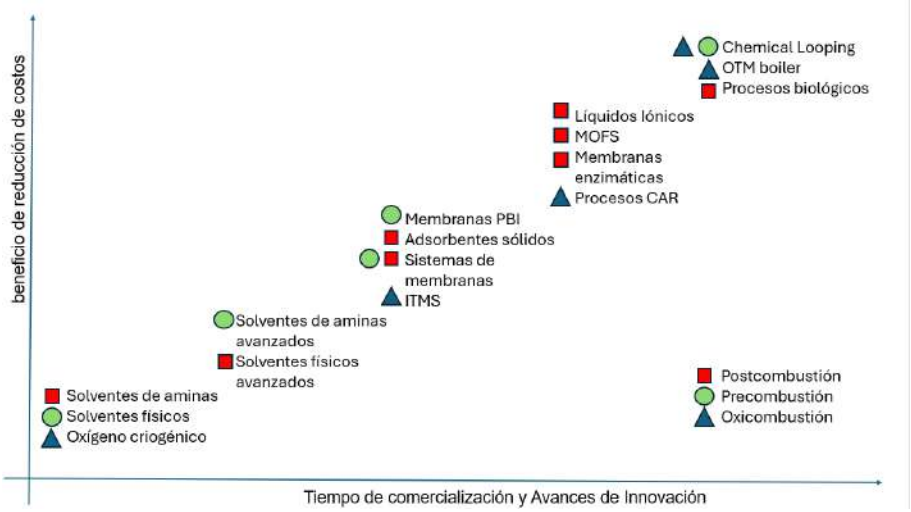


Figura 2.6: Alternativas innovadoras de absorción de CO_2 [26]

Como se mencionó anteriormente las alcanolaminas son el absorbente más utilizado en la industria de procesamiento. Debido a su naturaleza tóxica y alto costo de separación, es necesario reemplazar

este absorbente para emplear un proceso de absorción mas eficiente, sostenible y con mejor rendimiento económico.

2.2. Alcanolaminas

Las alcanolaminas son compuestos que contienen tanto grupos funcionales hidroxilo como amino en una cadena de alquilo. Estos compuestos son usados para absorber el CO_2 de corrientes de procesamiento. Una vez que se ha absorbido el CO_2, este compuesto reacciona con los materiales que componen a la alcanolamina. Se dice, por lo tanto, que el proceso de absorción de CO_2 ocurre mediante un proceso de absorción reactiva. En consecuencia, se debe emplear un paso posterior de procesamiento, llamado regeneración, para revertir las reacciones que ocurrieron en el paso de absorción química para de esta manera recuperar tanto el CO_2 así como a la alcanolamina.

Actualmente las alcanolaminas más usadas a nivel industrial son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y la Metildietanolamina (MDEA). Cuando estos compuestos reaccionan con el CO_2 forman sales de carbonato y bicarbonato. Para una absorción eficiente es necesario tomar en cuenta la reversibilidad de la reacción y algunas variables como el entorno molecular, temperatura, presión y composición del gas. Se ha demostrado que las alcanolaminas tienen una alta tasa de absorción [29]. Sin embargo, el uso de alcanolaminas presenta algunas desventajas tales como alta volatilidad, lo que lleva a la pérdida del solvente y también puede causar daños ambientales. Otra gran desventaja del empleo de alcanolaminas son los altos costos energéticos de regeneración de alcanolaminas, alrededor de 2,5–4,0 GJ/t-CO_2 [30].
Esta alta demanda de energía de regeneración implica que hasta un tercio de la producción total de una central eléctrica puede ser consumido en el proceso de absorción de CO_2.

La alcanolamina primaria, MEA, es el solvente más utilizado. Debido a su alta alcalinidad, reacciona rápidamente con el CO_2, teniendo la constante de reacción más alta para CO_2. Sin embargo, la reacción de absorción favorable significa que la regeneración del CO_2 requiere mucha energía. Las alcanolaminas secundarias tienen tasas de reacción de absorción más bajas y un menor calor de absorción, lo que lleva a una menor demanda de energía para la regeneración de alcanolaminas.

La selección del solvente de alcanolamina se basa en la necesidad de equilibrar los costos operativos derivados de la energía de regeneración con los costos de capital asociados al aumento del tamaño del equipo si las tasas de reacción son bajas, esto se debe a que se requiere mayor tiempo de contacto para que pueda reaccionar el CO_2 con la alcanolamina [31].

2.3. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son considerados materiales potenciales para la absorción de CO_2. Consisten en una mezcla de un catión y un anión. Dada la extensa combinación de mezclas que se pueden generar, cada LI puede presentar propiedades únicas. En general los LIs tienen presión de vapor despreciable, es decir permanecen en fase líquida a altas temperaturas, presentan bajo punto de fusión y alta estabilidad química y térmica [32]. El primer LI que fue reportado con una alta solubilidad de CO_2 fue [BMIM][BF_6] (Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio) en el año de 1999 [33]. A partir de esa fecha aparecieron diversos trabajos que abordan aspectos tales como qué es lo que hace a un LI un buen absorbente. Un LI mejora su capacidad de absorcion al contener átomos de fluor o nitrógeno en el anión, un catión con una cadena larga de carbonos [34].

Dado que en este trabajo se busca determinar la composición óptima de una mezcla binaria de LIs para absorber CO_2, se debe seleccionar, sobre alguna base confiable, a estos dos LIs. Para la selección de los LIs se realizó una búsqueda exhaustiva con el objetivo de identificar cuales son los más favorables para la absorción de CO_2. En la Tabla 2.2 se muestran los LIs que se analizaron para la selección de la mezcla binaria de LIs. Los LIs seleccionados se destacan con un *. A continuación se describe brevemente este proceso de selección a priori de los dos LIs que se usaron en el presente trabajo.

Tabla 2.2: LIs analizados para la selección de los componentes de la mezcla binaria

LI o mezcla LIs	Solubilidad CO_2	Cte. Henry CO_2 (MPa)	Fuente
[BMIM][BF_6]	0.013-0.017		Blanchard y col. [33]
[BMIM][PF_6]		8-10	Lim y col. [35]
[EMIM][$B(CN)_4$]	0.135		Barbarao y col. [14]
[EMIM][SCN]*		16.2-90.9	Liu y col. [36]
[EMPyr][bFAP]		1.74	Jia y col. [13]
[MIM][TF_2N]* / [MIM][$MeSO_4$]	0.3660		Silva y col. [3]

Liu y col. [36] describieron datos experimentales de solubilidad y constantes de Henry para 19 LIs. De este trabajo se seleccionó al compuesto denominado [EMIM][SCN] (Tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio), que presentó el mayor valor de la constante de Henry (16.2-90.9 MPa) como el primer componente de la mezcla de LIs. Para seleccionar el segundo LI se emplearon los resultados reportados por Silva y col. [3], quienes realizaron un diseño molecular asistido por computadora utilizando Programación Mixta Entera No Lineal (PMENL). En este trabajo se realizó la comparación de la absorción de CO_2 con diferentes mezclas de LIs. La mezcla que capturó mayor cantidad de CO_2 fue [EMIM][NTF2]. Los trabajos sobre absorción de CO_2 con LIs han mencionado que la cadena del catión resulta importante, es por ello que en vez de un grupo metil, se eligió trabajar con un grupo butil seleccionando al LI

de [BMIM][NTF2] (Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio) como segundo ponente de la mezlca de LIs.

El anión [NTF2] puede reportarse en la literatura tambien como [TF2N] [37].

Klän [38] reporta que los LIs que presentan absorción química, presentan mayor solubilidad de CO_2 que los LIs que solo presentan absorción física. Sin embargo, estos LIs son menos adecuados para aplicaciones a escala industrial debido a su alta viscosidad y principalmente por los altos requisitos de energía para expulsar el CO_2 absorbido para regenerar los LIs. En la absorción química, el CO_2 reacciona químicamente con el medio de LIs. Los LIs adecuados para la absorción química contienen aminas, acetatos, cianatos, grupos hidroxilo e imidazolio [39]. En este trabajo de investigación sólo solo se contempla la absorción física de CO_2 de los LIs.

La razón de que pueda haber absorción física de CO_2 en los LIs se debe a la cohesión iónica. Existe una correlación entre la proporción de espacio desocupado en los LIs y su capacidad para absorber CO_2. La cantidad de espacio desocupado es un buen indicador de la cohesión iónica en los LIs. Ademas, las densidades de interacción catión – anión electrostática débil en los LIs generan más espacio desocupado como resultado de distancias promedio mayores entre iones. Esta cohesión iónica débil facilita el desplazamiento de iones para permitir la ampliación del espacio vacío para dar cabida al CO_2 [38].

Lo anterior significa que a mayor cohesión iónica, menor es el espacio libre y hay menos cabidad para el CO_2. Para que ocurra mayor absorción de CO_2 se necesita más espacio libre entre los LIs, es decir que exista una cohesión iónica débil. En la Figura 2.7 se observa que cuando existe una fuerza de cohesión iónica débil puede existir mayor número de moleculas de CO_2 que se logran absorber a los espacios entre los LIs. Lo contrario pasa con una fuerza de cohesion iónica mayor: existe menor absorción de CO_2 ya que no hay espacio para la molécula [38].

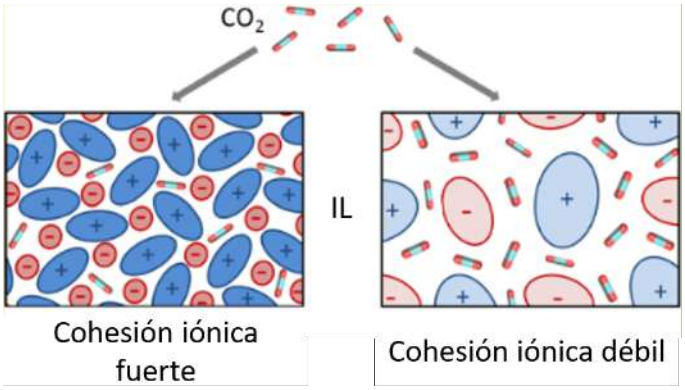


Figura 2.7: Cohesión iónico fuerte-débil de LI [38]

La fuerza de cohesión iónica está determinada por la densidad iónica, que a su vez viene dada por la tamaños de iones. La cohesión iónica se ve influenciada también, en menor medida, por interacciones electrostáticas [38].

En la Tabla 2.3, Tabla 2.4 y Tabla 2.5 se presentan las propiedades físico-químicas de los LIs que se analizaron en este trabajo de investigación y de la molécula de CO_2.

Tabla 2.3: Propiedades físico-químicas del [BMIM][NTF2]

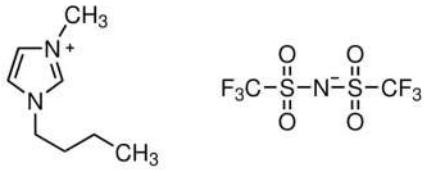
	Fórmula	$C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$
	Peso Molecular (g/mol)	419.36
	No. CAS	17489-8-3
	Densidad (g/cm^3)	1.44 a 20°C
	Punto de ebullición	No determinado
	Punto de Fusión	-4°C
	Viscosidad dinámica	63.8 mPa s a 20°C

Tabla 2.4: Propiedades físico-químicas del [EMIM][SCN]

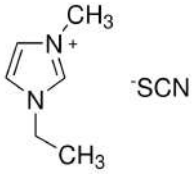
	Fórmula	$C_7H_{11}N_3S$
	Peso Molecular (g/mol)	169.25
	No. CAS	331717-63-6
	Densidad (g/cm^3)	1.114 a 20°C
	Punto de ebullición	No determinado
	Punto de Fusión	-6°C
	Viscosidad dinámica	24.7 mPa s a 20°C

Tabla 2.5: Propiedades físico-químicas del CO_2

O=C=O	Fórmula	CO_2
	Peso Molecular (g/mol)	44
	No. CAS	124-38-9
	Densidad (g/cm^3)	0.82 a 20°C
	Punto de ebullición	194.65 K
	Punto de Fusión	-78.5°C
	Viscosidad dinámica	Inaplicable

2.4. Líquidos iónicos vs alcanolaminas

La absorción de CO_2 con alcanolaminas es muy eficiente, alcanzando aproximadamente un 95 %. No obstante, este proceso tiene diversas desventajas, entre ellas su alta volatilidad, toxicidad y el alto costo energético asociado a la regeneración de las alcanolaminas.

En contraste, la absorción de CO_2 utilizando LIs se considera energéticamente más eficiente. Se ha demostrado que la combinación de LIs con alcanolaminas para la absorción de CO_2 puede reducir las pérdidas de energía en casi un 16 %. Sin embargo, es necesario continuar investigando el uso de mezclas de LIs para mejorar su capacidad de absorción de CO_2 [40].

Un estudio reciente de Hong [41] respalda esta tendencia al comparar la demanda energética de dos LIs con la de la monoetanolamina (MEA), un solvente ampliamente utilizado. Los resultados mostraron que los LIs requerían solo 2,63 y 2,70 GJ/t-CO_2, mientras que la MEA demandaba 3,58 GJ/t-CO_2. Esta menor demanda energética posiciona a los LIs como una alternativa prometedora para lograr procesos de absorción de CO_2 más eficientes y sostenibles.

Además de la eficiencia energética, los LIs presentan otros beneficios frente a las alcanolaminas en el proceso de absorción de CO_2 [27]. Por ejemplo, se requiere menos energía para la regeneración de LIs diluidos debido a sus mecanismos de absorción física. Asimismo, la probabilidad de reacciones con impurezas es baja, al igual que el riesgo de corrosión del equipo, gracias a la alta estabilidad térmica y química de los LIs (superior a 300°C). Otro beneficio importante es que, debido a la baja presión de vapor de los LIs, no se producen pérdidas en la corriente de gas durante la regeneración.

El costo de los LIs a nivel de laboratorio es de alrededor de $1000 CAD/kg, lo que los hace considerablemente más caros (entre 100 y 1000 veces) en comparación con los solventes de alcanolaminas. Se estima que, al producirlos a gran escala, este precio podría reducirse a un rango de $40 CAD/kg a $100 CAD/kg. No obstante, los LIs seguirían siendo entre 10 y 20 veces más costosos que los alcanolaminas, debido a la complejidad y al elevado costo de los procesos de síntesis y purificación [27].

2.5. Agenda 2030

De esta manera, la absorción de CO_2 con LIs se alinea estrechamente con varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, específicamente el ODS 7 (Energía asequible y no contaminante), ODS 9 (Industria, innovación e infraestructura), y ODS 12 (Producción y consumo responsables).

En relación con el Objetivo 7: Energía asequible y no contaminante, la absorción de CO_2 mediante LIs facilita la transición hacia fuentes de energía más limpias, al contribuir a la reducción de emisiones de CO_2 en los procesos energéticos. Esta tecnología mejora la sostenibilidad en la generación de energía, apoyando la descarbonización de las industrias.

Por otro lado, el Objetivo 9: Industria, innovación e infraestructura, se ve respaldado por la innovación que supone la introducción de nuevos métodos de absorción de CO_2, lo que impulsa una industrialización más limpia y sostenible, promoviendo la resiliencia y competitividad a largo plazo.

Finalmente, el Objetivo 12: Producción y consumo responsables, es apoyado por la implementación de esta tecnología, que fomenta prácticas industriales responsables al reducir la huella de carbono en los procesos productivos. Absorber y reutilizar el CO_2 promueve modelos de economía circular [42].

2.6. Simulación de Dinámica Molecular

En Ingeniería Química existe una disciplina llamada Ingeniería de Sistemas de Procesos, en inglés Process System Engineering (PSE). Esta disciplina abarca diferentes áreas, tales como diseño, control, optimización, síntesis y simulación de procesos. PSE se centra en la aplicación de principios cientificos y matemáticos para la resolución de problemas, en donde se busca hacer que los procesos sean eficientes, sostenibles y económicamente rentables. En la Figura 2.8 se muestran las escalas que componen al PSE [43].

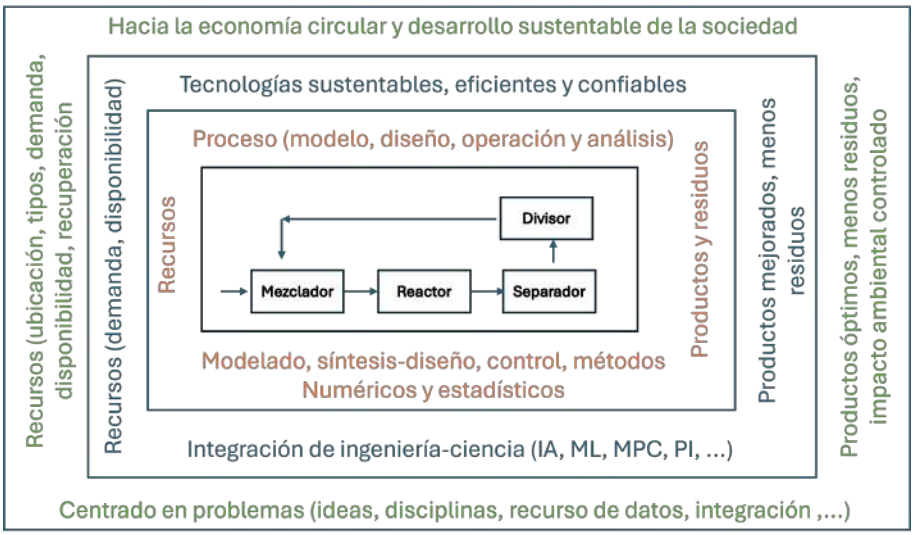


Figura 2.8: Multiescala de PSE. [43]

El enfoque multiescala es esencial para el diseño de materiales con propiedades específicas. En la industria de materiales, comprender cómo la estructura y composición a nivel nano y micro influyen en propiedades tales como la resistencia, durabilidad o conductividad de un material es crucial. Este enfoque permite una comprensión más profunda de las interacciones a diferentes escalas espaciales y ayuda a optimizar las propiedades de los materiales para aplicaciones específicas [44]. Sin embargo, este enfoque presenta desafíos significativos. La integración de datos y modelos de diferentes escalas puede ser compleja, y se requieren herramientas computacionales avanzadas y técnicas de simulación para abordar adecuadamente la complejidad de los sistemas materiales en todas sus escalas.

La Figura 2.9 muestra como el modelado y diseño multiescala de materiales abarca una variedad de escalas, desde la macro a la electrónica (Amstrong), e incluso hasta la escala atómica que involucra electrones. La macroescala se refiere a las dimensiones y propiedades observables a simple vista o con equipo especializado. La microescala se refiere a estructuras y fenómenos que no son visibles, pero se pueden observar con técnicas de microscopía. La escala atomística se refiere a nanoestructuras conformadas por moléculas. La escala electrónica es la escala más pequeña donde se estudian los átomos y sus componentes. En esta escala se analizan la formación de enlaces químicos y la estructura electrónica de los materiales.

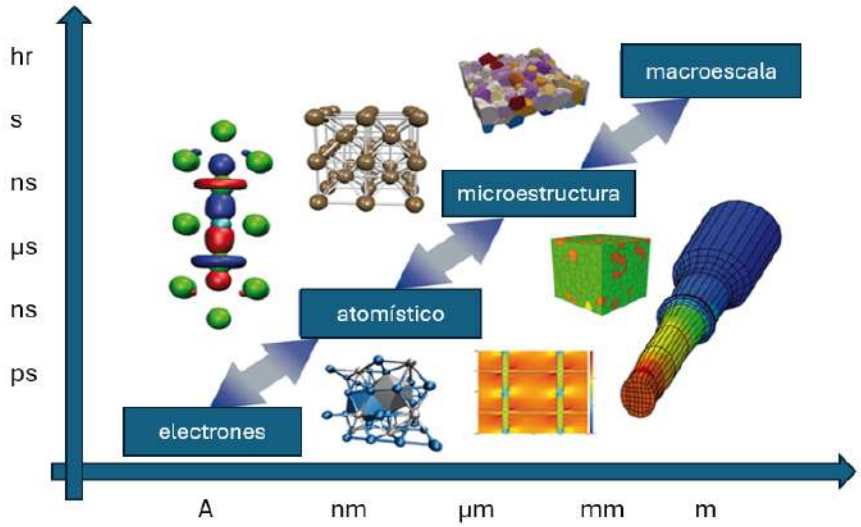


Figura 2.9: Modelos Multiescala. [45]

En este trabajo de investigación se analizó la capacidad de absorción del CO_2 en una mezcla de LIs por medio de la SDM. Para esto, se estudió el comportamiento de las moléculas tratándolas como partículas y analizando su comportamiento a nivel molecular. Las ramas de la Física que emplean SDM son la mecánica clásica y la termodinámica estadística. La mécanica clásica, por medio de modelos que contienen las funciones potenciales existentes de las moléculas y ecuaciones de Newton, calcula la trayectoria de las moléculas, mientras que las termodinámica estadística analiza los resultados por medio de métodos estadísticos. La SDM se enfoca en determinar las propiedades macroscópicas de un sistema mediante el análisis del comportamiento microscópico de sus partículas constituyentes [46], [47].

Existen diferentes programas de cómputo para realizar simulaciones de dinámica molecular como lo son: GROMACS, LAMMPS, AMBER, CHARMM, NAMD. La elección del software depende de las necesidades específicas del proyecto [48], la familiaridad del usuario y otros factores, como el tipo de sistema a simular y los recursos computacionales disponibles.

- GROMACS (GROningen MAchine for Chemical Simulations) es un popular paquete de software utilizado para realizar simulaciones de dinámica molecular (MD) y modelado molecular en sistemas biomoleculares, como proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y otros compuestos químicos. GROMACS es conocido por su eficiencia computacional y su capacidad para manejar sistemas de gran tamaño en supercomputadoras y clústeres de computadoras. Es una herramienta valiosa para investigadores en biología computacional, química computacional y áreas relacionadas, que buscan comprender los procesos moleculares y la dinámica de sistemas biológicos a nivel atómico y molecular [49].

- LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) puede usarse para mo-

delar átomos o, más genéricamente, como un simulador de partículas paralelas a escala atómica, meso o continua. LAMMPS se ejecuta en procesadores únicos o en paralelo utilizando técnicas de paso de mensajes y una descomposición espacial del dominio de simulación [50].

- AMBER se usa ampliamente en investigaciones biomoleculares y de materiales. Incluye herramientas para simulaciones de dinámica molecular, modelado de fuerza, minimización de energía y análisis de trayectoria [51].
- CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) es otro software popular utilizado para simulaciones de dinámica molecular y modelado molecular. Incluye una variedad de herramientas para modelado de fuerzas, simulaciones de dinámica molecular y análisis de datos [52].
- NAMD fue desarrollado por el Laboratorio Nacional de Argonne, es un software de simulación de dinámica molecular optimizado para sistemas biomoleculares de gran tamaño. Es conocido por su capacidad de escalabilidad en sistemas paralelos de alto rendimiento [53].

Para analizar la conducta a nivel molecular en SDM se requiere de la definición de la función denominada el *Hamiltoniano* (H) del sistema, una de cuyas posibles formas se muestra a continuación:

$$H(q,p) = K(p) + V(q) \tag{2.1}$$

donde, H es el Hamiltoniano, $K(p)$ es la energía cinética como una función de los momentos de cada átomo, y $V(q)$ es la energía potencial en función de las coordenadas, es decir, contiene los detalles de las interacciones inter-atómicas. Usualmente en SDM se desea optimizar la función $H(q,p)$ como una forma de lograr que un material presente cierta conducta deseada.

La aproximación de Openheimer considera que la composición atómica de una molécula, es una colección de masas que interactúan entre sí a través de fuerzas armónicas. Para visualizar y estudiar la dinámica de estos sistemas, es necesario aplicar una fuerza. Esto es posible generando una ecuación de movimiento en forma newtoniana, Ecuación 2.2, [54].

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \tag{2.2}$$

donde, F_i es definida como la fuerza total experimentada por un átomo i en la dirección r, m_i es la masa de los átomos y r_i es la posición de los átomos i. Para conocer la velocidad en un cierto instante de tiempo se emplea el Algoritmo de Verlet [47].

2.6.1. Campos de fuerza

Las fuerzas que actúan sobre los átomos pueden surgir tanto de fuentes internas como externas. Estas fuerzas se describen empleando un campo de fuerza a través de modelos matemáticos que describen las interacciones entre las partículas de un sistema. Estos campos de fuerza se basan en principios físicos y empíricos para calcular las fuerzas entre las partículas, como las fuerzas de enlace, las fuerzas de torsión y las fuerzas de Van der Waals. Los campos de fuerza son una parte crucial de la SDM, ya que determinan la evolución temporal del sistema molecular durante la simulación. Estos campos de fuerza se formulan mediante recopilación de datos experimentales de las estructuras moleculares y energías de enlace. Existe una gran cantidad de datos experimentales que se pueden emplear para la construcción de campos de fuerza, como longitudes de enlace en equilibrio obtenidas de rayos X o difracción de neutrones, constantes de fuerza de espectroscopía vibracional, calorías de sublimación o vaporización, densidades, etc. Sin embargo, en muchos casos los datos experimentales son escasos o poco confiables, por lo que hoy en día los cálculos ab initio constituyen la principal fuente de datos de entrada. [55]. Con los datos recopilados, se desarrollan potenciales de interacción que describen la energía potencial de las iteraciones entre diferentes tipos de átomos. En resumen, existen una gran cantidad de campos de fuerza, y aún se encuentran en desarrollo ya que son específicos para cada tipo de material. En la Tabla 2.6 se muestran algunos de los campos de fuerza que existen, los campos de fuerza marcados con * son específicos para LIs, así como, la manera en la que fueron validados.

Tabla 2.6: Campos de fuerza existentes para Liquidos Iónicos

Campo de fuerza	Validación
Refined IL * [56]	Densidad, energía libre de solvatación
AMBER [57]	Densidad, capacidad calorífica, entalpía molar de vaporización, viscosidad
OPLS-AA [58]	Densidad, volumen molecular, entalpía de vaporización, capacidad calorífica
OPLS-AA CL&P * [59]	Densidad, entalpía de vaporización, tensión superficial
OPLS-AA UAM-IL * [60]	Densidad, coeficiente de difusión, viscosidad, conductividad iónica
OPLS-AA AMBER [61]	Entalpía y densidad

El campo de fuerza seleccionado fue el OPLS-AA CL&P, debido a que es el campo de fuerza mas reportado en la literatura. Este modelo fue construido basado en el modelo de OPLS-AA, modelo

desarrollado originalmente para compuestos orgánicos y residuos que forman parte de moléculas biológicamente relevantes como las bases del ADN o los aminoácidos. La creación del modelo OPLS-AA CL&P, calculado mediante cálculos ab initio y análisis con DFT, implicó una reparametrización de los potenciales, donde en algunos casos, se realizaron ajustes significativos respecto al modelo original. Además, mientras que el modelo base consideraba el imidazol, el modelo OPLS-AA CL&P contempla el imidazolio, dado que gran parte de los LIs están basados en cationes de imidazolio. A diferencia del imidazol, que es neutro, el imidazolio es la forma protonada y cargada positivamente, lo que lo convierte en un catión, característica clave en la estructura de muchos LIs, lo que influye significativamente en sus propiedades fisicoquímicas. Este campo de fuerza fue propuesto por Agilio Padua y col. [62]. Estos autores analizaron ciertos grupos de aniones y cationes los cuales se enlistan a continuación:

Cationes:

- Imidazolio ...1,3-diaquil ...1-alquil ...1,2,3-trialquil ... funcionalizado
- N-Alquilpiridinico
- Amonio ...tri-,tetra-alquil ...N,N-pirrolidonio
- Tetralquilfosforo

Aniones:

- Cloruro, bromuro
- Triflate
- Bis(sulfonil)amida ...bis(trifluorometil) ...bis(fluoro) ...bis(perfluoroaquil)
- Alquilsulfatos
- Alquilsulfonatos
- Fosfato ...hexafluoro ...trifluorotrifluoroalquil
- Nitrato, diciamida

Básicamente el campo de fuerza CL&P consiste en las interacciones entrelazadas y no enlazadas. En la Figura 2.10 se muestran de manera gráfica el tipo de interacciones. Las interacciones entrelazadas están relacionadas con el estiramiento del enlace covalente, la flexión del ángulo de valencia y las torsiones

del ángulo diédro (rotaciones y flexiones internas) mientras que las no enlazadas son interacciones repulsivas, dispersivas y electrostáticas y están representadas por términos de Lennard-Jones y Coulomb, dentro de una estructura molecular determinada [63].

Es importante validar el campo de fuerza seleccionado con el objetivo de verificar que el campo de fuerza trabaja de manera correcta. La validación del campo de fuerza, se puede hacer comparando alguna propiedad que esté reportada en la literatura con la propiedad obtenida por medio de la SDM. Estos valores deben coincidir o tener un porcentaje mínimo de error. Una vez validado el campo de fuerza, se continua con la SDM para la obtención de variables de intéres [67].

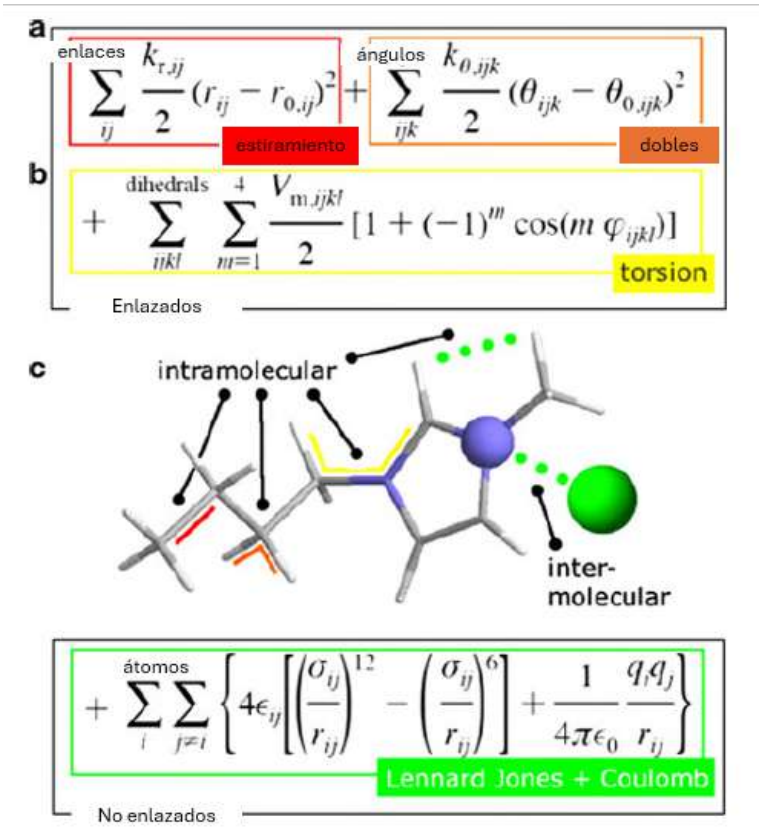


Figura 2.10: Potenciales intermoleculares [63].

Para la molécula de CO_2 se escogió el campo de fuerzas EPM2 (Modelo Físico Elemental 2) [68], es un modelo molecular diseñado específicamente para simular el CO_2. Incorpora potenciales de Lennard-Jones y cargas parciales para representar de manera precisa las interacciones entre las moléculas de CO_2. El modelo EPM2 se ha utilizado ampliamente debido a su razonable concordancia con datos experimentales para varias propiedades termodinámicas, incluyendo el comportamiento de fases y las propiedades de transporte.

2.6.2. Simulación en GROMACS

A continuación se describen los archivos de entrada que requiere GROMACS [69] para correr una simulación.

1. **Archivo de coordenadas iniciales (.zmat):** Contiene las coordenadas tridimensionales de los átomos en el sistema.

2. **Archivo de topología(.gro):** Incluye las coordenadas tridimensionales de los átomos en el sistema y es un formáto específico para GROMACS.

3. **Archivo de parámetros de fuerza(.itp):** Proporciona información detallada sobre la topología de las moléculas, incluyendo los átomos, enlaces, ángulos, dihedros y parámetros de interacción específicos.

4. **Archivo de configuración de la simulación (.mdp):** Especifica los parámetros de la simulación, como el intervalo de tiempo, el tipo de integrador, la temperatura, la presión, y otros ajustes de la dinámica molecular.

5. **Archivo de campo de fuerza (.top):** Define la topología del sistema completo, incluyendo todas las moléculas y sus interacciones.

2.6.3. Packmol

Packmol es un paquete de gran utilidad desarrollado en el Laboratorio de Nanotecnología Computacional y Mecánica Molecular de la Universidad de Purdue. El software es utilizado para generar disposiciones iniciales de sistemas moleculares, especialmente para sistemas que contienen un gran número de moléculas. Es particularmente útil en la preparación de las SDM y en la construcción de modelos para sistemas de materiales compuestos, como proteínas, lípidos, polímeros, etc. El software necesita de formatos .zmat de las moléculas que se van a simular para generar archivos de entrada para la simulación con los campos de fuerza de moléculas, además se requiere generar un archivo de entrada para el software donde se va a realizar la simulación [67]. El paquete Packmol cuenta con algunos ejemplos de LIs y otras moléculas en formato .zmat. Por último, cuenta con un archivo donde se encuentran los parámetros sigma y épsilon, parámetros para calcular el potencial intermolecular, para diferentes combinaciones de átomos [70].

2.6.4. Ensambles

En SDM, los ensambles se refieren a diferentes condiciones termodinámicas bajo las cuales se lleva a cabo la simulación. La selección del ensamble se realiza en función de la variable que se desee calcular. Los ensambles más utilizados se muestran en la Tabla 2.7

Tabla 2.7: Tipos de ensamble [72]

Ensamble	Microcanónico (NVE)	Canónico (NVT)	Gibbs o isotérmico Isobárico (NPT)	Gran canónico (μVT)	Entalpía o Isoentálpico-isobárico (NPH)
Variables cte.	No. de partículas Volumen Energía Total	No. de partículas Volumen Temperatura	No. de partículas Presión Temperatura	Potencial Químico Volumen Temperatura	No. de partículas Presión Entalpía
Simula:	Sistema aislado que no puede intercambiar calor con los alrededores.	Sistema no aislado. Puede haber transferencia de calor con los alrededores.	Sistema que puede intercambiar calor, se puede ajustar el volumen para que la presión sea constante.	Sistema abierto y puede intercambiar calor y partículas.	Sistema aislado. No puede haber transferencia de calor con los alrededores.
Barostato o Termostato	No se utiliza termostato ni barostato.	Termostatos como Berendsen, Nosé-Hoover, Andersen o Langevin; sin barostato.	Termostatos como Berendsen o Nosé-Hoover; barostatos como Berendsen o Parrinello-Rahman.	Termostato Nosé-Hoover; barostato de Langevin.	Termostato Nosé-Hoover; barostato Parrinello-Rahman.

En SDM, es necesario definir los termostatos y barostatos. Estos son acoplamientos utilizados para calcular variables en función del ensamble seleccionado [71]. A continuación, se describen de manera general los principales termostatos y barostatos.

1. **Berendsen.** Acoplamiento de temperatura con un termostato Berendsen a un baño con temperatura, con constante de tiempo. Se pueden acoplar varios grupos por separado, estos se especifican en el campo separados por espacios.

2. **Nosé-Hoover.** Acoplamiento de temperatura utilizando un conjunto extendido Nose-Hoover. La temperatura de referencia y los grupos de acoplamiento se seleccionan como se indicó anteriormente, pero en este caso la constante de tiempo controla el período de las fluctuaciones de temperatura

en el equilibrio, que es ligeramente diferente del tiempo de relajación. Para simulaciones NVT, la cantidad de energía conservada se escribe en un archivo de energía y de registro.

3. **Andersen.** Acoplamiento de temperatura aleatorizando una fracción de las partículas en cada paso de tiempo. La temperatura de referencia y los grupos de acoplamiento se seleccionan como se indicó anteriormente. La constante de tiempo es el tiempo promedio entre la aleatorización de cada molécula. Inhibe un poco la dinámica de partículas, pero tiene pocos o ningún problema de ergodicidad. Actualmente solo se implementa con velocidad Verlet y no se implementa con restricciones.

4. **Parrinello-Rahman.** Acoplamiento de presión de conjunto extendido donde los vectores de caja están sujetos a una ecuación de movimiento. A esto está acoplada la ecuación de movimiento de los átomos. No se produce ningún escalado instantáneo. En cuanto al acoplamiento de temperatura Nose-Hoover, la constante de tiempo es el período de fluctuaciones de presión en el equilibrio. Este es probablemente un mejor método cuando desea aplicar un escalamiento de presión durante la recopilación de datos, pero se debe tener en cuenta que pueden aparecer oscilaciones muy grandes si se inicia con una presión diferente. Para simulaciones en las que la fluctuación exacta del conjunto NPT es importante, o si el tiempo de acoplamiento de presión es muy corto, puede no ser apropiado, ya que la presión del paso de tiempo anterior se utiliza en algunos pasos de la implementación de GROMACS para la presión del paso de tiempo actual.

2.6.5. Minimización, equilibrio y producción

Para llevar a cabo SDM se crea una caja de simulación, en donde se define el número de moléculas deseadas, en el Capítulo 3 se describe como se define la caja de simulación y como se ejecutan los distintos pasos para la SDM, además se incluyen los códigos de simulación. Una vez configurada la caja de simulación con las moléculas, se deben seguir los siguientes pasos [71]:

1. La etapa de minimización es el proceso de encontrar la configuración más estable de un sistema molecular, generalmente mediante la optimización de la energía potencial. Antes de comenzar una SDM, es común minimizar la estructura inicial del sistema para eliminar tensiones o distorsiones en la configuración. Esto ayuda a iniciar la simulación desde un estado más equilibrado y realista. El tiempo de simulación para esta etapa, generalmente es de 2 nanosegundos (ns).

2. La etapa de equilibrio se realiza con el ensamble NPT con el fin de permitir que el sistema alcance una distribución de velocidades y posiciones consistentes con la temperatura y la presión deseadas.

Esto implica permitir que el sistema evolucione durante un período de tiempo suficientemente largo para que las propiedades macroscópicas y microscópicas del sistema se estabilicen. El tiempo de simulación depende de la naturaleza de las moléculas que se están simulando, se pasa a la siguiente etapa hasta que la variable de densidad ya no fluctué y así poder realizar la validación del campo de fuerza seleccionado. El tiempo de simulación en esta etapa normalmente es de 1 ns.

3. La etapa de producción implica propagar las ecuaciones de movimiento del sistema a lo largo del tiempo para simular la evolución temporal de las posiciones y velocidades de las partículas en el sistema. Esta fase es crucial para obtener información sobre las propiedades dinámicas del sistema. La elección del ensamble dependerá de las propiedades que se quieren calcular. El tiempo de simulación para esta etapa normalmente es grande y varia entre 300 y 1000 ns.

2.6.6. Perfil de Densidades

El perfil de densidades se refiere a la distribución de una sustancia a lo largo de una interfase, gas-líquido, líquido-líquido, vapor-líquido, entre otros. En este trabajo, el perfil de densidades permite visualizar como la densidad del CO_2 cambia desde el gas hacía el líquido, en otras palabras, observar como se absorbe el CO_2 en la mezcla de LIs. Este análisis es crucial para entender las propiedades interfaciales y el comportamiento de estos líquidos en diversas aplicaciones [73].

Una variable de interés para la absorción de CO_2 con LIs es el coeficiente de partición (Cpa). Este coeficiente se puede obtener por medio del perfil de densidades con la Ecuación 2.3:

$$\text{Cpa} = \frac{[\text{Concentración de la sustancia } a \text{ en la fase 1}]}{[\text{Concentración de la sustancia } a \text{ en la fase 2}]} \tag{2.3}$$

Los coeficientes de partición son relaciones que describen la distribución de una sustancia entre dos fases inmiscibles, típicamente una fase hidrófoba y una fase hidrofílica. Son importantes en diversos campos, entre ellos la química, la farmacología y las ciencias ambientales. Los siguientes son algunos puntos clave sobre los coeficientes de partición [74]:

- Los coeficientes de partición se definen como la relación entre la concentración de una sustancia en una fase y su concentración en otra fase en equilibrio. En el contexto del desarrollo de fármacos, los coeficientes de partición se utilizan para evaluar la capacidad de un fármaco para atravesar las membranas celulares y distribuirse dentro del cuerpo.

- El valor de un coeficiente de partición indica la afinidad relativa de una sustancia para las dos fases. Un coeficiente de partición más alto sugiere una mayor afinidad por la fase hidrofóbica. Generalmente mayor de 1 indica que existe una buena afinidad.
- Los coeficientes de partición pueden verse influenciados por factores como la temperatura, la presión y la naturaleza química de la sustancia.
- Los coeficientes de partición también se utilizan en estudios ambientales para comprender el comportamiento y destino de los contaminantes en diferentes fases, como el agua y el suelo.
- Los coeficientes de partición proporcionan información valiosa sobre la distribución y comportamiento de sustancias en diferentes fases.
- Conocer el coeficiente de repartición es importante para comprender cómo se distribuyen las sustancias en sistemas bifásicos, lo que es fundamental en el diseño y la optimización de sustancias.
- Los coeficientes de partición se pueden determinar experimentalmente, por medio de espectroscopia UV o la cromatografía de gases.

2.7. Optimización Bayesiana

Para tener una mejor apreciación sobre los alcances de la Optimización Bayesiana (OB) es necesario comprender algunos conceptos de Inteligencia Artificial (IA). Dentro de la IA existen subramas tales como Aprendizaje Automático ó Machine Learning (ML) y Aprendizaje Profundo ó Deep Learning (DL) y en la Figura 2.11 se puede apreciar de una manera más clara. Estas herramientas son utilizadas para realizar predicciones y/o trabajos de clasificación.

Para empezar la IA se refiere a la capacidad de las máquinas para simular el comportamiento del ser humano. Dentro del campo de la IA se encuentra el ML el cual se centra en el desarrollo de algoritmos y técnicas que permiten a las computadoras aprender a partir de datos. Esto incluye técnicas como regresión, clasificación clustering, árboles de decisión, etc. Por último, existe una subárea dentro del ML, que se basa en redes neuronales artificiales con múltiples capas interconectadas, y se conoce como DL. Estas redes son capaces de aprender representaciones de datos de forma jerárquica, lo que las hace especialmente adecuadas para tareas complejas como reconocimiento de imágenes, procesamiento de lenguaje natural y juegos [75].

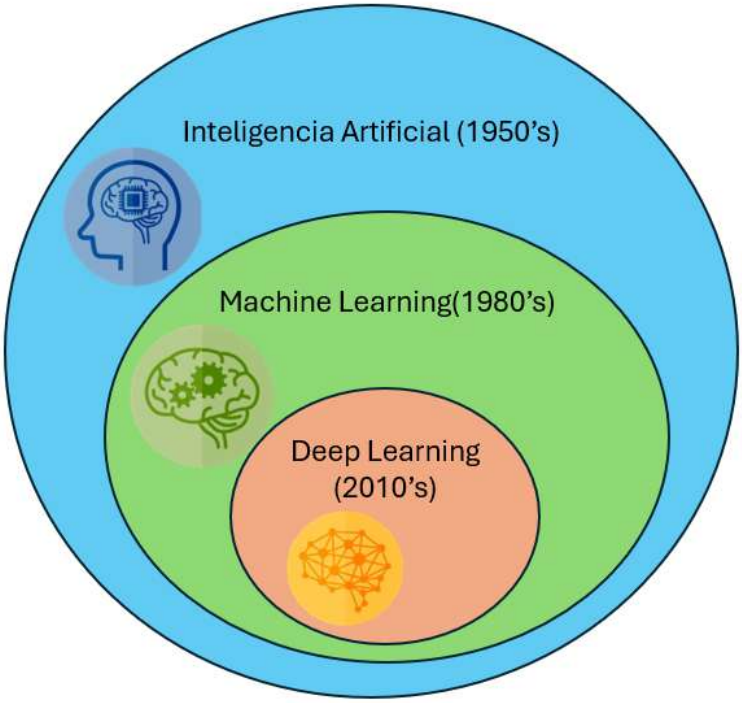


Figura 2.11: Inteligencia Artificial, Machine Learning y Deep Learning

Los problemas de clasificación y regresión son fundamentales en ML. En la regresión, el objetivo es predecir un valor numérico continuo, mientras que en la clasificación, como su nombre lo indica, clasifica objetos, distinguiendo entre ellos. Es decir, se asigna una etiqueta a una instancia de datos entre un conjunto finito de clases predefinidas. De acuerdo a Garnett [76] desde mitades del siglo pasado, la estadística y comunidades de ML han trabajado con OB para optimizar funciones que emplean datos en forma de mediciones.

En OB se emplea un modelo estadístico de una función objetivo, cuyas conductas guían al algoritmo para tomar las decisiones mas beneficiosas. La OB es una metodología que optimiza costosas funciones objetivo mediante el muestreo iterativo de puntos para encontrar el valor óptimo. Este enfoque combina supuestos previos sobre la forma de la función con la evidencia recopilada durante las evaluaciones, utilizando la regresión de un proceso Gaussiano para construir un modelo sustituto, también llamado modelo subrogado, y funciones de adquisición para guiar el proceso de muestreo [77].

La OB se ha vuelto útil y ha encontrado un nicho en problemas de optimización en los cuales [77]:

- La función objetivo es costosa de evaluar.
- Falta de información sobre modelos de procesos basados en ecuaciones de conservación.

- Las mediciones son ruidosas e inciertas.
- No se dispone de derivadas.

El proceso de optimización OB se denomina bayesiano porque utiliza el "teorema de Bayes", Ecuación 2.4, que establece, simplificando un poco, que la probabilidad posterior de un modelo (o teoría, o hipótesis) M dada la evidencia (o datos, u observaciones) E es proporcional a la probabilidad de E dado M multiplicado por la probabilidad previa de M. Dentro de esta simple ecuación está la clave para optimizar la función objetivo. En la OB, el llamado *prior* representa nuestra creencia sobre el espacio de posibles funciones objetivo. En el contexto del teorema de Bayes, el prior es una forma de describir nuestras creencias o conocimientos previos sobre algo antes de ver los datos. [78].

$$P(M|E) \propto P(E|M)P(M) \tag{2.4}$$

La OB proporciona un método para tomar decisiones en condiciones de incertidumbre empleando solo información medida. El objetivo de la OB es encontrar el mínimo o máximo global de una función objetivo $F(x)$ de caja negra, es decir, encontrar $x^* \in X_f$ tal que $F(x^*)$ sea mínimo o máximo según se requiera. Se dice que $F(x)$ es una función de caja negra porque se desconoce su forma funcional explícita. Sin embargo, es posible obtener información sobre la función evaluándola en puntos de su dominio X. El objetivo de OB es minimizar o máximar la $F(x)$ con la menor cantidad posible de evaluaciones de la función de caja negra [79].

La OB consta de dos componentes principales: un modelo estadístico bayesiano de regresión para modelar la función objetivo y una función de adquisición para decidir, de manera óptima, dónde tomar la siguiente muestra. Después de evaluar la función objetivo de acuerdo con un diseño experimental inicial, se usa de forma iterativa para poder formar la función subrogada. En este caso los experimentos se realizaron por medio de la SDM en GROMACS.

2.7.1. Algoritmo de Optimización Bayesiana

A continuación se describe de manera general el algoritmo para la OB sugerido por Basha [80] en la Tabla 2.8. Se requiere de función objetivo $f(x)$, función de adquisición α, parámetro de exploración o kernel k, conjunto de puntos iniciales $D_0 = \{(x_i, y_i)\}$, número de iteraciones n.

En la Figura 2.12 se muestra la manera en la que trabaja la OB. A partir de un punto conocido, utilizando Procesos Gaussianos (PG) y una función de adquisición (FA), la OB sugiere el siguiente

Tabla 2.8: Algoritmo para la Optimización Bayesiana

Algoritmo para la Optimización Bayesiana
1. Se inicia con el conjunto de datos D_0, $D = D_0$. 2. Repetir el siguiente ciclo un cierto número de veces: ▪ Entrenar el Proceso Gaussiano con el conjunto de datos D. ▪ Seleccionar el siguiente punto de muestreo. ▪ $x_{n+1} \leftarrow \text{argmax}\, \mu(x) + k\sigma(x)$ ▪ Evaluar la función objetivo en el punto seleccionado. ▪ $y_{n+1} \leftarrow F(x_{n+1})$ ▪ Actualizar el conjunto de datos: $D \leftarrow D \cup \{(x_{n+1}, y_{n+1})\}$ 3. Devolver el valor óptimo de las variables de decisión x^* como aquel conjunto en D que optimiza $F(x)$.

valor de manera estratégica. Este valor se debe evaluar en GROMACS y permite conocer el resultado de la función objetivo, facilitando así la construcción progresiva de la función subrogada. Este proceso iterativo se repite un cierto número de veces. Después de terminar este proceso, el valor óptimo será simplemente el valor de las variables de decisión que optimize la función objetivo.

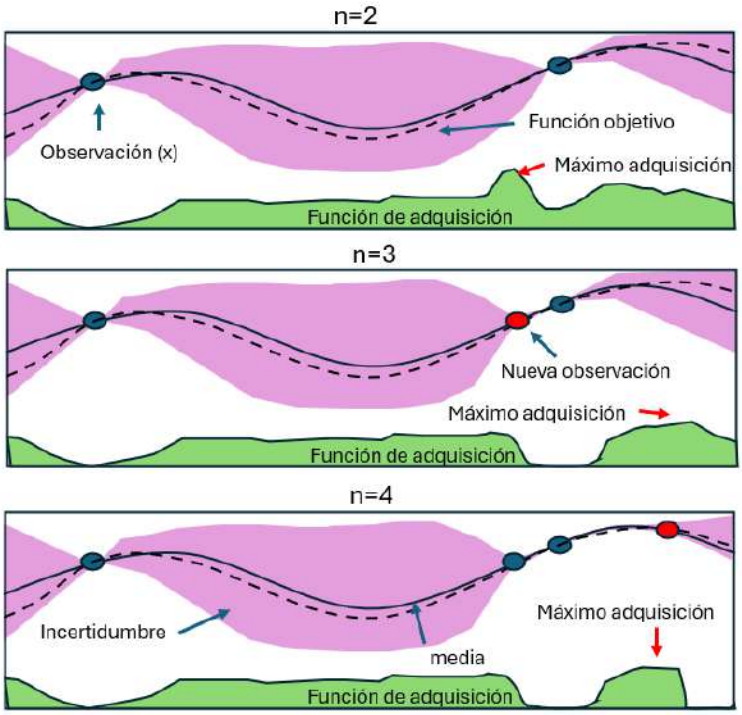


Figura 2.12: Ejemplo de como se construye la función subrogada con la Optimización Bayesiana [81]

La OB es una herramienta de gran utilidad para el diseño de materiales. En el diseño y descubri-

miento de materiales, existe el problema de elegir la estructura química, la composición o las condiciones de procesamiento de un material para cumplir con los criterios de diseño. El enfoque tradicional es una prueba y error en el que se elige un diseño de material que se cree que funcionará bien en función de la intuición, la experiencia pasada o el conocimiento teórico. Aunque la prueba y el error han tenido mucho éxito, las matemáticas y la computación, juntas tienen el potencial de acelerar el ritmo del descubrimiento de materiales, no cambiando la naturaleza iterativa del diseño de materiales, sino mejorando las decisiones que tomamos sobre el diseño de materiales y mejorando la capacidad para aprender de los resultados de experimentos pasados. De esta manera la OB reduce el número de experimentos, costos económicos y tiempo [82].

2.7.2. Procesos Gaussianos

El modelo estadístico más utilizado en la OB son los Procesos Gaussianos (PG), el cual es una poderosa herramienta en el campo de ML para resolver problemas de regresión. Los PG proporcionan una distribución de probabilidad posterior Bayesiana que describe valores potenciales para $F(x)$ en un punto candidato x. Los PG son una distribución de probabilidad sobre funciones aleatorias que se definen como una colección infinita de variables (funciones) donde cualquier subconjunto finito de variables aleatorias tiene una distribución gaussiana multivariable.

En el contexto de la OB, se utiliza un PG para modelar la función objetivo desconocida y proporcionar una distribución posterior sobre los valores de la función dados los datos observados. Así como una distribución gaussiana es una distribución sobre una variable aleatoria, completamente especificada por su media y covarianza, una PG es una distribución sobre funciones, completamente especificada por su función media, m y función de covarianza, k [83]:

$$f(x) \sim \mathcal{GP}(m(x), k(x, x')) \tag{2.5}$$

donde $f(x)$ es la función objetivo que queremos optimizar, x es el vector de entrada (o conjunto de variables de entrada)., $m(x)$ es la función de media, que generalmente se asume cero para simplificar, $k(x, x')$ es la función de covarianza, también conocida como kernel (en la siguiente sección se explica este concepto), que modela la relación entre los puntos x y x' en el espacio de entrada.

Tomando como punto de partida lo expuesto hasta ahora, suponemos que deseamos inferir la nueva distribución de probabilidad tras evaluar la función en un nuevo punto. Para ello, debemos calcular esta

nueva distribución condicionada haciendo uso de la regla de Bayes:

$$P(A|B) = \frac{P(B|A) \cdot P(A)}{P(B)} \tag{2.6}$$

donde $P(A|B)$ es la probabilidad condicional de que el evento A ocurra dado que ha ocurrido el evento B, $P(B|A)$ es la probabilidad condicional de que el evento B ocurra dado que ha ocurrido el evento A, $P(A)$ es la probabilidad a priori del evento A, es decir, nuestra creencia sobre la ocurrencia de A antes de considerar la evidencia B, $P(B)$ es la probabilidad marginal de que ocurra el evento B.

Cabe destacar que los PG son los modelos matemáticos mas reportados en la OB, sin embargo, existen otros modelos que pueden ser usados, como por ejemplo: árboles de decisión, bosques aleatorios, redes bayesianas, entre otros [84].

2.7.3. Kernel

El kernel es otro hiper-párametro de la OB. El kernel toma en cuenta la distancia entre los puntos, que tan juntos o separados deben estar los valores sugeridos por la OB. Es decir, si uno busca estar cerca del máximo global conviene buscar puntos mas cercanos; pero si se empieza a evaluar la función conviene mas usar un kernel donde los puntos están mas alejados y así poder abarcar mas espacio de la función [85]. La Tabla 2.9 muestra las funciones de kernel mas utilizadas, donde l es la longitud de escala del hiper-parámetro, σ_n se refiere al ruido y r es la distancia euclediana entre dos puntos, k_{SE}: Squared Exponential, k_{M32}: Matern 32, k_{M52}: Matern 52, k_{E}: Exponential, k_{E15}: γ-exponential y k_{RQ2}: Rational Quadratic.

Tabla 2.9: Funciones Kernel

Kernel Function	**Expression**
$k_{\text{SE}}(r)$	$\exp\left(-\frac{r^2}{2l^2}\right) + \sigma_n$
$k_{\text{M32}}(r)$	$\left(1+\sqrt{3}\frac{r}{l}\right)\exp\left(-\sqrt{3}\frac{r}{l}\right) + \sigma_n$
$k_{\text{M52}}(r)$	$\left(1+\sqrt{5}\frac{r}{l}+\frac{5r^2}{3l^2}\right)\exp\left(-\sqrt{5}\frac{r}{l}\right) + \sigma_n$
$k_{\text{E}}(r)$	$\exp\left(-\frac{r}{l}\right) + \sigma_n$
$k_{\text{E15}}(r)$	$\exp\left(-\left(\frac{r}{l}\right)^{1,5}\right) + \sigma_n$
$k_{\text{RQ2}}(r)$	$\left(1+\frac{r^2}{4l^2}\right)^{-2} + \sigma_n$

De acuerdo a Snoek [86] el kernel Matern 5/2 es el hiperparámetro que ha dado mejores resultados, tal como se puede ver en la Figura 2.13 donde el kernel Matern 5/2 alcanza con menor número de iteraciones el valor mínimo de una función. Por esta razón se eligió este kernel.

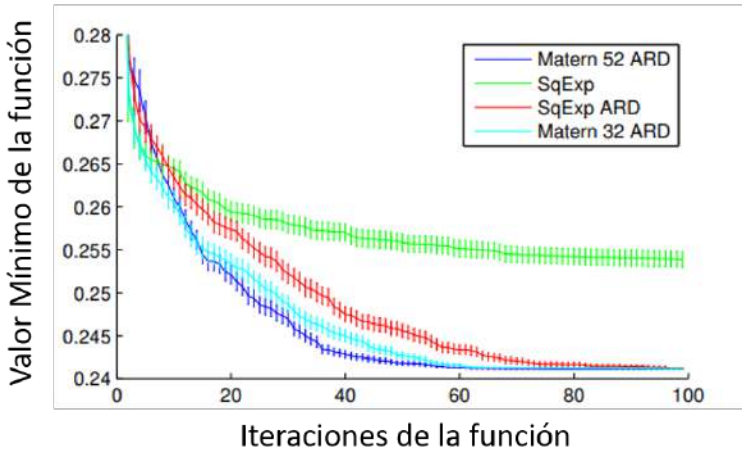


Figura 2.13: Comportamiento de los kernel más utilizados [86]

Se debe calcular una matriz de covarianza utilizando la función de kernel $k(x, x')$, donde x y x' son puntos en el espacio de entrada. La matriz de covarianza para los puntos iniciales $\mathbf{X}_i$ se denota como $K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_i)$, y la matriz de covarianza entre los puntos iniciales y el nuevo conjunto de datos $\mathbf{X}_*$ se denota como $K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_*)$. La matriz de covarianza entre los puntos del nuevo conjunto se denota como $K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_*)$.

En esta fase, se evalúan todos los puntos dentro del rango establecido para $\mathbf{X}_*$. Una vez que se han construido las matrices de kernel, se calcula la media $\mu(x_*)$ y la varianza $\sigma^2(x_*)$ para cada punto x_* [87]. La media y la varianza se calculan usando las Ecuaciones 2.7 y 2.8:

$$\mu(\mathbf{X}_*) = K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_i) \left[K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_i) + \sigma_n^2 I\right]^{-1} \mathbf{y}_i \tag{2.7}$$

$$\sigma^2(\mathbf{X}_*) = K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_*) - K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_i) \left[K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_i) + \sigma_n^2 I\right]^{-1} K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_*) \tag{2.8}$$

donde:

- $\mu(\mathbf{X}_*)$ es la media predicha en el conjunto de datos $\mathbf{X}_*$.
- $\sigma^2(\mathbf{X}_*)$ es la varianza predicha en el conjunto de datos $\mathbf{X}_*$.
- $K(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_i)$ es la matriz de covarianza de los puntos iniciales.
- $K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_i)$ es la matriz de covarianza entre los puntos iniciales y el nuevo conjunto de datos.
- $K(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_*)$ es la matriz de covarianza entre los puntos del nuevo conjunto.
- σ_n^2 es la varianza del ruido.

- I es la matriz identidad.
- $\mathbf{y}_i$ son las observaciones de la función objetivo en los puntos iniciales.

Este proceso es fundamental para construir el modelo gaussiano.

2.7.4. Función de adquisición

La función de adquisición (FA) mide el valor que sería generado por los procesos gaussianos. Existen diferentes funciones de adquisición y se elige dependiendo de los intereses de búsqueda, si se quiere evaluar en todo el espacio de búsqueda (exploración), o si se evalua un punto de interés que podría ser un máximo o un mínimo (explotación) [88].

Los PG utilizan funciones de adquisición (FA) para tomar decisiones en donde evaluar el siguiente punto. Matemáticamente, la función de adquisición asigna un valor a cada punto en el espacio de búsqueda. El siguiente punto a evaluar, se elige maximizando o minimizando la función de adquisición, dependiendo de la tarea de optimización y la función de adquisición en cuestión, es decir: $\text{argmax}_x f(x)$ ó $\text{argmin}_x f(x)$ [88].

La FA toma en cuenta tanto la media $\mu(\mathbf{X}_*)$ como la varianza $\sigma^2(\mathbf{X}_*)$ de la predicción del modelo subrogado, para equilibrar la exploración y la explotación. En términos generales, las zonas con valores extremos de $\mu(x)$ corresponden a áreas que podríamos explotar para obtener muestras de buen rendimiento, mientras que las áreas con altos valores de $\sigma^2(\mathbf{X}_*)$ corresponden con una alta incertidumbre que podríamos considerar para la exploración [88].

Existen diferentes FA como Máxima Probabilidad de Mejora (MPI), Mejora Esperada (EI), Límite de Confianza Superior (UCB), Arrepentimiento Simple (SR) y Búsqueda de Entropía (ES).

- La FA de probabilidad máxima de mejora (en inglés maxium probability improvement MPI) tiene como objetivo seleccionar el punto que tiene la mayor probabilidad de mejorar la mejor solución actual. Al igual que la mejora esperada, la función MPI equilibra la exploración y la explotación teniendo en cuenta tanto la media como la varianza del modelo sustituto. Un punto con una media alta y una varianza baja probablemente sea un buen candidato para la explotación, mientras que un punto con una varianza alta pero una media más baja puede ser más adecuado para la exploración [88].

- La FA de mejora esperada (en inglés expected improvement EI) se basa en determinar el punto en el espacio de búsqueda que tenga la mayor probabilidad de mejorar la mejor solución actual.

Este punto se define como el valor esperado de la mejora sobre la mejor solución actual, donde la mejora se define como la diferencia entre el valor de la función en el punto candidato y el mejor valor actual. En otras palabras, la EI mide cuánto mejor se espera que sea la función objetivo en el punto candidato en comparación con el mejor valor actual, ponderado por la probabilidad de lograr esa mejora. La mejora esperada es básicamente el equilibrio entre exploración y explotación [88].

- La FA de búsqueda de entropía (ES) selecciona puntos de evaluación en función de la ganancia de información prevista sobre el óptimo, en lugar de intentar evaluar cerca del óptimo [89].
- Las FAs límite de confianza inferior y límite de confianza superior (En inglés Lower Confidence Bound LCB y Upper Confidence Bound UCB) equilibran la exploración y la explotación combinando las predicciones de la media y la desviación estándar ponderada del modelo sustituto. LCB se utiliza para problemas de minimización y UCB se aplica para problemas de maximización [88].

Dado que la FA de Mejora Esperada es un equilibrio entre la exploración y explotación y ha dado buenos resultados se eligió esta función. Esta función tiene la forma de la Ecuación 2.9 y se describe como:

$$EI(x^*) = (\mu^* - y_{\text{best}} - \xi)\Phi(z) + \sigma^*\phi(z) \tag{2.9}$$

donde:

- μ^* es la media de la predicción del proceso gaussiano en el punto x^*.
- y_{best} es el mejor valor observado hasta ahora.
- ξ es un parámetro de exploración que ajusta la trade-off entre explotación y exploración. Un valor mayor de ξ favorece la exploración. Se conoce como jitter
- σ^* es la desviación estándar de la predicción del proceso gaussiano en el punto x^*.
- $\Phi(z)$ es la función de distribución acumulativa de la normal estándar (CDF), donde $z = \frac{\mu^* - y_{\text{best}} - \xi}{\sigma^*}$.
- $\phi(z)$ es la función de densidad de probabilidad de la normal estándar (PDF).

Finalmente, se construye la FA y se maximiza o minimiza dependiendo de la función objetivo. El valor resultante será el siguiente punto a evaluar. En este proyecto, se busca maximizar la función objetivo, por lo que se maximiza la FA y el valor sugerido se evaluará en GROMACS.

Las FAs cuentan con un hiper-parámetro llamado jitter o peso. Este es un hiper-parámetro de la FA que determina el equilibrio entre optimización local y búsqueda global. Este parámetro se denomina "Jitter" en EI y "Peso" en LCB. Un valor grande de este hiper-parámetro fomenta una búsqueda global, mientras que un valor menor fomenta la optimización local. Tanto Jitter como Weight deben ser mayores o iguales a 0 [16]. En la Figura 2.14 se observa la importancia de la elección del jitter. Así mismo este termino influye en la construcción de la función subrogada, tal y como se ve Figura 2.15, por lo cual es importante la elección de este valor.

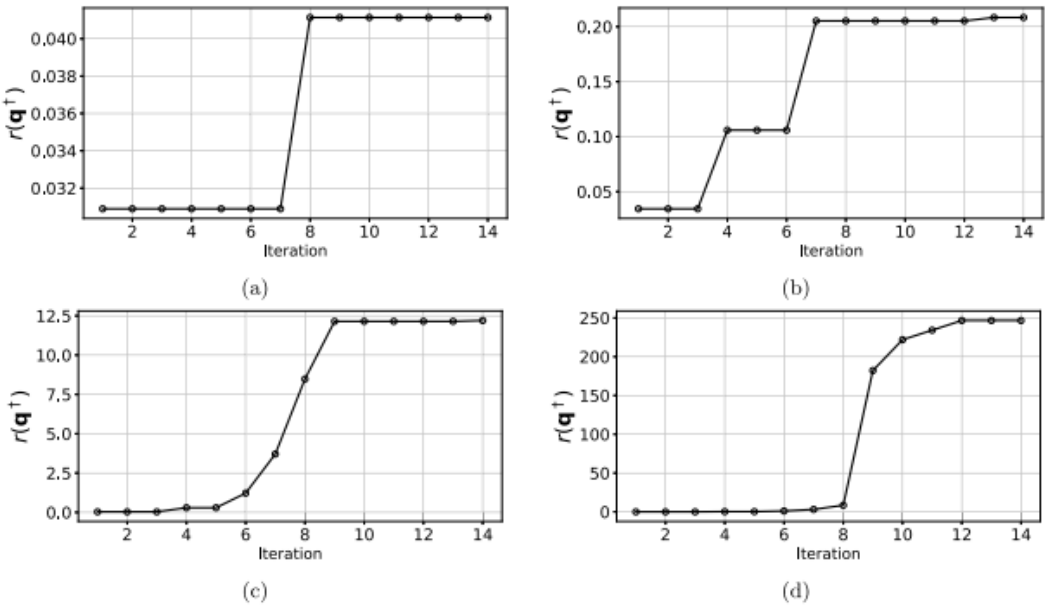


Figura 2.14: Valor del jitter [90] (a)10^{-4}, (b)0.9, (c)0.9999, (d)1.0001

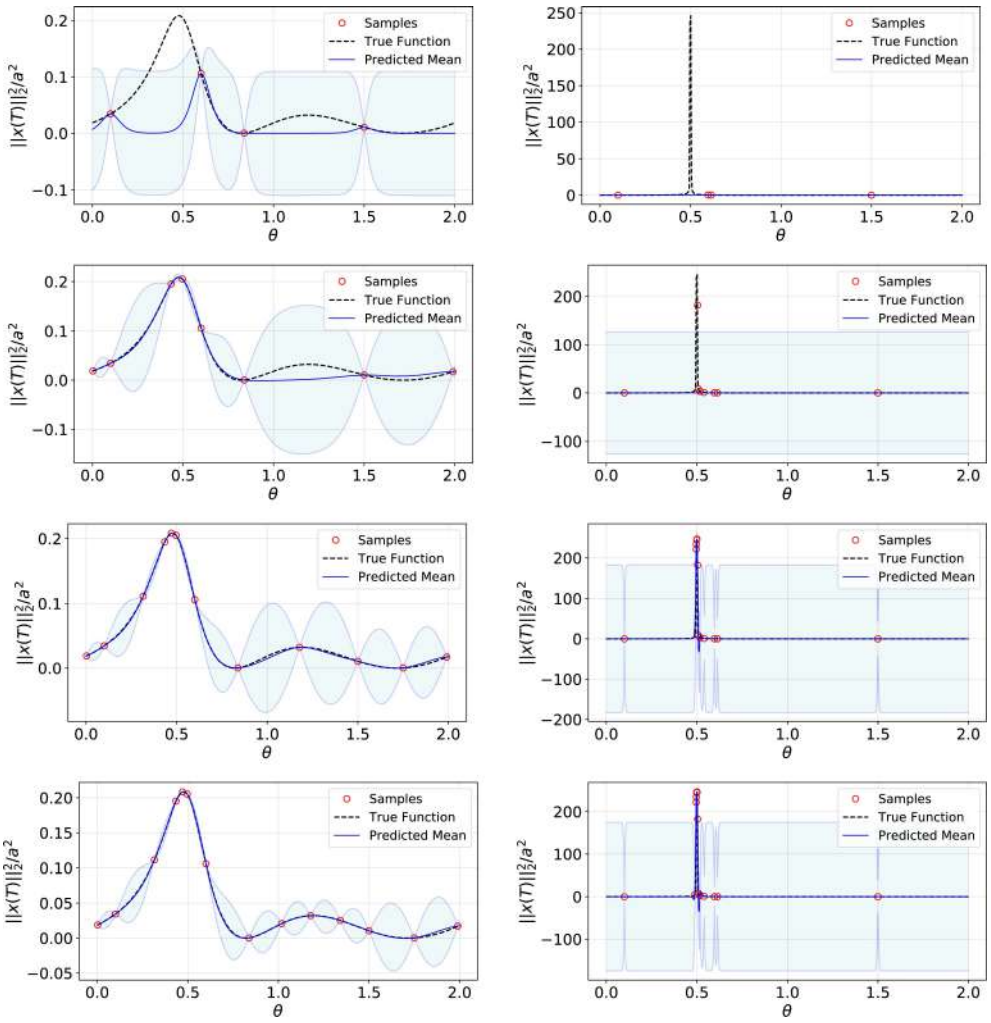


Figura 2.15: La variación del jitter (izquierda) =0.9 y (derecha) =1.0001. [90]

2.7.5. Software: BOXVIA

El software utilizado en este trabajo de investigación para OB es BOXVIA "Bayesian optimization executable and visualizable application" [16].

Sin embargo, la OB también puede implementarse en Matlab o mediante diversas bibliotecas en Python.

Capítulo 3

Metodología

En las siguientes secciones se detallan los elementos clave de este trabajo de investigación. En primer lugar, en la Figura 3.1 se presenta un diagrama de flujo que ilustra de manera clara los principales pasos del enfoque metodológico adoptado.

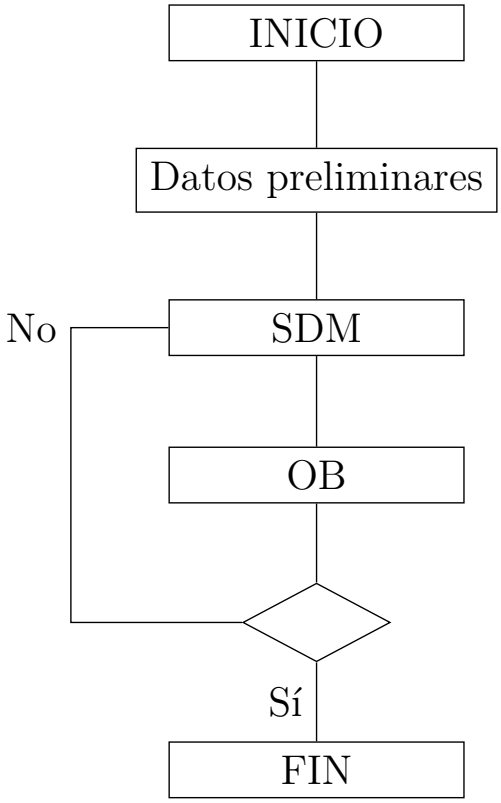


Figura 3.1: Diagrama de flujo del presente trabajo de investigación.

3.1. Datos preliminares

El software utilizado en este trabajo de investigación es GROMACS versión 2023.3. Para realizar la primera evaluación de la conducta molecular en GROMACS se decidió que la mezcla iónica inicial fuera equimolar. Se escogió un sistema de 300 moléculas de LIs y 100 de CO_2, debido a que en algunos trabajos reportados en la literatura, se reporta como la cantidad mínima para obtener resultados confiables [13], [38]. Con menor número de moléculas no se podría determinar propiedades con resultados confiables debido a la poca interacción entre las moléculas.

Posteriormente se realizaron simulaciones en GROMACS variando la composición de la mezcla de LIs, manteniendo el número total de moléculas. Las condiciones de presión y temperatura fueron fijadas en 0.98 bar y 298.15 K, respectivamente. Se eligieron estas condiciones de temperatura y presión ya que se escogió un sistema de absorción en el etapa de postcombustión, donde el gas de combustión se encuentra a condiciones ambientales.

3.2. Simulación de Dinámica Molecular

En la Figura 3.2 se describen los pasos básicos para realizar los cálculos relativos a la SDM.

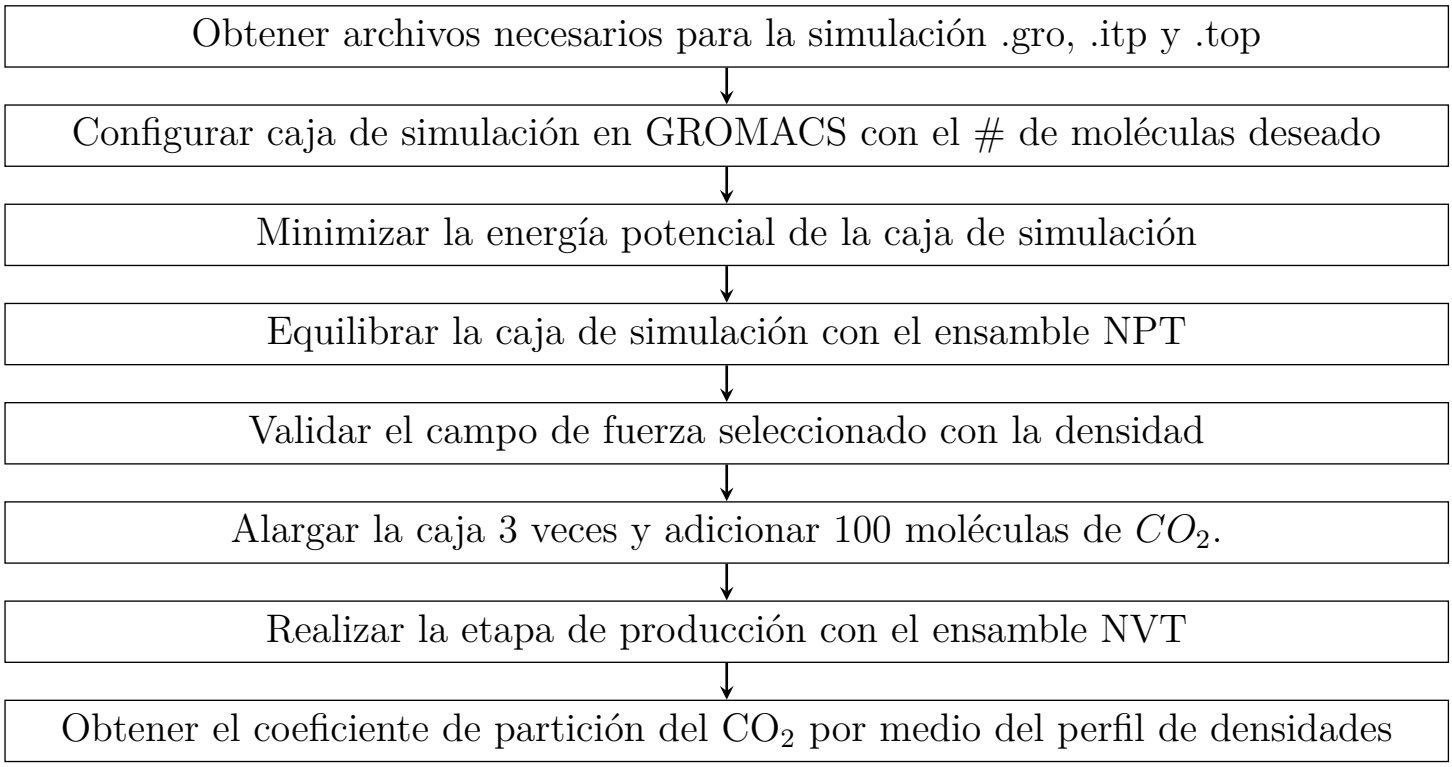


Figura 3.2: Diagrama de flujo de la SDM.

La SDM se llevó a cabo en dos equipos de cómputo. Se realizaron 10 simulaciones en una computadora portátil con un procesador Core i5 de 9.ª generación, con 2 hilos, 4 núcleos, velocidad de 2.4 GHz, memoria de 32 GB y 1 GPU NVIDIA GeForce GTX 1650.

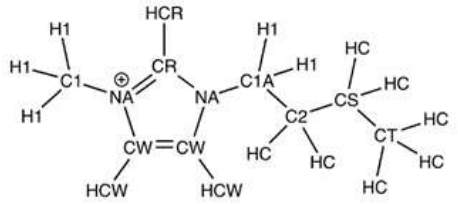
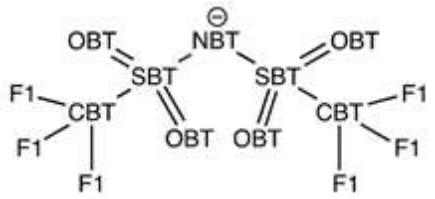
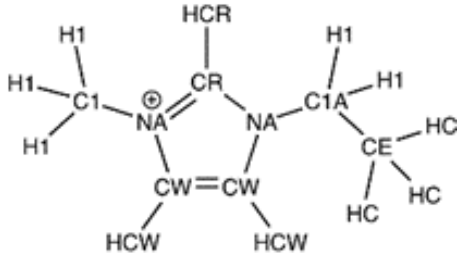
El resto de las simulaciones se realizaron en una estación de trabajo DELL con las siguientes características: procesador Xeon(R) W5-3423, con 24 hilos, 12 núcleos, velocidad de 4.2 GHz, memoria de 128 GB y 1 GPU NVIDIA RTX A2000.

Los tiempos de simulación, para la etapa de minimización fue de 2 ns, para la etapa de equilibrio fue de 1 ns y para la última etapa de producción fue de 900 ns. Se escogieron estos tiempos para minimización y equilibrio, debido a que están reportados en la literatura. Mientras que para la producción se simuló durante ese tiempo ya que después de 900 ns ya no presentaba cambios significativos y se consumía tiempo computacional.

Agilio Padua [62] cuenta con un repositorio de algunos LIs con archivos .zmat (archivo de coordenadas) de aniones y cationes. En este mismo repositorio tambien se encuentra información de descarga y ejecución de herramientas necesarias para crear el campo de fuerza de las moléculas usando archivos .zmat. Estas herramientas son fftool y Packmol. La herramienta fftool con ayuda del software PACKMOL los archivos necesarios para hacer las simulaciones en GROMACS. Los archivos de salida pueden ser para diferentes paquetes de SDM como LAMMPS, OpenMM, etc.

Los LIs que se analizaron en este trabajo de investigación son: [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. Para poder llevar acabo la SDM es necesario tener identificado cada átomo de los aniones y cationes con un ID, como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Aniones y cationes que se analizaron

[BMIM][NTF2]	
	
1-butil-3-metilimidazol-3-io ($C4C1im^+$)	bis(trifluorometilsulfonil)azanida ($TFSI^-$ or $NTF2^-$)
[EMIM][SCN]	
	
1-etil-3-metilimidazol-3-io ($C2C1im^+$)	tiocianato (SCN^-)

Como se mencionó anteriormente para llevar acabo las simulaciones en GROMACS en necesario contar con los archivos .zmat, .gro, .itp, .mdp y .top. Los autores del campo de fuerza seleccionado (OPLS–AA CL&P [63]) cuentan con base de datos de parámetros de campos de fuerza para iones de varios LIs, así como, archivos .zmat de estos. Para el archivo .gro se usó el software libre Openbabel para realizar la conversión de .zmat a .gro. En cuanto a los archivo .itp y .top, se obtuvieron con las herramientas de uso libre fftool y PACKMOL. Los archivos .zmat, .gro, .itp y .top del LI [BMIM][NTF2] se encuentran en el Ápendice A. Los archivos .mdp con los parámetros para la simulación se encuentran a lo largo de este Capítulo.

3.2.1. Simulación de Dinámica Molecular del LI puro [BMIM][NTF2]

Se determino el coeficiente de partición de CO_2 para cada LI puro con el objetivo de compararlos con las diferentes composiciones de la mezcla de LIs que determine la OB. A continuación se detalla este cálculo.

Se configuró el sistema en GROMACS con 300 moléculas de [BMIM][NTF2] en una caja de simulación de 9x9x9 nm, como se puede ver en la Figura 3.3. El tamaño de la caja es justo para las 300 moléculas, posteriormente se ajustará a un tamaño menor para que las moléculas estén más próximas. El código utilizado para GROMACS fue el siguiente:

```
gmx insert-molecules -nmol 300 -ci Bmim.gro -box 6.0 6.0 6.0 -o conf.gro
gmx insert-molecules -f conf.gro -nmol 300 -ci NTF2.gro -box 6.0 6.0 6.0 -o conf.gro
```

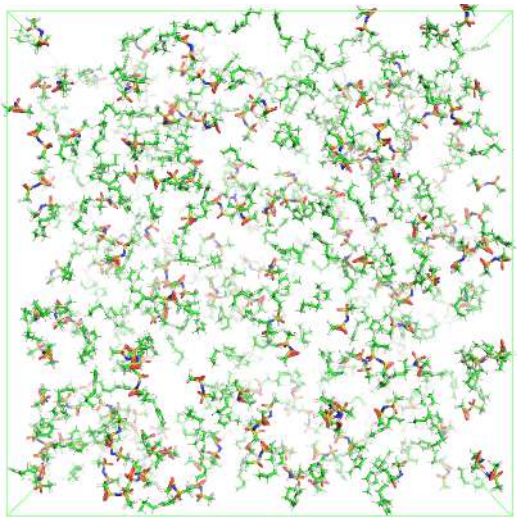


Figura 3.3: Caja de simulación de 300 moléculas de [BMIM][NTF2].

Sin embargo, los enlaces del LI [BMIM][NTF2] no se encontraban dispuestos de manera óptima. Por esta razón, fue necesario reducir las fuerzas no deseadas y alcanzar una configuración de baja energía mediante los siguientes comandos, los cuales preparan y ejecutan una minimización de energía en el sistema previamente configurado. La minimización de la energía potencial se llevo a cabo con el archivo em.mdp durante 2 ns. En la Figura 3.4 se muestra la caja de simulación de [BMIM][NTF2] con la energía minimizada. El código utilizado en GROMACS fue el siguiente:

```
gmx grompp -f em.mdp -c conf.gro -p caja.top -o em.tpr
gmx mdrun -v -deffnm em
```

Este archivo em.mdp es un archivo de parámetros para GROMACS que controla la ejecución de la minimización de energía en un sistema de dinámica molecular. Se utiliza un integrador de gradiente descendente, y el pequeño paso de tiempo de 0.0005 ps asegura que los movimientos sean controlados. La etapa de simulación tiene una duración total de 2 ns, y el uso del esquema Verlet para las interacciones garantiza una simulación eficiente. Además, este archivo calcula las interacciones electrostáticas mediante el método Particle Mesh Ewald (PME), que permite un tratamiento eficiente de las interacciones a largo alcance en sistemas cargados. Se establece un radio de corte de 1.2 nm para las interacciones de Coulomb [64], [65].

```
Archivo em.mdp
; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator               = steep
; Start time and timestep in ps
tinit                    = 0
dt                       = 0.0005
mts                      = no
nsteps                   = 2000000
cutoff-scheme            = Verlet
; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
; Method for doing electrostatics
coulombtype              = PME
rcoulomb-switch          = 0
rcoulomb                 = 1.2
```

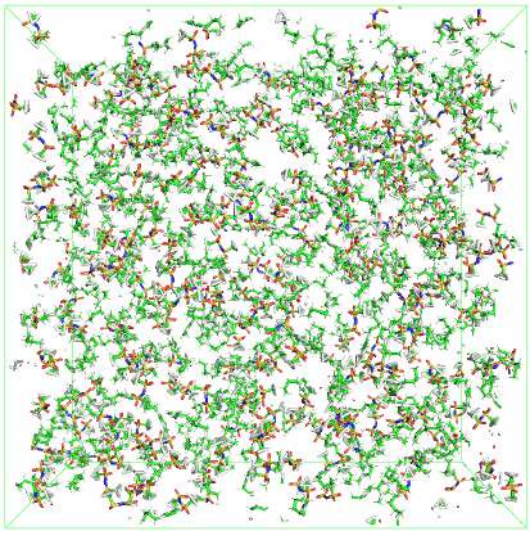


Figura 3.4: Minimización del sistema de simulación [BMIM][NTF2].

Hasta este momento las moléculas se encuentran separadas por lo que fue necesario pasar a la siguiente etapa de equilibrio con el ensamble de NPT durante 1 ns. Este ensamble permite variar el volumen de la caja de simulación manteniendo las variables de presión y temperatura constantes. El código utilizado para GROMACS fue el siguiente:

```
gmx grompp -f npt.mdp -c conf.gro -p caja.top -o npt.tpr
gmx mdrun -v -deffnm npt
```

Este archivo npt.mdp es un archivo de parámetros para GROMACS que controla la ejecución del equilibrio del sistema. Se utiliza un integrador de dinámica molecular con un paso de tiempo de 0.0001 ps asegura un control preciso de los movimiento atómicos. Esta etapa de simulación tiene una duración total de 1 ns. Utiliza un termostato de v-rescale, que mantiene la temperatura del sistema en 298.15 K, ajustando las velocidades de las partículas para asegurar una distribución uniforme de la energía térmica. Además, implementa un acoplamiento de presión isotrópico, que regula la presión en todas las direcciones hacia un valor de referencia de 0.98 bar, lo que permite simular condiciones de presión constante.

```
Archivo npt.mdp
; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator               = md
; Start time and timestep in ps
tinit                    = 0
dt                       = 0.0001
mts                      = no
nsteps                   = 1000000
; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
; Temperature coupling
; NPT
Tcoupl                   = v-rescale
nsttcouple               = -1
nh-chain-length          = 10
; Groups to couple separately
tc-grps                  = System
; Time constant (ps) and reference temperature (K)
tau_t                    = 0.1
ref_t                    = 298.15
; Pressure coupling
Pcoupl                   = c-rescale ;no
Pcoupltype               = isotropic
nstpcouple               = -1
; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
```

```
tau_p                    = 1.0
ref_p                    = 0.98; 0.98
; Scaling of reference coordinates, No, All or COM
refcoord\_scaling         = No
pbc                      = xyz
```

Normalmente se realiza la etapa de equilibrio con las mismas condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, cuando se simularon a 0.98 bar y 298.15 K no hubo cambio alguno en la caja de simulación, por lo que se incrementó el valor de presión a 1000000 bar para forzar a las moléculas a juntarse como se puede ver en la Figura 3.5. Después de esto fue necesario simular la misma etapa de equilibrio pero con las condiciones de 0.98 bar y 298.15 K.

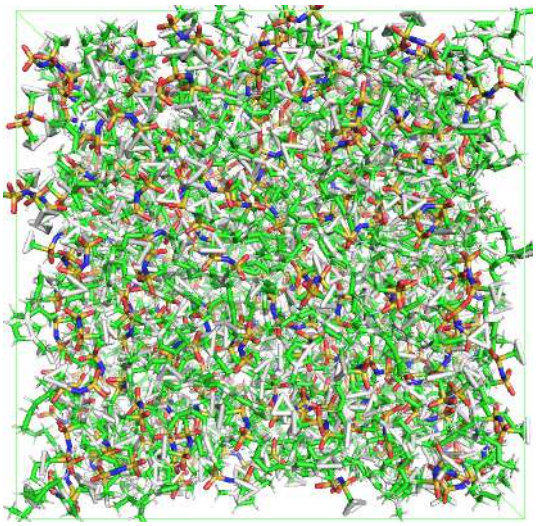


Figura 3.5: Equilibrio no.1 del sistema de simulación [BMIM][NTF2]

En la Figura 3.6 se muestra como la caja de simulación de [BMIM][NTF2] disminuyó hasta un tamaño de 5.25x5.25x5.25 nm, además las moléculas se encuentran más juntas, esto permite una mayor interacción entre ellas proporcionando resultados más confiables. En esta etapa se hizo la validación del campo de fuerza con la densidad. En la Figura 3.7 se muestra un gráfico en donde el LI [BMIM][NTF2] después de 2 ns alcanza una densidad constante de 1440 kg/m^3 a condiciones ambientales. En la Tabla 3.2 se muestra la variación de la densidad con el valor reportado en la literatura.

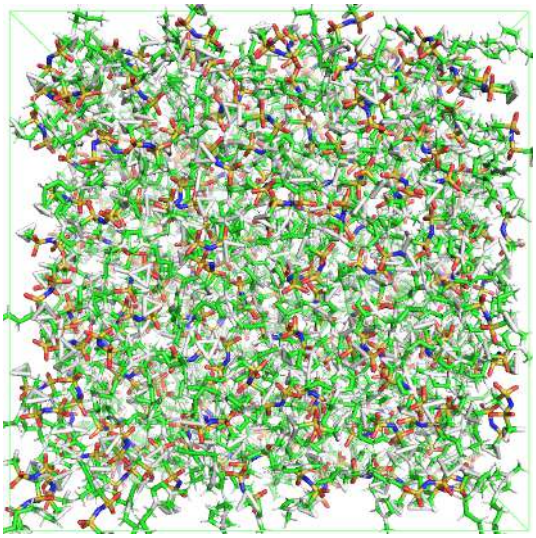


Figura 3.6: Equilibrio no.2 del sistema de simulación [BMIM][NTF2].

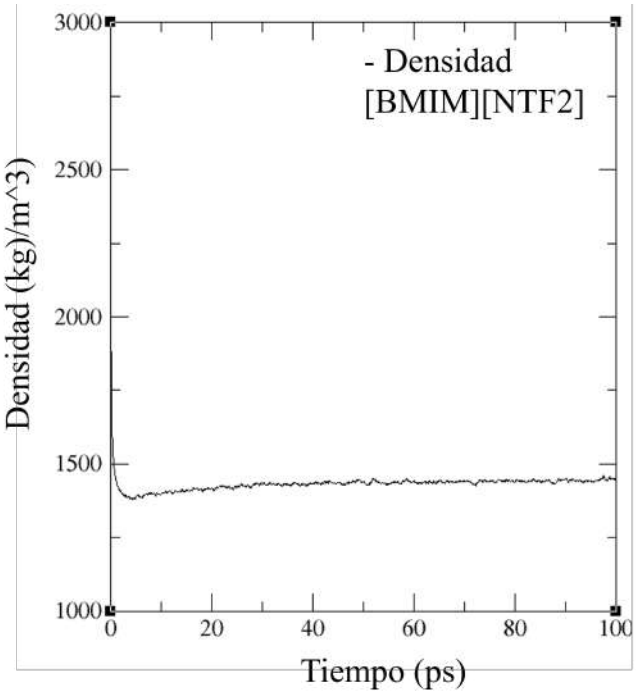


Figura 3.7: Validación del campo de fuerza de [BMIM][NTF2].

Tabla 3.2: Comparación de valores de densidad del [BMIM][NTF2] A 298 K y 0.98 bar.

ρ (kg/m^3) SDM reportado en HDS	ρ (kg/m^3) SDM propia	Error
1440	1440	0 %

Posteriormente se alargó la caja 3 veces en el eje z para insertar 100 moléculas de CO_2 en los laterales de la caja de simulación. Esto se hizo manualmente en el último archivo de conf.gro, cambiando el tamaño en el eje z de 5.25 a 15 nm. Por último se centró el LI en la caja para que hubiera interacciones

homogéneas con el CO_2. En la Figura 3.8 se observa el sistema de CO_2 y el LI [BMIM][NTF2] de color verde con blanco son las moléculas de [NTF2] y de color rojo con verde son las moléculas de CO_2. La caja de simulación tiene un tamaño de 5.25 x5.25x5.25 nm. Para visulizar las moléculas se utilizó el software de pymol [66].El código utilizado para GROMACS fue el siguiente:

```
gmx editconf -f conf.gro -center 2.426 2.426 7.5000 -o prueba.gro
gmx insert-molecules -f prueba.gro -nmol 100 -ci CO2.gro -o conf.gro
```

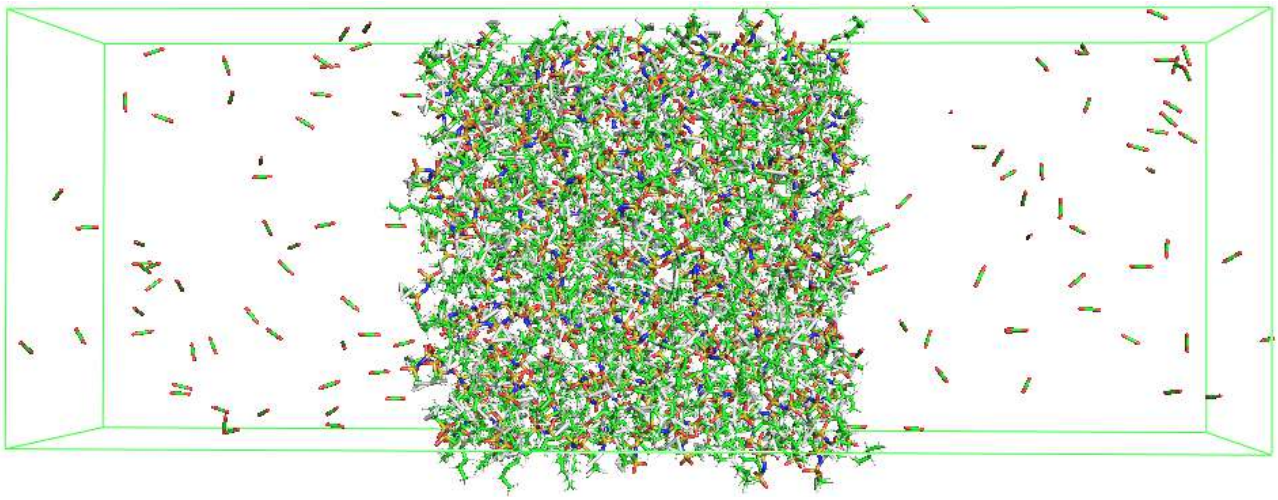


Figura 3.8: Caja alargada e inserción con 100 moléculas de CO_2

Posteriormente se realizó la simulación con el ensamble de NVT durante 900 ns para dejar interactuar las moléculas, observar su comportamiento y medir el coeficiente de partición del CO_2 por medio de su perfil de densidad. Esto se analiza en el Capítulo 4. El código utilizado para GROMACS fue el siguiente:

```
gmx grompp -f nvt.mdp -c conf.gro -p caja.top -o nvt.tpr
gmx mdrun -v -deffnm nvt
```

El archivo nvt.mdp es un conjunto de parámetros para GROMACS que gestiona la simulación de un sistema en condiciones de temperatura constante. Se emplea un integrador de dinámica molecular con un paso de tiempo de 0.001 ps, lo que permite un control preciso de los movimientos atómicos. Esta simulación está diseñada para ejecutarse durante 900 ns, lo que equivale a un periodo extenso de tiempo en la dinámica molecular. El termoestato utilizado es el método v-rescale, que mantiene la temperatura del sistema en 298.15 K mediante el ajuste de las velocidades de las partículas, asegurando una distribución uniforme de la energía térmica. En este archivo, no se implementa un barostato, lo que significa que el sistema se mantiene a presión constante sin realizar ajustes de presión isotrópicos,

```
Archivo nvt.mdp
; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator               = md
; Start time and timestep in ps
tinit                    = 0
dt                       = 0.001
mts                      = no
nsteps                   = 900000000
; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
; Temperature coupling
Tcoupl                   = v-rescale
nsttcouple               = -1
nh-chain-length          = 10
; Groups to couple separately
tc-grps                  = System
; Time constant (ps) and reference temperature (K)
tau_t                   = 0.1
ref_t                   = 298.15
; Pressure coupling
Pcoupl                   = no
Pcoupltype               = isotropic
nstpcouple               = -1
; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
tau_p                   = 1.0
ref_p                   = 0.98
; Scaling of reference coordinates, No, All or COM
refcoord_scaling        = No
pbc                      = xyz
```

3.2.2. Simulación de Dinámica Molecular del LI puro [EMIM][SCN]

Se realizon los mismos pasos para el LI [EMIM][SCN]: etapa de minimización, etapa de equilibrio y validación de campo de fuerza y etapa de producción con las mismas condiciones de T y P y mismo tiempo

de simulación. En la Figura 3.9 se muestra la caja de simulación con 300 moleculas de [EMIM][SCN] con un tamaño de 9x9x9 nm. En la Figura 3.10 se muestra la etapa de equilibrio con el ensamble de NPT, ahora con un tamaño de caja de 4.47x4.47x4.47 nm. En la Figura 3.11 se observa la validación del campo de fuerza. El valor de la densidad se comparó con el valor reportado en la literatura y se reporta en la Tabla 3.4.

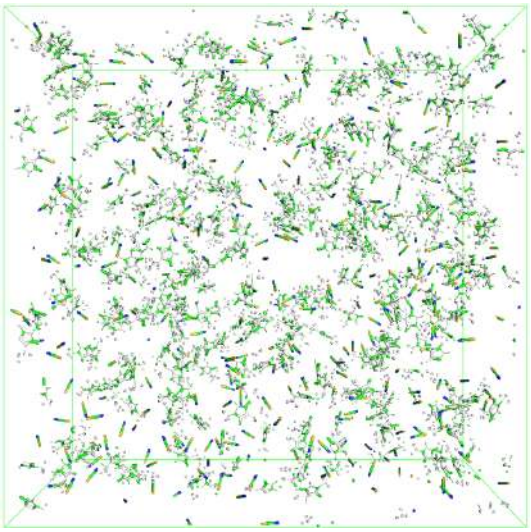


Figura 3.9: Sistema de simulación [EMIM][SCN].

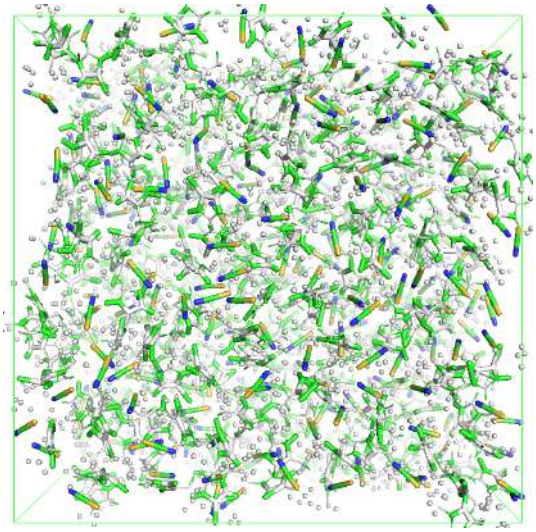


Figura 3.10: Equilibrio no.2 del sistema de simulación [EMIM][SCN].

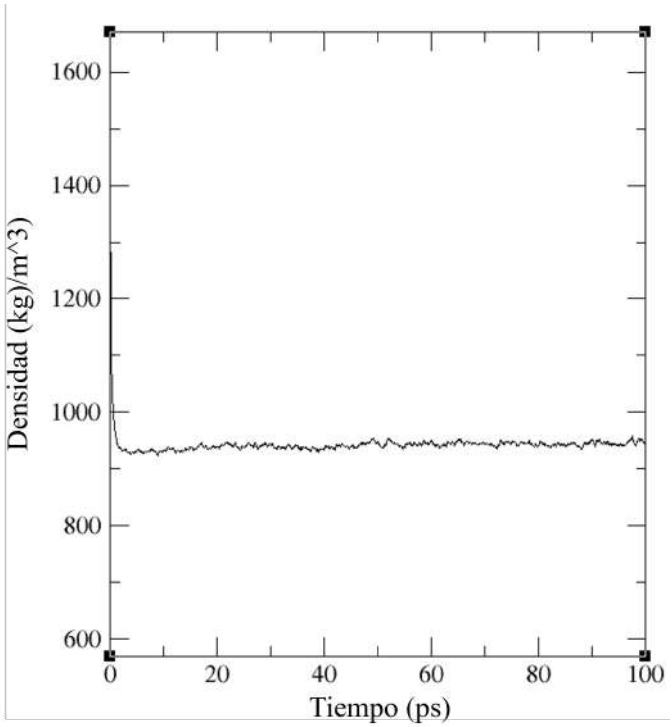


Figura 3.11: Validación del campo de fuerza de [EMIM][SCN].

Tabla 3.3: Comparación de valores de densidad del [EMIM][SCN] A 298 K y 0.98 bar.

ρ (kg/m^3) SDM reportado en HDS	ρ (kg/m^3) SDM propia	Error
1114	966	13 %

3.2.3. Simulación de Dinámica Molecular de la mezcla de LIs [BMIM][BTF2] y [EMIM][SCN]

Para la primera simulación se consideró una mezcla equimolar formada por 150 moléculas de [BMIM][NTF2] y 150 moléculas de [EMIM][SCN] a 0.98 bar y 298.15 K. En la Figura 3.12 se observa el sistema simulado con una caja de simulación de 9x9x9 nm. En la etapa de equilibrio se ajustó a un tamaño menor para que las moléculas estén más próximas y se obtengan mejores resultados. El código que se utilizó en GROMACS y los archivos de em.mdp, npt.mdp y nvt.mdp fueron los mismos que se muestran en la sección de SDM del LI [BMIM][BTF2] en el Capítulo 3.

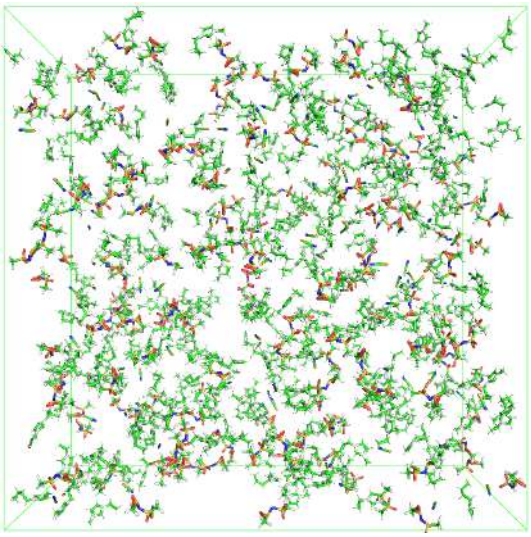


Figura 3.12: Caja de simulación de mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Los enlaces de los átomos de las moléculas se encontraban desordenados, por lo que no es posible hacer una simulación de esta manera y fue necesario realizar la minimización de energía con el archivo em.mdp durante 2 ns. En la Figura 3.13 se muestran las moléculas separadas y se debe continuar con la siguiente etapa de equilibrio.

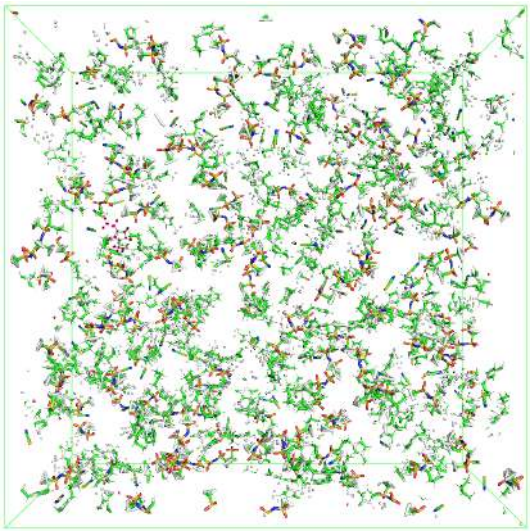


Figura 3.13: Minimización del sistema de simulación [BMIM][NT2]/[EMIM][SCN]].

La etapa de equilibrio se realizó con el ensamble de NPT durante 1 ns a 298 K y 100000 bar. En este ensamble el número de moléculas permanece constante y el volumen se ajusta hasta que la presión y temperatura sean los que se especificaron anteriormente. Se escogieron estas condiciones para lograr que las moléculas de LI se acercaran, debido a que estas no son las condiciones de T y P deseadas, se volvió a correr el archivo de npt.mdp a 0.98 bar y 298.15 K. En la Figura 3.14 y Figura 3.15 se muestra el gráfico de las simulaciones de equilibrio 1 y 2, aquí se redujo el tamaño de la caja de simulación de 6x6x6

nm a 4.90X4.90X4.90 nm. La Figura 3.16 presenta la densidad de la mezcla equimolar, que se mantiene constante en aproximadamente 1250 kg/m^3. En la Tabla 3.4, se comparan la densidad teórica de la mezcla equimolar de [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] con la obtenida en este trabajo de investigación. En esta Tabla, se observa que el error se encuentra en torno al 5 %. Dado que este es un error bajo, se procede con el procedimiento establecido. El valor teórico fue calculado a partir de los volúmenes molares de cada componente.

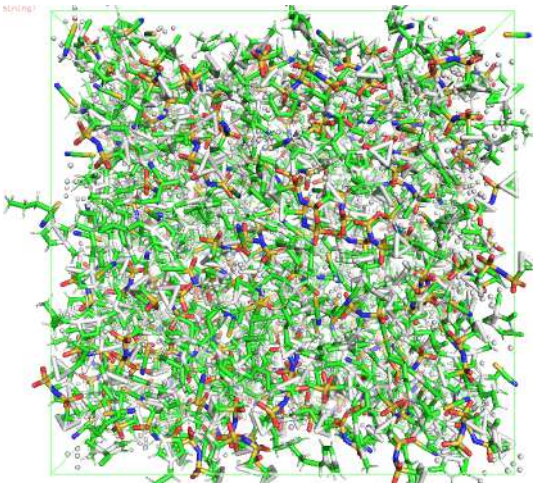


Figura 3.14: Equilibrio no.1 del sistema de simulación [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN].

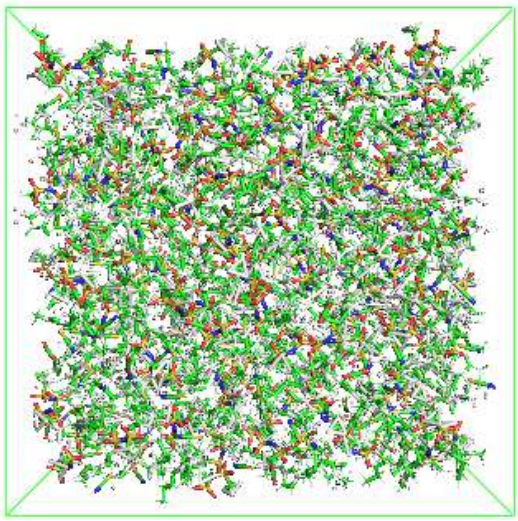


Figura 3.15: Equilibrio no.2 del sistema de simulación [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN].

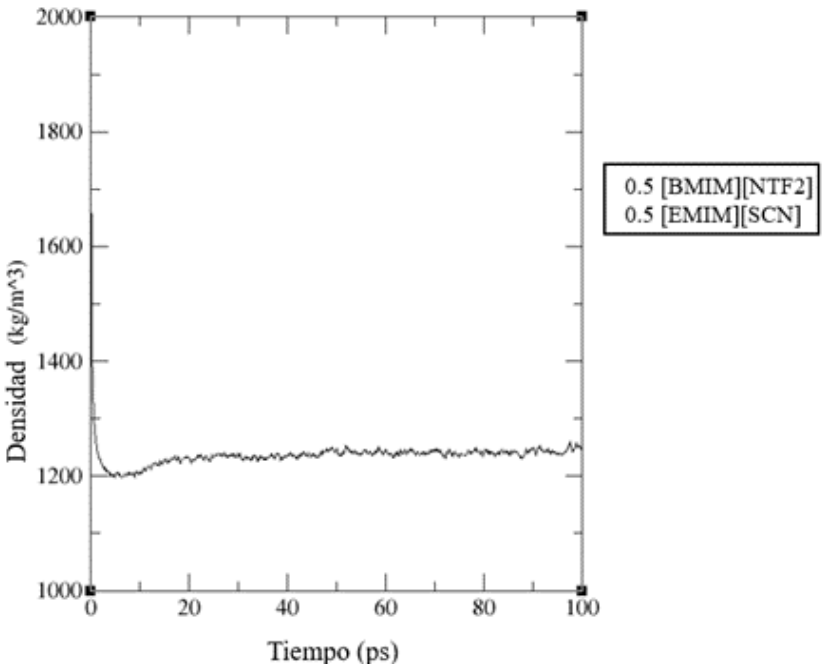


Figura 3.16: Densidad de la mezcla equimolar [BMIM] [NTF2] y [EMIM][SCN].

Tabla 3.4: Comparación de densidades de la mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] a 298 K y 0.98 bar.

ρ (kg/m^3) SDM teórica	ρ (kg/m^3) SDM propia	Error
1328.39	1250	5.90 %

Después se agregarón 100 moléculas de CO_2 en los lados del eje z del LI, para esto se alargó la caja 3 veces en el último archivo de .gro y se corrió el código en GROMACS tal y como se le hizó para el LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 3.17 se muestra como queda la caja de simulación con un tamaño de 4.90x4.90x15 nm.

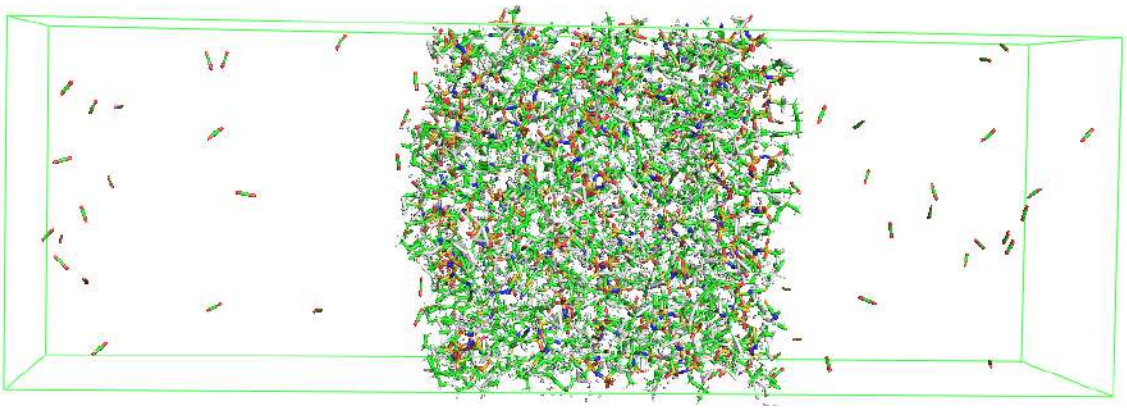


Figura 3.17: Caja alargada e inserción con 100 moléculas de CO_2

Finalmente se realizó la simulación con el ensamble de NVT durante 900 ns para dejar interactuar a

las moléculas de CO_2 con la mezcla de LIs y medir el coeficiente de partición en el perfil de densidades del CO_2. Los perfiles de densidad se analizan en el Capítulo 4.

Para poder visualizar resultados se obtuvo un índice del sistema, en donde están contabilizados los átomos de cada molécula. Posteriormente se obtuvo el perfil de densidades por medio del software "xmgraceçon los siguientes códigos implementados en GROMACS:

```
gmx make_ndx -f conf.gro
gmx density -f nvt.trr -s nvt.tpr -sl 100 -center -symm -n index.ndx
xmgrace density.xvg
```

El tiempo de simulación para las tres etapas de simulación se describe en la Tabla 3.5. En esta Tabla se comparan tiempos de pared con los dos equipos de cómputo utilizados.

Tabla 3.5: Tiempo de simulación para las etapas de SDM.

Etapa	Minimización	Equilibrio	Producción
Computadora Portátil			
Tiempo de simulación (ns)	2	1	900
Tiempo de pared (h)	0.25	1.5	180 (7.5 días)
Estación de trabajo			
Tiempo de simulación (ns)	2	1	900
Tiempo de pared (h)	0.05	0.5	60 (2.5 días)

3.3. Optimización Bayesiana

La Figura 3.18 ilustra el enfoque de OB basada en datos. Comienza con un conjunto inicial de medidas del proceso, a partir del cual se construye un modelo sustituto probabilístico. Posteriormente, la optimización de una *función de adquisición* lleva a actualizaciones en los valores de las variables de decisión. El propósito de la función de adquisición es dirigir la búsqueda hacia condiciones óptimas, mejorando progresivamente la probabilidad de identificar las mejores condiciones óptimas con cada iteración. Tras numerosas iteraciones, se puede encontrar una solución óptima o las iteraciones pueden llegar a su límite. En caso de que la solución óptima siga siendo elusiva, la información recogida de la iteración actual (es decir, la función objetivo y las variables de decisión) se recopila y se utiliza para desarrollar una nueva aproximación del modelo sustituto. Esto ayuda a deducir nuevos valores para las variables de decisión. El recuadro discontinuo abarca los dos pasos críticos de la estrategia de OB.

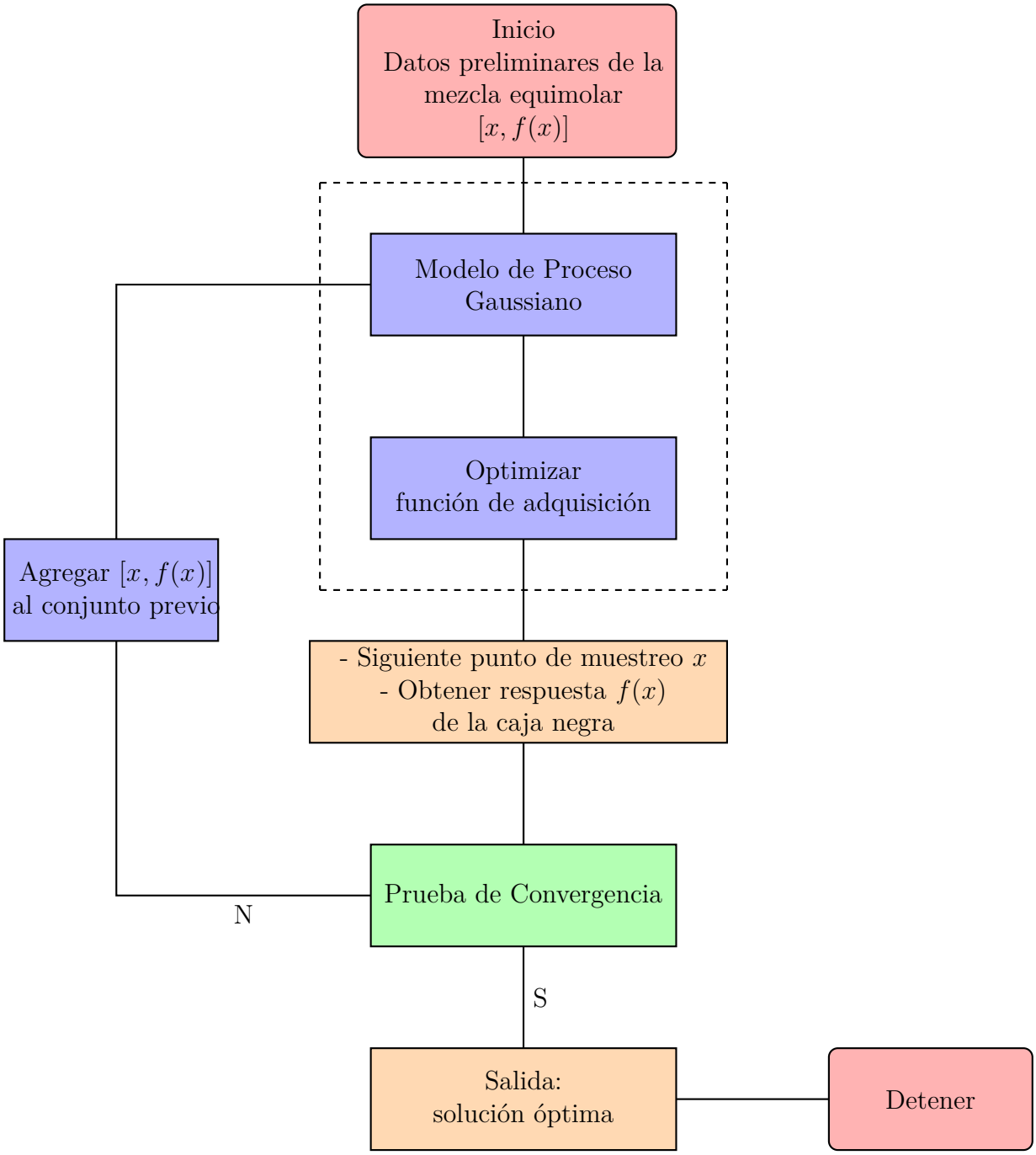


Figura 3.18: Enfoque de la OB

El software utilizado para la OB fue BOXVIA [16]. Para trabajar con este software se necesita de archivo .csv en excel con los datos de la primera simulación; con datos sobre la variable de decisión; composición del LI [BMIM][NTF2] y la función objetivo; coeficiente de partición del CO_2. Posteriormente los datos que se obtengan en la SDM se agregan manualmente dentro del software.

En la Figura 3.19 se muestra el interfaz del software de BOXVIA, donde se especificaron los hiperparámetros de la OB: función de adquisición **Mejora esperada o Expected Improvement** y kernel

de **Matern 5/2**. También se configuró el objetivo de la optimización, el cual es maximizar la función objetivo, que se define en la Ecuación 3.1.

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{u}) = \mathbf{F}(\mathbf{K}) \tag{3.1}$$

Donde, K representa el coeficiente de partición y u representa las variables de decisión. Dado que es una mezcla binaria, al conocer la fracción molar del LI_1, se puede obtener la composición del LI_2, considerando que la suma de las fracciones molares de LI_1 y LI_2 es igual a 1. Por lo tanto, la variable de decisión será la composición del LI_1 y esta debe ser $0 \leq u \leq 1$.

El jitter en la FA Expected Improvement es un término añadido para mejorar la exploración, asegurar la estabilidad numérica y ayudar a escapar de óptimos locales. Este pequeño valor positivo ajusta la FA para que sea más robusta y efectiva en encontrar el óptimo global de la función objetivo.

Figura 3.19: Datos para la Optimización Bayesiana

Capítulo 4

Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación y el análisis y discusión de estos. Primero se inicia con el perfil de densidad y coeficiente de partición del CO_2 con cada LI en estado puro. Posteriormente, se presentan los resultados para cada una de las iteraciones que implican el uso secuencial de la SDM y OB. Finalmente, en la Tabla 4.13, se presenta el resumen de estos cálculos, así como la capacidad de absorción óptima de cada una de las mezclas de LIs.

4.1. Liquidos Iónicos puro [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

- **Simulación de Dinámica Molecular del líquido iónico puro [BMIM][NTF2]**

  La Figura 4.1 muestra el perfil de densidades para el sistema [BMIM][NTF2]-CO_2, en donde se observa como el CO_2 se absorbe al LI que se encuentra en la parte intermedia de la caja de simulación. En la Tabla 4.1 se calculó el coeficiente de partición del CO_2 a diferentes tiempos (300, 600, 900 ns) con la ecuación (2.3). Todas las simulaciones se analizaron durante 900 ns ya que es el rango en donde se observan mas cambios; después de 900 ns ya no se observan cambios significativos en la absorción de CO_2.

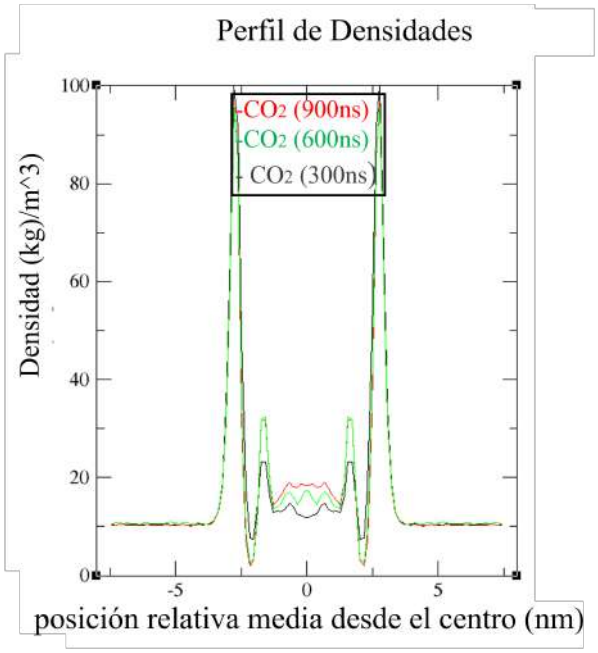


Figura 4.1: Perfil de densidades durante 900 ns del [BMIM][NTF2].

Tabla 4.1: Cálculo de coeficiente de partición de CO_2 con [BMIM][NTF2].

[BMIM][NTF2]				
300 moléculas [BMIM][NTF2] - 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	11.776	17.199	18.521
-7.425	kg/m^3	10.215	10.65	10.426
	Coef. Part.	1.1529	1.6149	1.7765

- **Simulación de Dinámica Molecular del líquido iónico puro [EMIM][SCN]**

  En la Figura 4.2 se muestra el perfil de densidades para el sistema [BMIM][SCN]-CO_2. Se puede observar que el CO_2 se absorbe al LI que se encuentra en la parte media de la caja de simulación. En la Tabla 4.2 se reporta el valor calculado del coeficiente de partición del CO_2 a diferentes tiempos (300, 600 y 900 ns).

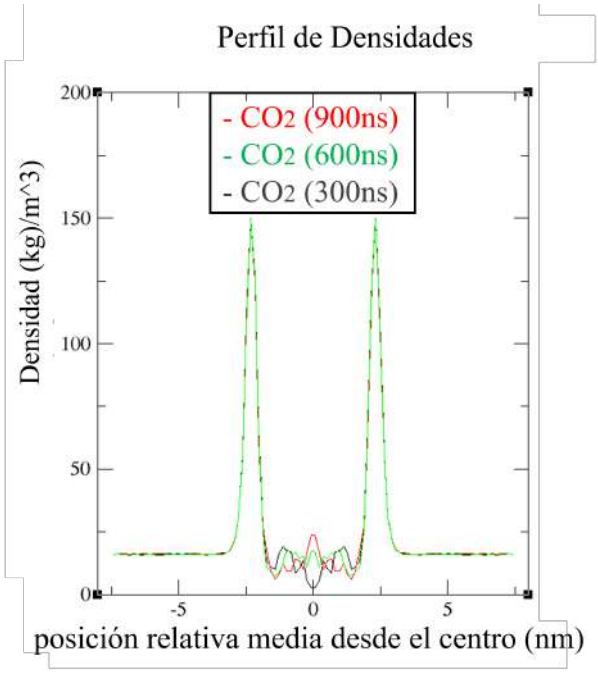


Figura 4.2: Perfil de densidades durante 900 ns del [EMIM][SCN].

Tabla 4.2: Cálculo de coeficiente de partición del CO_2 con el [EMIM][SCN].

[EMIM][SCN]				
300 moléculas [EMIM][SCN] - 100 CO_2.				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	2.6809	17.288	23.569
-7.425	kg/m^3	16.064	15.878	16.101
	Coef. Part.	0.1669	1.0888	1.4638

En la literatura abierta no se encontraron datos reportados de coeficiente de partición del CO_2 con los LIs [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. Sin embargo, debido a la necesidad de comparar los resultados con un valor reportado en la literatura, se eligió el LI conocido como [BMIM][BF4] cuyo coeficiente de partición de CO_2 reportado por Shiflett [91] es 1.56. Se realizó el mismo procedimiento para este LI y los resultados del coeficiente de partición de CO_2 a 900 ns fue de 1.5087, por lo cual el error es de 3.28 %.

En el trabajo reportado por Wamda [92] se indica que el orden descendiente de LIs absorbentes es SCN<BF4<NTF2. Esto coincide con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. Los coeficientes de partición que se obtuvieron fueron 1.46<1.5087<1.77. Este trabajo se encontró una vez que se habían seleccionado los LIs y se realizaban las simulaciones, por lo que ya no se cambió de LI al [BMIM][BF4]. Aunque no necesariamente por ser mejor medio de absorción en forma pura, implica que se puede mejorar la capacidad de absorción en una mezcla de LIs. Para

mejorar la absorción del CO_2 en mezclas de LIs se deben considerar diferentes criterios, como fuerza de cohesión, fuerzas intermoleculares, etc. [38].

4.2. Diseño óptimo basado en datos de la mezcla de LIs

En esta sección, se realizaron los cálculos del coeficiente de partición del CO_2, descritos en la Ecuación 2.3, para las mezclas sugeridas por la OB. El objetivo es maximizar la función objetivo, la cual se denota como $\mathbf{\Omega}(\mathbf{u}) = \mathbf{F}(\mathbf{K})$ y está descrita en la Ecuación 3.1.

En esta formulación, K representa el coeficiente de partición del CO_2 y u representa las variables de decisión. Dado que se trata de una mezcla binaria, al conocer la composición en términos de la fracción molar del LI_1, se puede obtener de manera directa la composición del LI_2. Por lo que la variable de decisión será la composición del LI_1 y la restricción aplicada a u consiste en: $0 \leq u \leq 1$.

- **Estimado inicial**

  Debido a que para iniciar los cálculos que emplea la OB para determinar la composición óptima de LIs para absorción de CO_2, se requiere de al menos un punto que relacione a las variables de decision ($\mathbf{u}$) con la función objetivo ($\Omega(\mathbf{u})$), se decidió, un tanto arbitrariamente, que la mezcla inicial de LIs fuese equimolar. Debe recordarse que esta es tan solo una estimación del valor óptimo del conjunto de variables $(\mathbf{u}, \Omega)$. La Figura 4.3 muestra el perfil de densidades al tiempo 0 ns. Se aprecia como el CO_2 permanece en los lados de la mezcla de LIs. Una vez corriendo la simulación podremos observar como el CO_2 empieza a absorberse dentro de la mezcla de LIs.

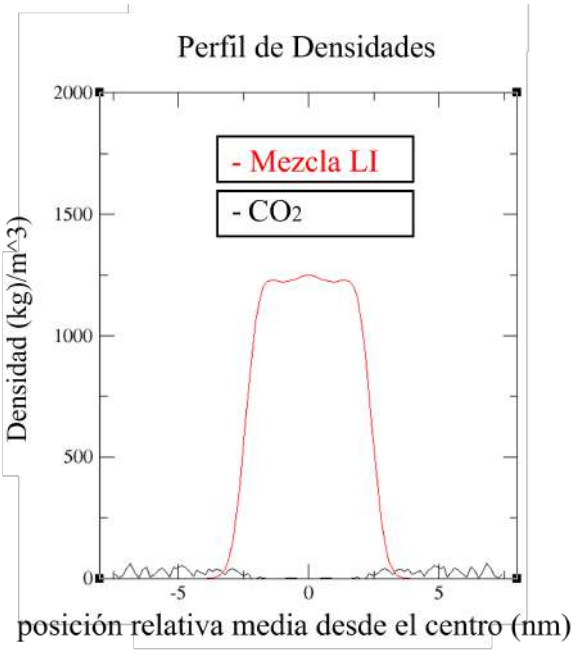


Figura 4.3: Perfil de densidades para mezcla equimolar al tiempo 0 ns.

Para la mezcla de LIs 0.5 de [BMIM][NTF2] y 0.5 de [EMIM][SCN] se simularon 150 moléculas de [BMIM][NTF2], 150 moléculas de [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.4 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2, el cual tiende a absorbese dentro de LI, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto, no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no existir espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.3, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.7095, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LI tiene una buena afinidad con el CO_2.

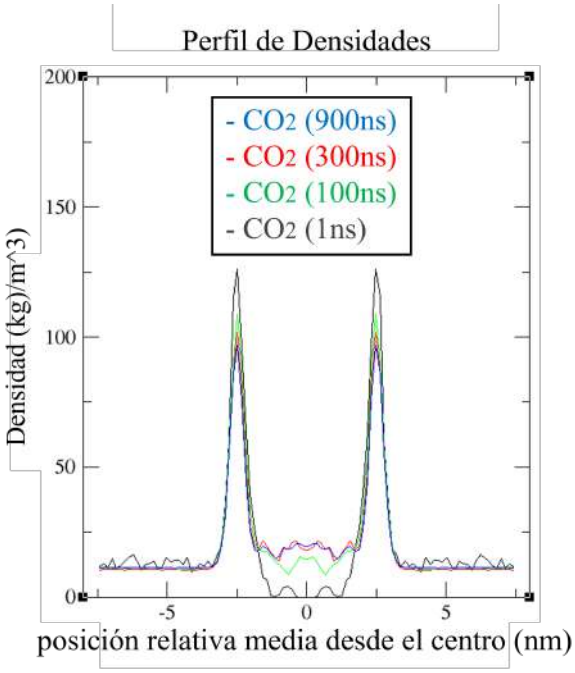


Figura 4.4: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla equimolar [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Tabla 4.3: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla equimolar [BMIM][NTF2] Y [EMIM][SCN]

0.500 [BMIM][NTF2]					
150 moléculas [BMIM][NTF2] / 150 [EMIM][SCN] / 100 CO_2					
distancia (nm)/ tiempo (ns)		1	100	300	900
0.075	kg/m^3	0	14.6028	17.939	19.3439
-7.425	kg/m^3	11.68	11.0169	10.4332	11.315
	Coef. Part.	0	1.3255	1.7194	1.7095

- **Primera iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI y el correspondiente coeficiente de partición obtenido como estimado inicial, se construye la función Gaussiana sub-rogada. En la primera iteración se escogió la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.398 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.5 se muestra la construcción de la función Gaussiana subrogada contemplando un sólo punto. Usando este nuevo valor de composición de los LIs se realizaron nuevamente los cálculos de SDM modificando el número de moléculas a simular.

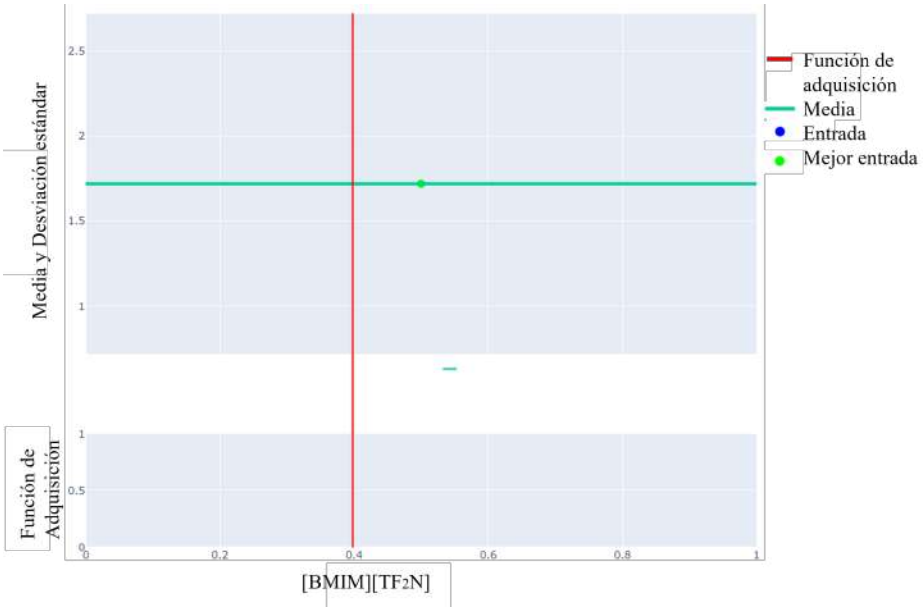


Figura 4.5: Primera iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN].

Para la mezcla de LI 0.398 de [BMIM][NTF2] y 0.602 de [EMIM][SCN] se simularon 119 moléculas de [BMIM][NTF2], 181 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.6 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de la mezcla de LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LI, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.4, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.4755, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

Tabla 4.4: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.398 [BMIM][NTF2] Y [EMIM][SCN]

0.398 [BMIM][NTF2]					
119 moléculas [BMIM][NTF2] / 181 [EMIM][SCN] / 100 CO_2					
distancia (nm)/ tiempo (ns)		1	100	300	900
0.075	kg/m^3	0	9.9113	15.1692	18.6757
-7.425	kg/m^3	8.5301	12.3275	12.2055	12.6572
	Coef. Part.	0	0.8040	1.2428	1.4755

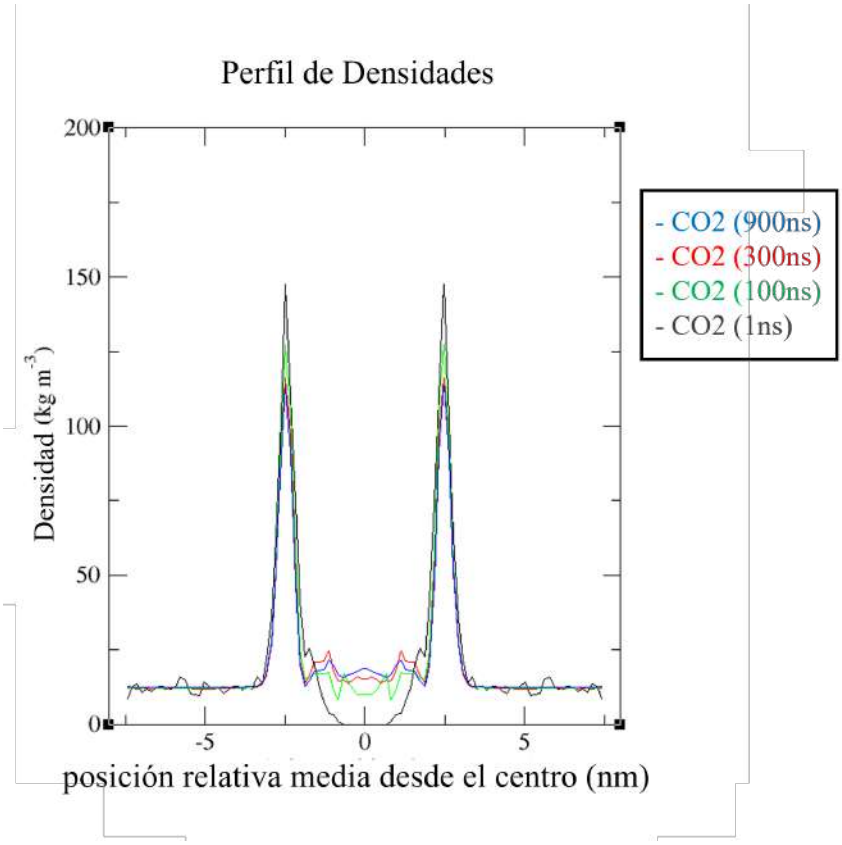


Figura 4.6: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.398 de [BMIM][NTF2] y 0.602 de [EMIM][SCN]

- **Segunda iteración de Optimización Bayesiana**

  Los resultados obtenidos previamente (estimado inicial y primera iteración) se emplean para construir una nueva versión de la función subrogada. Para la segunda iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada. En esta iteración la OB sugirió el valor de 0.508 como composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.7 se muestra la construcción de la función subrogada usando ahora dos puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior el cual representa la función de adquisición. El valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB.

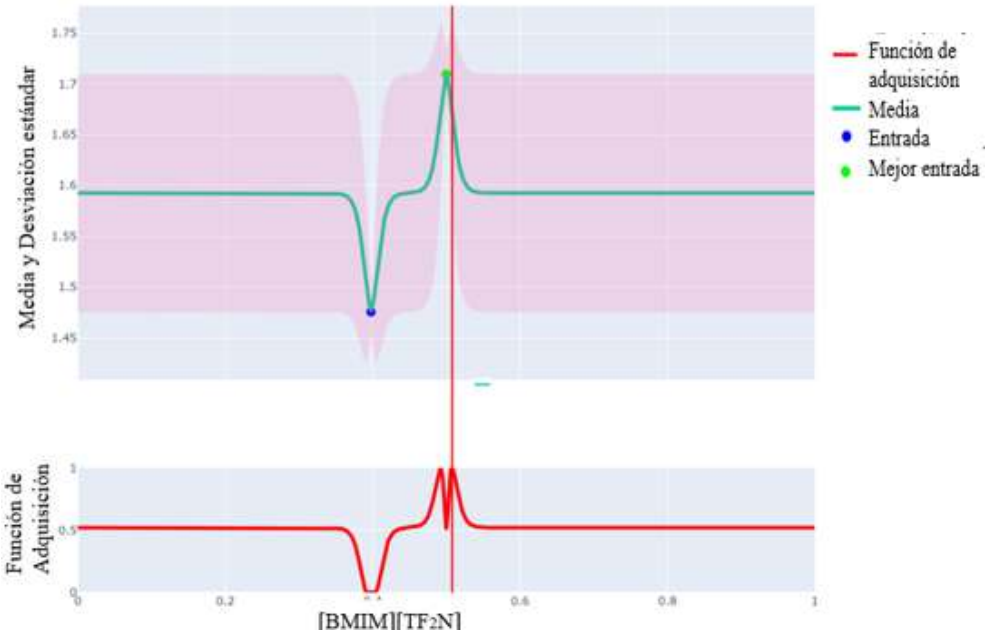


Figura 4.7: Segunda iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN].

Para la presente composición de la mezcla de LIs (0.508 de [BMIM][NTF2] y 0.492 de [EMIM][SCN]) se simularon 152 moléculas de [BMIM][NTF2], 148 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.8 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a ser absorbido dentro del LI, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.5. Como se observa en esta Tabla, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 2.0309, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinación de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

Tabla 4.5: Coeficiente de partición del CO_2 para la mezcla 0.508 de [BMIM][NTF2] y 0.492 de [EMIM][SCN].

0.508 [BMIM][NTF2]				
152 moléculas [BMIM][NTF2] / 148 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		1	200	900
0.075	kg/m^3	0	11.3941	23.2631
-7.425	kg/m^3	14.9203	12.9647	11.4544
	Coef. Part.	0	0.8788	2.0309

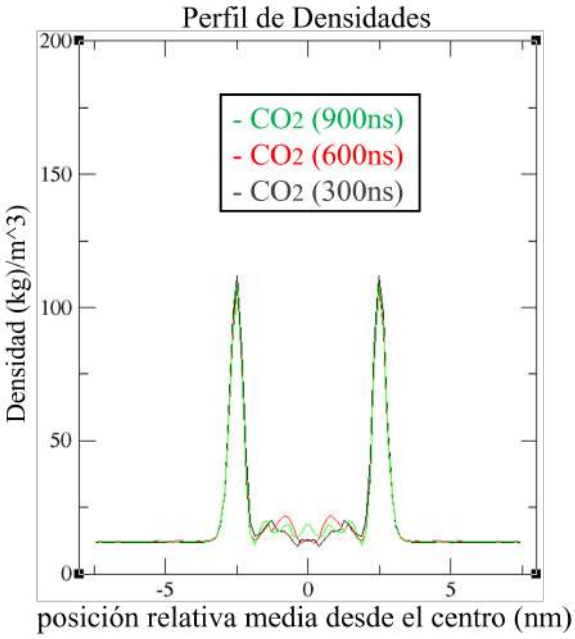


Figura 4.8: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.508 de [BMIM][NTF2] y 0.492 de [EMIM][SCN]

- **Tercera iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.508 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos y se continua con la construcción de la función Gussiana subrogada. Para la tercera iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.303 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.9 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando tres puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.303 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

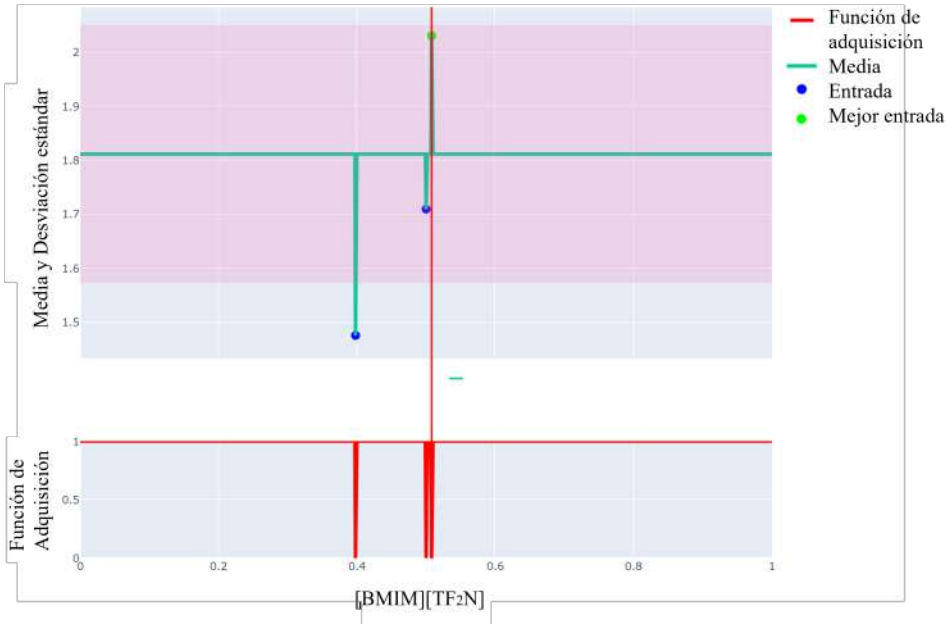


Figura 4.9: Tercera iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN].

Para la mezcla de LIs (0.303 de [BMIM][NTF2] y 0.697 de [EMIM][SCN]) se simularon 91 moléculas de [BMIM][NTF2], 209 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.10 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a ser absorbido dentro de la mezcla de LIs. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.6, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.2016, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinación de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

Tabla 4.6: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.303 [BMIM][NTF2] y 0.697 [EMIM][SCN].

0.303 [BMIM][NTF2]				
91 moléculas [BMIM][NTF2] / 209 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	10.548	14.1518	15.1338
-7.425	kg/m^3	13.6745	13.8757	13.5165
	Coef. Part.	0.7682	1.0199	1.1196

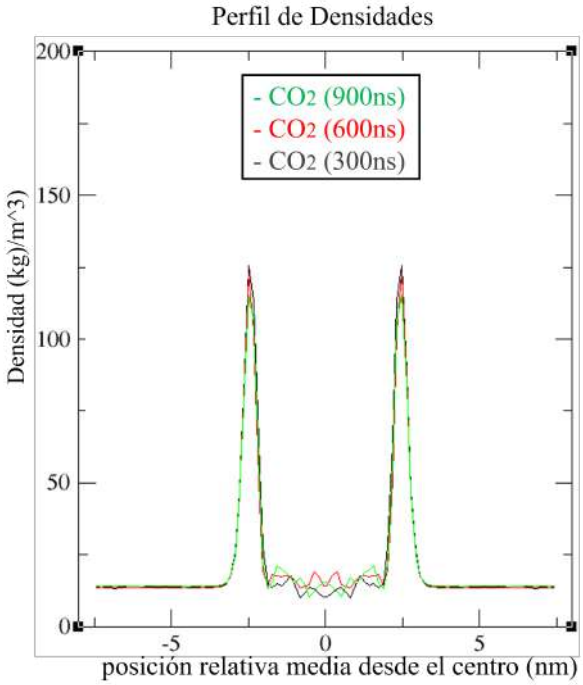


Figura 4.10: Perfil de densidades para mezcla 0.303 [BMIM][NTF2] y 0.697 [EMIM][SCN].

- **Cuarta iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.303 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la cuarta iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.512 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.11 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando cuatro puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.512 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

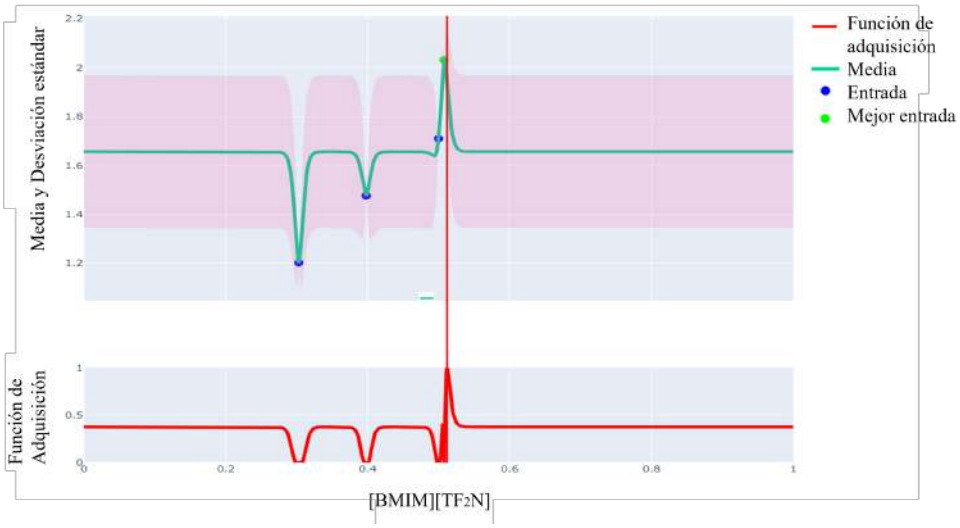


Figura 4.11: Cuarta iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LIs (0.512 de [BMIM][NTF2] y 0.488 de [EMIM][SCN]) se simularon 91 moléculas de [BMIM][NTF2], 209 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.10 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de la mezcla de LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que, sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.6, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.5329, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

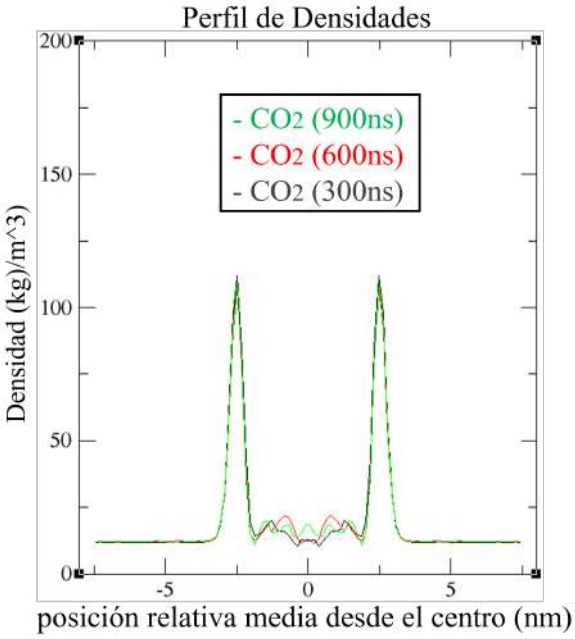


Figura 4.12: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.513 de [BMIM][NTF2] y 0.487 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.7: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.513 de [BMIM][NTF2] y 0.487 de [EMIM][SCN]

0.513 [BMIM][NTF2]				
154 moléculas [BMIM][NTF2] / 166 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	12.352	12.859	18.3192
-7.425	kg/m^3	11.7649	12.136	11.9505
	Coef. Part.	1.0499	1.0595	1.5329

- **Quinta iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.513 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la quinta iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.490 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.13 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando cinco puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.490 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

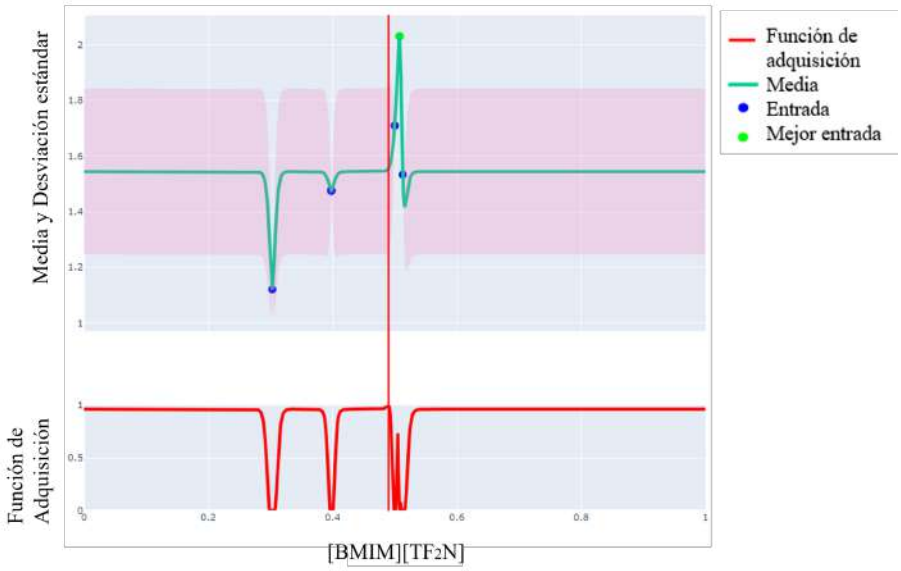


Figura 4.13: Quinta iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LIs (0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN]) se simularon 147 moléculas de [BMIM][NTF2], 153 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.14 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de la mezcla de LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que, sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.8, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 2.3846, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

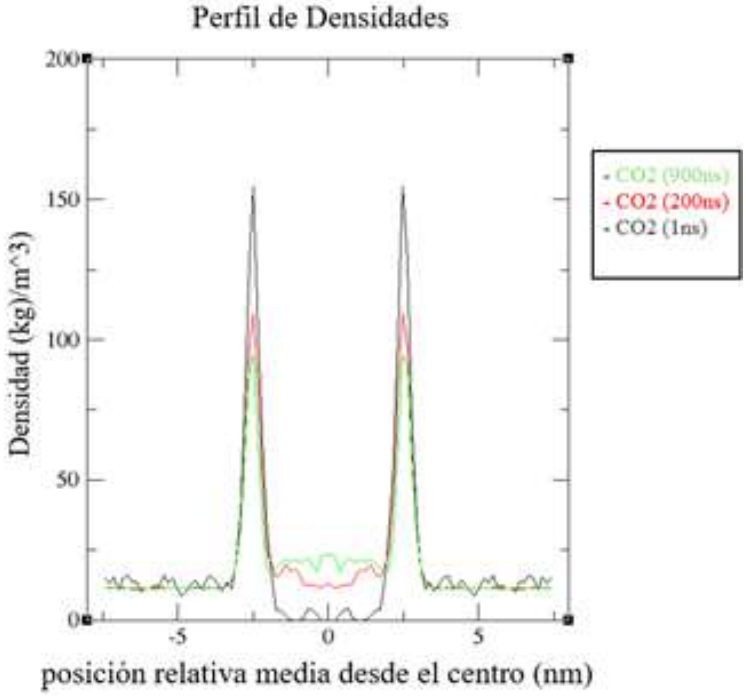


Figura 4.14: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.8: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN]

0.490 [BMIM][NTF2]				
157 moléculas [BMIM][NTF2] / 163 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	12.2069	21.0992	27.9456
-7.425	kg/m^3	11.8401	12.2084	11.7188
	Coef. Part.	1.0309	1.7826	2.3846

- **Séptima iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.490 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la séptima iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.492 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.15 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando siete puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.492 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

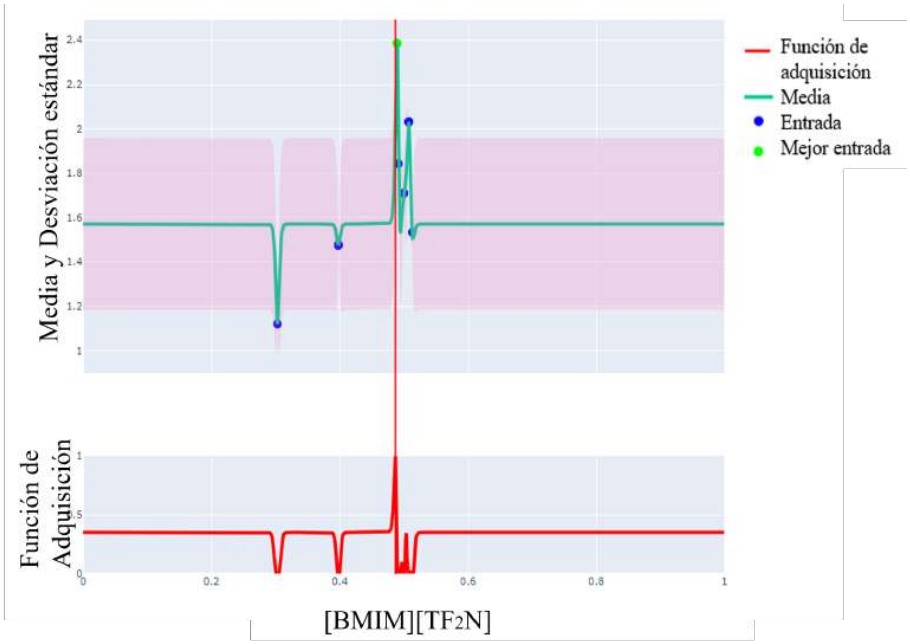


Figura 4.15: Séptima iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LIs (0.492 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN]) se simularon 148 moléculas de [BMIM][NTF2], 152 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.16 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de la mezcla de LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que, sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.9, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.8422, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

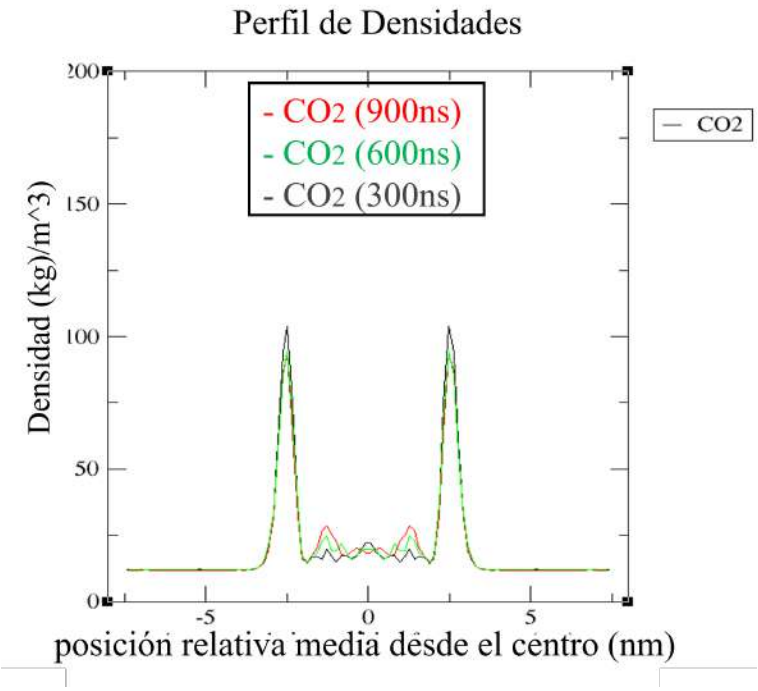


Figura 4.16: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.492 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.9: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.492 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN]

0.492 [BMIM][NTF2]				
148 moléculas [BMIM][NTF2] / 152 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	18.4499	19.8765	22.2241
-7.425	kg/m^3	11.7968	11.7919	12.0633
	Coef. Part.	1.5639	1.6856	1.8422

- **Octava iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.492 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la octava iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.489 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.15 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando ocho puntos, sin embargo, no se observa un punto debido a la proximidad entre estos puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.489 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número

de moléculas a simular. El valor de composición de 0.489 sugerido representa el mismo número de moléculas que para la mezcla con composición de 0.49 de [BMIM][NTF2], por lo que no fue necesario evaluarlo en la SDM.

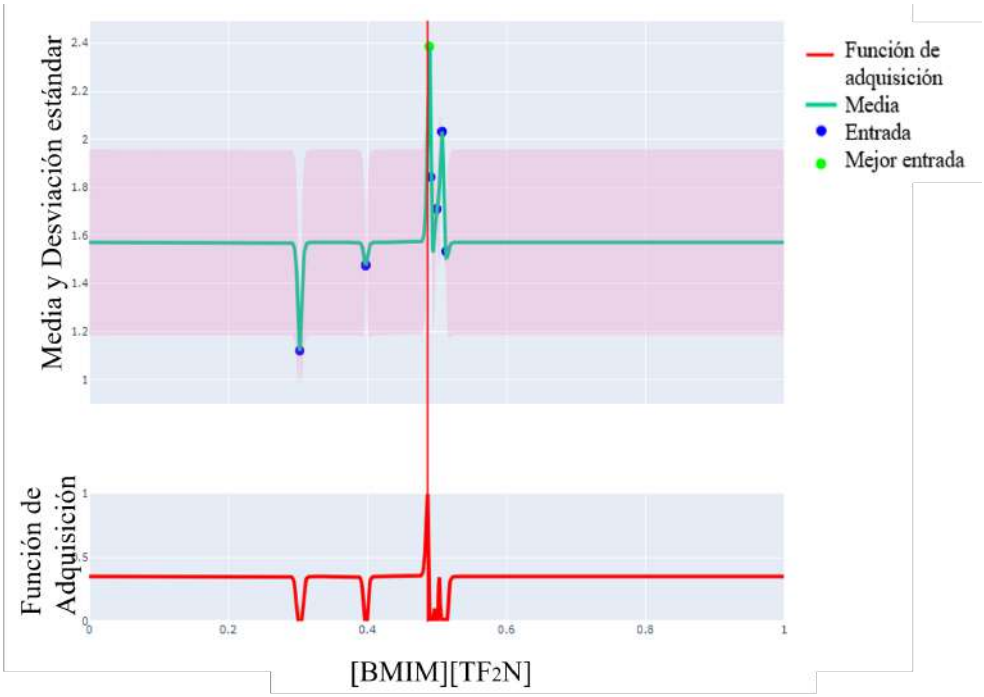


Figura 4.17: Octava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

- **Novena iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.489 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la novena iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.487 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.18 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando nueve puntos, sin embargo, no se logran ver dos puntos debido a la proximidad entre ellos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.487 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

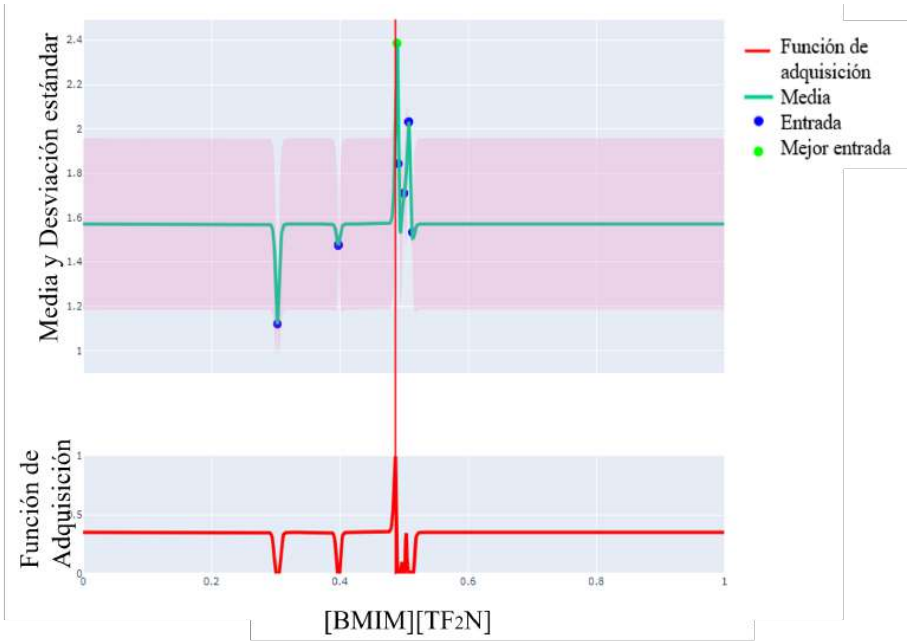


Figura 4.18: Novena iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LIs (0.487 de [BMIM][NTF2] y 0.508 de [EMIM][SCN]) se simularon 146 moléculas de [BMIM][NTF2], 154 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.23 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de LI, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.12, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.8422, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LI tiene una buena afinidad con el CO_2.

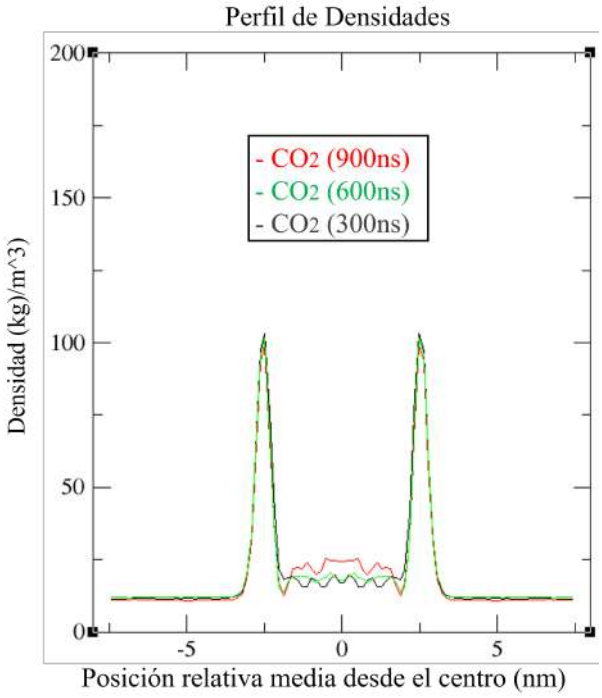


Figura 4.19: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.487 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.10: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.487 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN]

0.487 [BMIM][NTF2]				
146 moléculas [BMIM][NTF2] / 154 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	16.9498	17.7011	24.1979
-7.425	kg/m^3	11.5274	12.0985	11.112
	Coef. Part.	1.4703	1.4630	2.1776

- **Décima iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.487 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición obtenido se actualiza la base de datos en BOXVIA y se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la décima iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada, y la OB sugirió el valor de 0.483 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.20 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando diez puntos, sin embargo, no se logran ver tres puntos debido a la proximidad entre ellos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el nuevo valor de composición (0.483 de [BMIM][NTF2]) sugerido

se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

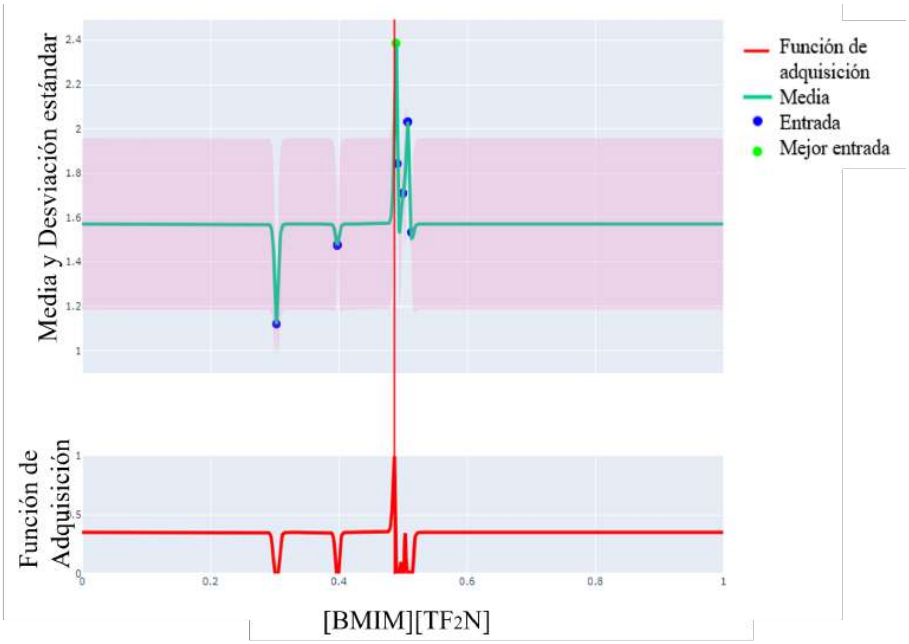


Figura 4.20: Décima iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LIs 0.483 ([BMIM][NTF2] y 0.517 de [EMIM][SCN]) se simularon 145 moléculas de [BMIM][NTF2], 155 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.23 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de la mezcla de LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que, sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LIs, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.12, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 2.3251, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

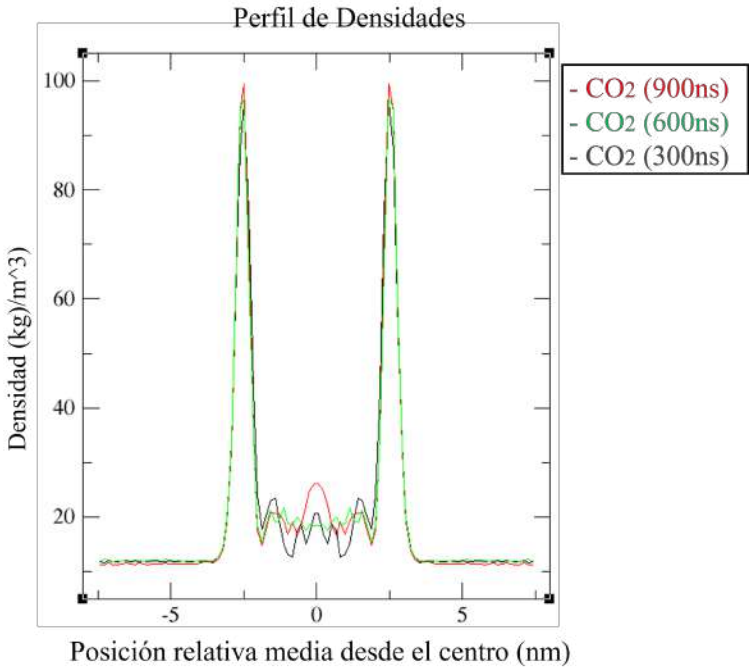


Figura 4.21: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.483 de [BMIM][NTF2] y 0.517 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.11: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.483 de [BMIM][NTF2] y 0.513 de [EMIM][SCN]

0.483 [BMIM][NTF2]				
145 moléculas [BMIM][NTF2] / 155 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	18.4262	20.7007	26.0301
-7.425	kg/m^3	11.9256	11.7927	11.11949
	Coef. Part.	1.5450	1.7553	2.3251

- **Onceava iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI de la iteración previa (0.483 de [BMIM][NTF2]) y su coeficiente de partición se continua con la construcción de la función Gaussiana subrogada. Para la onceava iteración de la OB se mantuvo constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada y se cambio por primera vez el valor de jitter de 0.01 a 100. Esto con el objetivo de evaluar zonas no exploradas. Para esta iteración, se adicionaron los coeficientes de partición de cada LI en estado puro.

  La OB sugirió el valor de 0.542 como valor de composición del LI [BMIM][NTF2]. En la Figura 4.22 se muestra la construcción de la función subrogada ahora contemplando once puntos. Además también se observa un gráfico en la parte inferior, representando a la función de adquisición, en el cual se observa que el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. Empleando el

nuevo valor de composición (0.542 de [BMIM][NTF2]) sugerido se debe evaluar el nuevo valor de la función objetivo usando la SDM, cambiando el número de moléculas a simular.

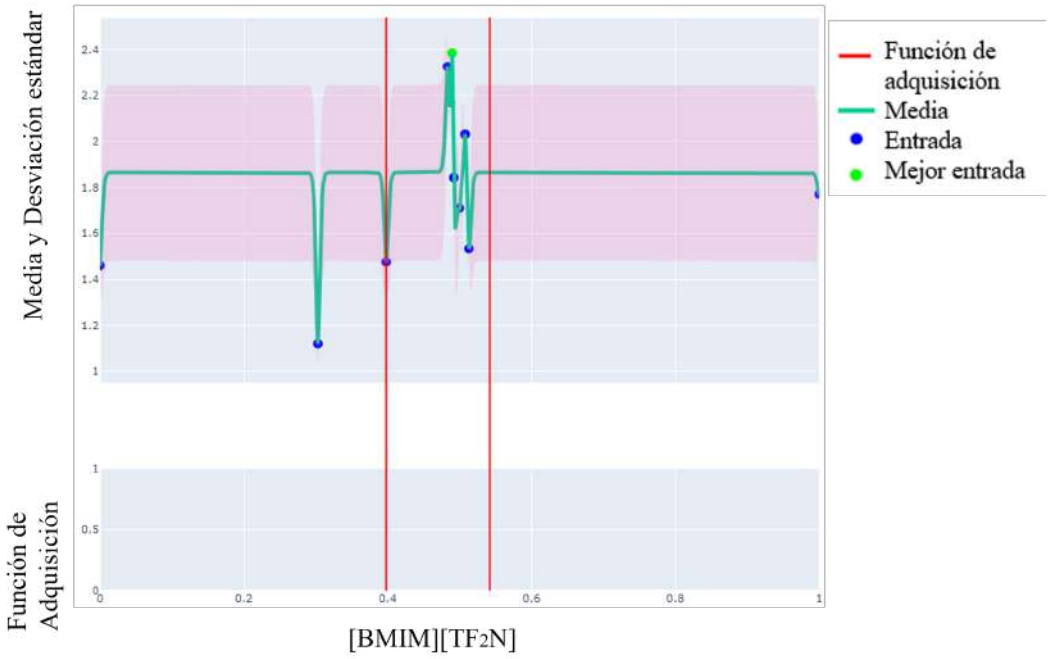


Figura 4.22: Onceava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]

Para la mezcla de LI (0.542 de [BMIM][NTF2] y 0.458 de [EMIM][SCN]) se simularon 163 moléculas de [BMIM][NTF2], 137 moléculas DE [EMIM][SCN] y 100 moléculas de CO_2 durante 900 ns. La Figura 4.23 muestra el perfil de densidades y se observa el comportamiento del CO_2 el cual tiende a absorbese dentro de los LIs, debido a la cohesión iónica que tiene la mezcla de LIs. Recordando que, sí existe una fuerza de cohesión mayor, habra menor espacio entre los LI, y esto no permite la absorción de las moléculas de CO_2 al no haber espacio entre las moléculas de LIs [38]. El valor calculado de coeficiente de partición a diferentes tiempos se muestra en la Tabla 4.12, con 900 ns se logra un coeficiente de partición de 1.9424, al ser éste mayor a 1, indica que esta combinanción de LIs tiene una buena afinidad con el CO_2.

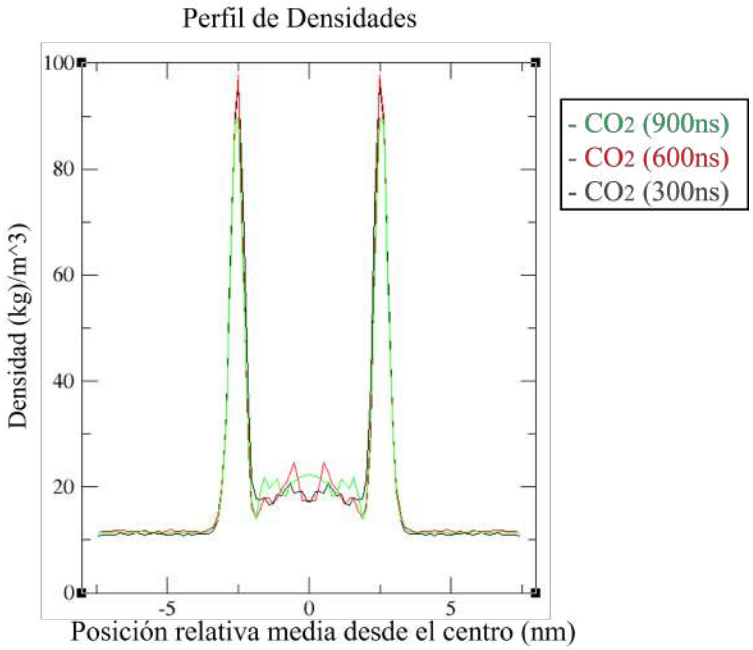


Figura 4.23: Perfil de densidades de CO_2 para mezcla 0.542 de [BMIM][NTF2] y 0.458 de [EMIM][SCN]

Tabla 4.12: Coeficiente de partición del CO_2 en la mezcla 0.542 de [BMIM][NTF2] y 0.458 de [EMIM][SCN]

0.542 [BMIM][NTF2]				
163 moléculas [BMIM][NTF2] / 137 [EMIM][SCN] / 100 CO_2				
distancia (nm)/ tiempo (ns)		300	600	900
0.075	kg/m^3	17.3833	17.2381	22.2567
-7.425	kg/m^3	11.4682	10.8232	11.14583
	Coef. Part.	1.5157	1.5926	1.9424

- **Doceava iteración de Optimización Bayesiana**

  Con los datos de composición del LI; 0.542 de [BMIM][NTF2] y su coeficiente de partición obtenido, se continua con la construcción de la función gaussiana subrogada. Para la doaceava iteración de la OB, se mantuvó constante la elección de la función de adquisición de Mejora esperada y se evaluaron dos valores de jitter 0.1 y 100, con el objetivo de observar si el algoritmo de la OB se dirigía a zonas no exploradas o seguía explotando las mismas áreas.

  - A)Evaluación 1:

    Con el valor de jitter de 100, la OB sigirió el valor de 0.465.

  - B)Evaluación 2:

    Con el valor de jitter de 0.1, la OB sugirió el valor de 0.481. Esta composición de LI representa el mismo número de moléculas que la composición de 0.483, por lo que, este valor de

coeficiente de partición ya es conocido.

En la Figura 4.24 se muestra la construcción de la función subrogada con los valores sugeridos ahora contemplando doce puntos. Además, se observa un gráfico en la parte inferior a la función de adquisición, el valor máximo de esta función es el valor sugerido por la OB. El valor 0.481 sugerido se debe evaluar en la SDM cambiando el número de moléculas a simular.

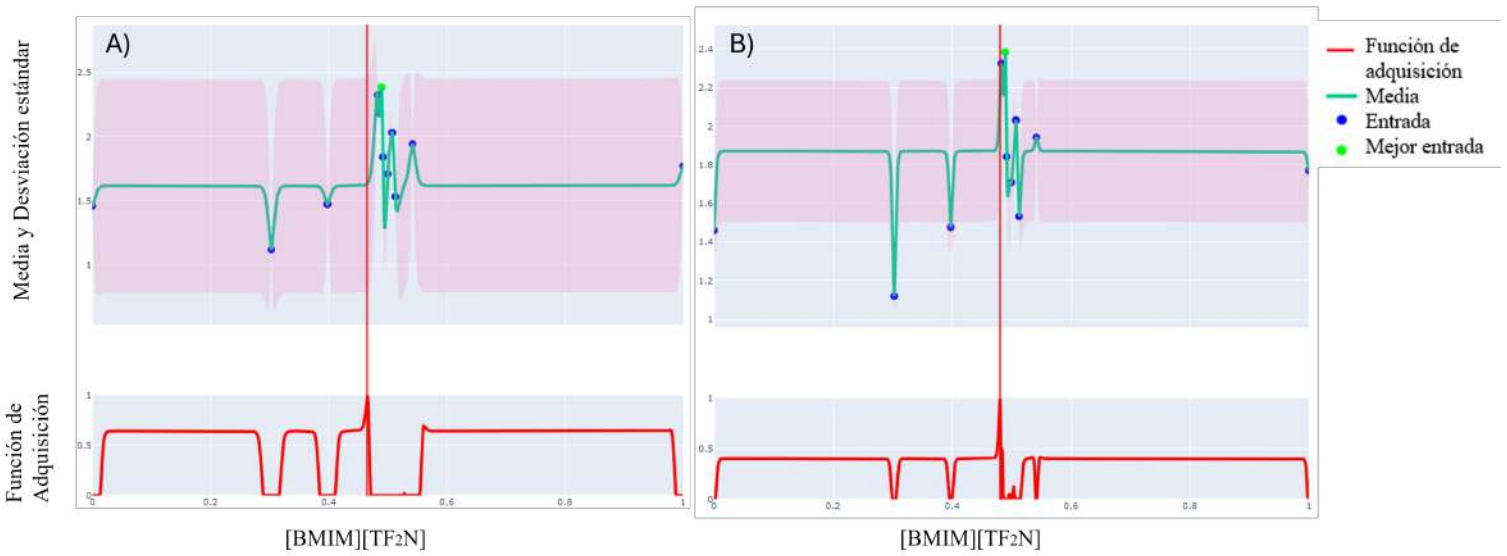


Figura 4.24: Doceava iteración de la OB para [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN]. A)Jitter:100 B)Jitter:0.1

El propósito de haber realizado estas dos evaluaciones fue demostrar que el algoritmo de OB no esta explorando en las zonas donde hay mayor incertidumbre, debido a que los PG indican que el máximo de la función se encuentra alrededor de la mezcla equimolar, limitándose únicamente a explotar esa región.

No obstante, la función subrogada presenta incertidumbres en los bordes de la función. Esta característica no sugiere necesariamente la necesidad de realizar más evaluaciones; más bien, es una consecuencia del valor de jitter utilizado. Este valor llevó al algoritmo de OB a efectuar una búsqueda centrada en lugar de una exploración exhaustiva del espacio de búsqueda, priorizando puntos estratégicos y descartando aquellos de menor relevancia.

Por lo tanto, se concluye que, con estas 12 evaluaciones, es suficiente para identificar el máximo de la función subrogada.

4.3. Resumen de resultados y análisis

La Figura 4.25 presenta el perfil de densidad del CO_2 para cada una de las iteraciones. Las mezclas de LIs que muestran capacidades de absorción notablemente diferentes son la mezcla de 0.303 de [BMIM][NTF2], que presenta un coeficiente de partición menor, y la mezcla de 0.490 [BMIM][NTF2], que demuestra ser la mezcla óptima que absorbe mayor número de moléculas de CO_2.

La absorción de CO_2 en LIs puede explicarse principalmente por la cohesión iónica que presentan estos compuestos. Esta cohesión se debe a las interacciones electrostáticas entre los iones, así como a las fuerzas de van der Waals, particularmente las interacciones de tipo Coulomb y de Lennard-Jones. Estas interacciones permiten que los LIs faciliten la captura y absorban moléculas de CO_2 en su estructura.

Con 12 evaluaciones, se consideró suficiente para identificar el máximo de la función subrogada. En la Figura 4.26 se observa como el algoritmo de OB, al iniciar la búsqueda del máximo global explora en diferentes áreas, mostrando una variabilidad inicial. Una vez que se aproxima al máximo global, la OB empieza a hacer la búsqueda de manera explotativa, concéntrandose en un espacio reducido y generando sugerencias repetitivas. De este modo, se determina que se ha encontrado el valor máximo de la función gaussiana subrogada.

La Figura 4.27 muestra la variación del coeficiente de partición del CO_2 en función de la composición del LI [BMIM][NTF2], utilizando los valores de composición sugeridos por la OB.

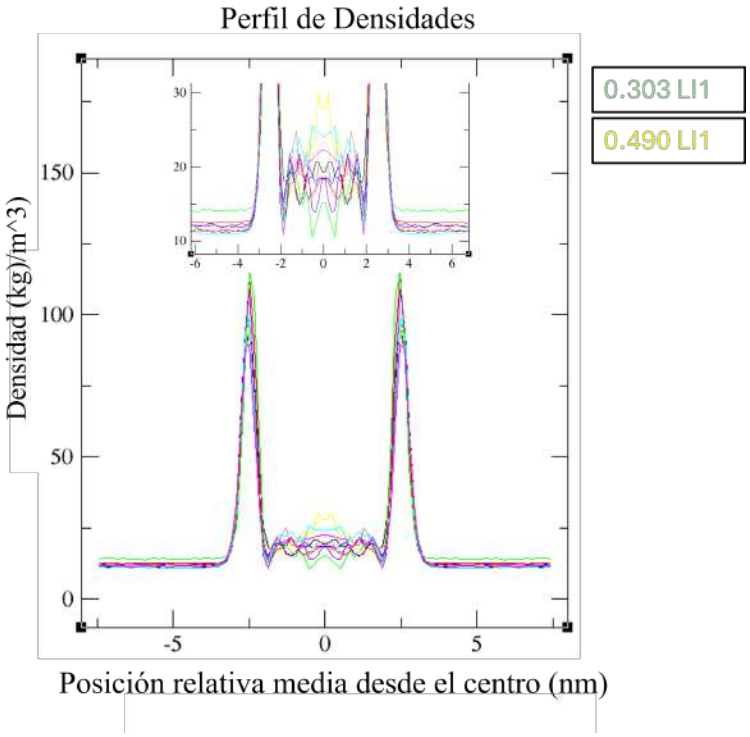


Figura 4.25: Comportamiento de CO_2 a diferentes composiciones de LI_1 a 900ns

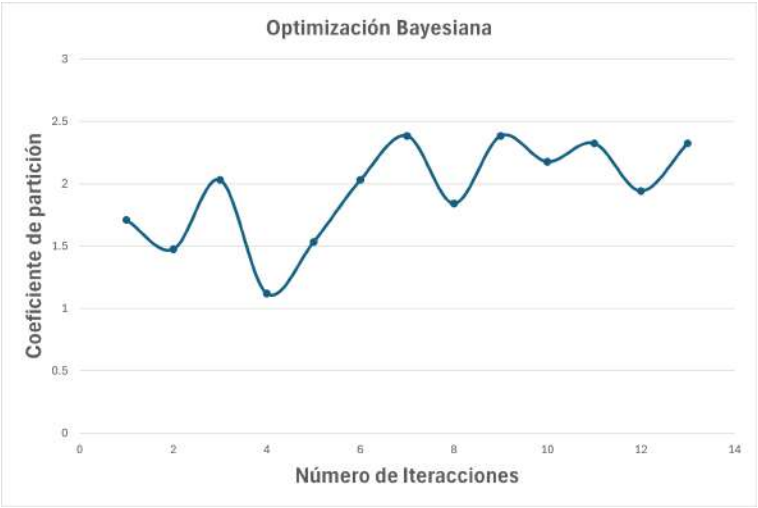


Figura 4.26: Comportamiento del coeficiente de partición de CO_2

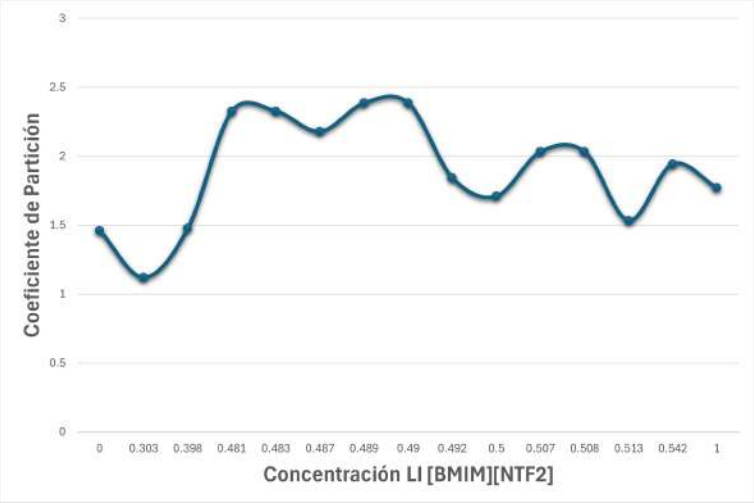


Figura 4.27: Coeficiente de partición del CO_2 vs fracción molar de LI_1

4.4. Absorción de CO_2 en las múltiples simulaciones

La Tabla 4.13 muestra un resumen de los valores sugeridos de composición de LI_1 [BMIM][NTF2], el coeficiente de partición del CO_2 calculado, y el porcentaje de absorción de CO_2. Se observa que el valor de composición 0.490 y 0.489 fueron los que presentaron el coeficiente de partición mayor en 900 ns. Dado que mezclas contienen el mismo número de moléculas, se seleccionó la primer mezcla por razones de practicidad. Por lo tanto, la mezcla óptima que absorbe mayor cantidad de CO_2 es la compuesta por 0.490 de [BMIM][BTF2] y 0.510 [EMIM][SCN]. Con el objetivo de verificar si la mezcla mejoró la capacidad de absorción individual, se incluyen los resultados de LIs en estado puro en la Tabla 4.14.

Tabla 4.13: Absorción de CO_2 en diferentes composiciones de la mezcla de LI [BMIM][NTF2]

No.	[BMIM][NTF2]	[EMIM][SCN]	Coef. Partición CO_2	% Absorción de CO_2
0	0.5	0.5	1.7095	60 %
1	0.398	0.602	1.4755	57 %
2	0.508	0.492	2.0309	64 %
3	0.303	0.697	1.1196	49 %
4	0.512	0.488	1.5329	58 %
5	0.507	0.493	2.0309	64 %
6	**0.490**	**0.510**	**2.3846**	**66 %**
7	0.492	0.508	1.8422	62 %
8	0.489	0.511	2.3846	66 %
9	0.487	0.513	2.1776	64 %
10	0.483	0.513	2.3251	65 %
11	0.542	0.508	1.9424	62 %
12	0.481	0.513	2.3251	65 %

Tabla 4.14: Absorción de CO_2 con cada LI

No.	[BMIM][NTF2]	[EMIM][SCN]	Coef. Partición CO_2	% Absorción de CO_2
1	1	0	1.77	60 %
2	0	1	1.46	53 %

El estudio realizado por Wamda [92] establece que el orden descendente de la capacidad de absorción de CO_2 con LIs es SCN < BF4 < NTF2. Estos hallazgos concuerdan con los resultados obtenidos en esta investigación, donde los coeficientes de partición del CO_2 obtenidos fueron $1.46 < 1.5087 < 1.77$.

Apartir de la Tabla 4.13 y Tabla 4.14, se verificó que la mezcla de LIs [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN] con la composición de 0.490 y 0.510, respectivamente, mejora la capacidad de absorción de CO_2. El LI [BMIM][NTF2], en estado puro, es un buen absorbente al ser capaz de absorber un 60 % de CO_2. Mientras que el LI [EMIM][SCN] demuestra ser un absorbente con menor capacidad de absorción, alcanzando un 53 %. Estos resultados corroboran la investigación de Zhang [5], la cual indica que un buen absorbente de LI debe contener Fluor en el anión, y que la capacidad de absorción mejora si catión posee una cadena unidad al compuesto ciclico es mas larga, con más átomos de carbono.

Así mismo, se observa que la composición de 0.303 de [BMIM] es la mezcla que absorbe menos moléculas de CO_2. La mezcla disminuye su capacidad de absorción incluso por debajo de la del LI_2 ([EMIM][SCN]) en estado puro. Esto podría atribuirse al tamaño de las moléculas de los LIs y a las fuerzas interatomicas que hay entre las moléculas.

La composición de LIs de 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 [EMIM][SCN] presentó mayor absorción de CO_2, con un porcentaje de 66 %. La Figura 4.28 muestra un antes y un después de la SDM de esta mezcla. En la parte superior de la Figura, se observa la caja de simulacion, donde en la parte interior se encuentra el arreglo de 100 moléculas de CO_2, y en los laterales, las 157 moléculas del LI_1 y 163 moléculas del LI_2 en el tiempo 0 ns. La parte inferior muestra la simulación al tiempo de 900 ns. En esta fase, se contabilizaron las moléculas de CO_2 fuera del cubo de la mezcla de LIs para obtener el porcentaje de absorción.

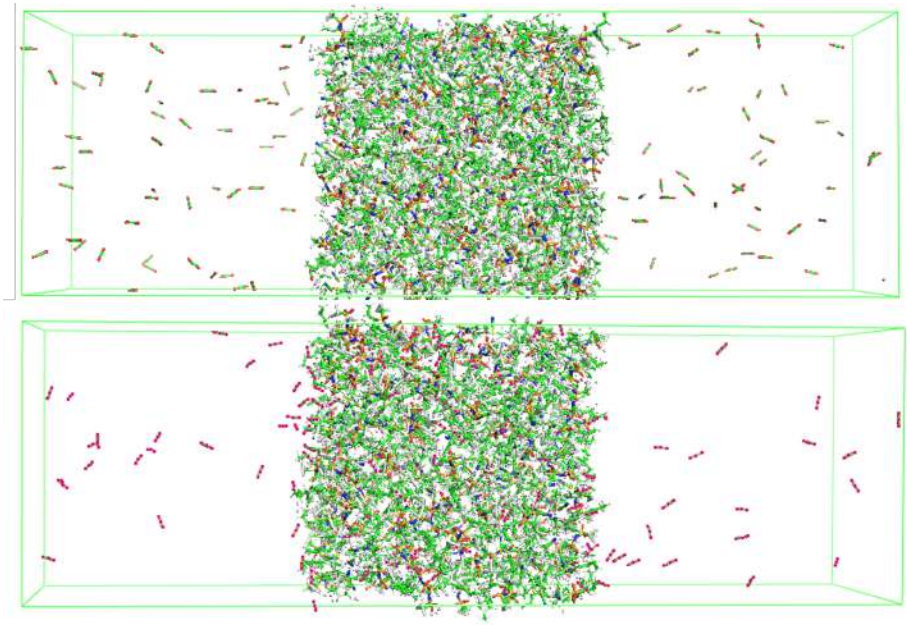


Figura 4.28: Absorción de CO_2 en 0.490 de [BMIM][NTF2]

La combinación de estas herramientas ha demostrado ser eficaz para acelerar el descubrimiento de nuevos materiales, contribuyendo así a la ingeniería de procesos desde sus cimientos, a escala nanométrica. Mediante modelos probabilísticos, como los empleados en la OB, es posible obtener un valor óptimo que maximice o minimice una función con un número reducido de pruebas, sirviendo como una guía eficiente para el diseño de experimentos. Esto permite reducir los costos computacionales y tiempo, al combinar la OB con SDM, que ofrecen información detallada a nivel atómico.

Otra vía para el descubrimiento de materiales es la experimentación en un laboratorio físico. Sin em-

bargo, el uso de SDM como un laboratorio virtual evita los costos asociados a la experimentación física, como los relacionados con reactivos y equipos. Además, la integración de estas metodologías (SDM y OB) no solo acelera el conocimiento sobre nuevos materiales, sino que también optimiza el uso de recursos en las primeras etapas del diseño de procesos, lo que resulta en un desarrollo más eficiente y sostenible.

La OB es una técnica probabilística que no requiere un modelo explícito para poder maximizar o minimizar la función; solo requiere, como mínimo, una entrada de datos x y y, lo que la hace adecuada para optimizar funciones costosas o desconocidas. Cabe recordar que cada simulación tomó aproximadamente siete días en una laptop. La OB también funciona como una guía de experimentos, permitiendo evitar la evaluación de puntos que no tienen gran relevancia. Esta es la razón por la que se descartan técnicas deterministas, como el descenso por gradiente, el método de Newton o la programación lineal, ya que estas requieren una función matemática explícita y sus derivadas para ser optimizadas. Estas técnicas suponen que la función es conocida y que es posible calcular sus gradientes, lo que las limita a ciertos tipos de problemas.

Capítulo 5

Conclusiones

La Simulación Dinámica de Molécular (SDM) y la Optimización Bayesiana (OB) son herramientas valiosas en campos diversos como en la ingeniería y el aprendizaje automático (Machine Learning).

La SDM es una herramienta determinista que permite obtener diversas propiedades físicas, como: energía potencial, energía cinética, energía de Coulomb, presión, temperatura, densidad y tensión superficial, viscosidad, entre otras. Los resultados positivos obtenidos con SDM justifican su uso continuo en investigaciones a diferentes escalas.

La OB, por otro lado, es una técnica extremadamente útil para guiar la experimentación mediante modelos probabilísticos y es usada en diferentes campos de ML, medicina, materiales, entre otros.

La combinación de ambas herramientas ha demostrado ser efectiva para abordar el problema planteado en este estudio.

Esta metodología evita la búsqueda basada en prueba y error, que consume tiempo computacional, permitiendo encontrar el máximo o mínimo de una función subrogada con un número reducido de iteraciones. Además, la OB es capaz de construir una función subrogada a partir de un único dato, no se requiere de gran número de datos para poder utilizar esta herramienta.

En este trabajo de investigación, 12 evaluaciones fueron suficientes para identificar el máximo de la función subrogada, con un máximo global correspondiente a un coeficiente de partición de CO_2 de 2.3846 para la mezcla de 0.490 de [BMIM][NTF2] y 0.510 de [EMIM][SCN]. Con esta composición de LIs, se logró absorber un 66 % de CO_2, confirmando que esta mezcla mejora significativamente las propiedades de absorción en comparación con los LIs individuales.

La metodología empleada y los resultados obtenidos alientan a continuar en esta línea de investigación, y encontrar otras mezclas de LIs que absorban mayor cantidad de CO_2 de una manera rápida al combinar ambas herramientas.

5.1. Trabajo a futuro:

1. Analizar la misma mezcla de LIs, [BMIM][NTF2] y [EMIM][SCN], incorporando agua, dado que se han encontrado investigaciones sobre combinaciones de LIs-H_2O.

2. Evaluar diferentes componentes en la mezcla de LIs, incluyendo la posibilidad de analizar una mezcla ternaria.

3. Incluir en la OB variables adicionales como presión (P), temperatura (T), costos y la toxicidad de los LIs.

4. Analizar la absorción física del CO_2 utilizando un simulador dinámico de procesos, se podría combinar simultáneamente con la OB para determinar parámetros como el número de platos o la altura de la torre de absorción.

5. Evaluar diferentes funciones de adquisición o diferentes valores de jitter.

Bibliografía

[1] Cassia, R., Nocioni, M., Correa-Aragunde, N., & Lamattina, L. (2018). Climate change and the impact of greenhouse gasses: CO_2 and NO, friends and foes of plant oxidative stress. In Frontiers in Plant Science (Vol. 9). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00273

[2] Rocque, R. J., Beaudoin, C., Ndjaboue, R., Cameron, L., Poirier-Bergeron, L., Poulin-Rheault, R. A., Fallon, C., Tricco, A. C., & Witteman, H. O. (2021). Health effects of climate change: An overview of systematic reviews. BMJ Open, 11(6). https://doi.org/10.1136/bmjopen-2020-046333

[3] Silva-Beard, A., Flores-Tlacuahuac, A., & Rivera-Toledo, M. (2022). Optimal computer-aided molecular design of ionic liquid mixtures for post-combustion carbon dioxide capture. Computers and Chemical Engineering, 157. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107622

[4] Cailliez, F., & Pernot, P. (2011). Statistical approaches to forcefield calibration and prediction uncertainty in molecular simulation. Journal of Chemical Physics, 134(5). https://doi.org/10.1063/1.3545069

[5] Zhang, X., Zhang, X., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, S., & Huang, Y. (2012). Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress. In Energy and Environmental Science (Vol. 5, Issue 5, pp. 6668–6681). https://doi.org/10.1039/c2ee21152a

[6] Krems, R. v. (2019). Bayesian machine learning for quantum molecular dynamics. Physical Chemistry Chemical Physics, 21(25), 13392–13410. https://doi.org/10.1039/C9CP01883B

[7] Hashimoto, W., Tsuji, Y., & Yoshizawa, K. (2020). Optimization of Work Function via Bayesian Machine Learning Combined with First-Principles Calculation. Journal of Physical Chemistry C, 124(18), 9958–9970. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01106

[8] Koutsoukos, S., Philippi, F., Malaret, F., & Welton, T. (2021). A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space. In Chemical Science (Vol. 12, Issue 20, pp. 6820–6843). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/d1sc01000j

[9] Carrera, G., & Aires-de-Sousa, J. (2005). Estimation of melting points of pyridinium bromide ionic liquids with decision trees and neural networks. Green Chemistry, 7(1), 20–27. https://doi.org/10.1039/b408967g

[10] Cerecedo-Cordoba, J. A., Frausto-Solís, J., & González Barbosa, J. J. (2020). NeuroFramework: A package based on neuroevolutionary algorithms to estimate the melting temperature of ionic liquids. SoftwareX, 11. https://doi.org/10.1016/j.softx.2020.100448

[11] Diwale, S., Eisner, M. K., Carpenter, C., Sun, W., Rutledge, G. C., & Braatz, R. D. (2022). Bayesian optimization for material discovery processes with noise. Molecular Systems Design and Engineering, 7(6), 622–636. https://doi.org/10.1039/d1me00154j

[12] Sun, Z., Gong, Z., Zheng, L., Kalhor, P., Huai, Z., & Liu, Z. (2022). Molecular modelling of ionic liquids: General guidelines on fixed-charge force fields for balanced descriptions. Journal of Ionic Liquids, 2(2), 100043. https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100043

[13] Jia, X., Hu, X., Su, K., Wang, W., & Du, C. (2022). Molecular screening of ionic liquids for CO_2 absorption and molecular dynamic simulation. Open Chemistry, 20(1), 379–387. https://doi.org/10.1515/chem-2022-0154

[14] Babarao, R., Dai, S., & Jiang, D. (2011). Understanding the High Solubility of CO_2 in an Ionic Liquid with the Tetracyanoborate Anion. The Journal of Physical Chemistry B, 115(32), 9789–9794. https://doi.org/10.1021/jp205399r

[15] Abraham, M., Berk, H., Alekseenko, A., & Wingbermuehle, S. (2023). Learn to code in GROMACS (Edition 2023). Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.10276348

[16] kimitsu Ishii and Ryunosuke Kamijyo and Akinori Yamanaka and Akiyasu Yamamoto. (2022) BOXVIA: Bayesian optimization executable and visualizable application. SoftwareX. 18, 101019. https://doi.org/10.1016/j.softx.2022.101019.

[17] Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., le Quéré, C., Luijkx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Alkama, R., ... Zheng, B. (2022). Global Carbon Budget 2022. Earth System Science Data, 14(11), 4811–4900. https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022

[18] Lenssen, N. J. L., Schmidt, G. A., Hansen, J. E., Menne, M. J., Persin, A., Ruedy, R., & Zyss, D. (2019). Improvements in the GISTEMP Uncertainty Model. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 124(12), 6307–6326. https://doi.org/10.1029/2018JD029522

[19] Friedlingstein et al., 2020 : The Global Carbon Budget 2020, Earth System Science Data. Available at: https://essd.copernicus.org/preprints/essd-2020-286/

[20] Instituto Goddard de Estudios Espaciales (GISS) de la NASA. (2023) https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/temperatura-global?intent=111

[21] Hannah Ritchie (2020) - "Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?" Published online at OurWorldinData.org. Retrieved from: 'https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector' [Online Resource]

[22] Administration, N. O. and A. (2022, August 4). National Oceanic and Atmospheric Administration U.S. Department of Commerce. Https://Gml.Noaa.Gov/Ccgg/Data/Co2.Html.

[23] Yu, K. M. K., Curcic, I., Gabriel, J., & Tsang, S. C. E. (2008). Recent advances in CO_2 capture and utilization. In ChemSusChem (Vol. 1, Issue 11, pp. 893–899). https://doi.org/10.1002/cssc.200800169

[24] Global Carbon Budget (2023) – with major processing by Our World in Data. (n.d.).

[25] Alassali A, Aboud N, Kuchta K, Jaeger P, Zeinolebadi A. Assessment of Supercritical CO_2 Extraction as a Method for Plastic Waste Decontamination. Polymers. 2020; 12(6):1347. https://doi.org/10.3390/polym12061347

[26] Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO_2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2(1), 9–20. https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1

[27] Aghaie, M., Rezaei, N., & Zendehboudi, S. (2018). A systematic review on CO_2 capture with ionic liquids: Current status and future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 96, 502-525. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004

[28] Karimi, M., Hillestad, M., & Svendsen, H. F. (2011). Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO_2 capture. Chemical Engineering Research and Design, 89(8), 1229–1236. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.03.005

[29] Yamada, H. (2021). Amine-based capture of CO_2 for utilization and storage. Polymer Journal, 53(1), 93–102. https://doi.org/10.1038/s41428-020-00400-y

[30] Pearson, P., Hollenkamp, A. F., & Meuleman, E. (2013). Electrochemical investigation of corrosion in CO_2 capture plants—Influence of amines. Electrochimica Acta, 110, 511–516. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.036

[31] Arstad, B., Blom, R., & Swang, O. (2007). CO_2 absorption in aqueous solutions of alkanolamines: Mechanistic insight from quantum chemical calculations. The Journal of Physical Chemistry A, 111(7), 1222-1228. https://doi.org/10.1021/jp065301v

[32] Wu, X., Liu, Z., Huang, S., & Wang, W. (2005). Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF4] and acetonitrile by a refined force field. Physical Chemistry Chemical Physics, 7(14), 2771–2779. https://doi.org/10.1039/b504681p

[33] Blanchard, L., Hancu, D., Beckman, E. et al. (1999) Green processing using ionic liquids and CO_2. Nature 399, 28–29. https://doi.org/10.1038/19887

[34] Park, Y., Lin, K.-Y. A., Park, A.-H. A., & Petit, C. (2015). Recent advances in anhydrous solvents for CO_2 capture: Ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials. Frontiers in Energy Research, 3. https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00042

[35] Lim, B.-H., Choe, W.-H., Shim, J.-J., Ra, C. S., Tuma, D., Lee, H., & Lee, C. S. (2009). High-pressure solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with anions $[PF_6]$ and $[BF_4]$. Korean Journal of Chemical Engineering, 26(4), 1130–1136. https://doi.org/10.1007/s11814-009-0188-5

[36] Liu, Y., Dai, Z., Zhang, Z., Zeng, S., Li, F., Zhang, X., Nie, Y., Zhang, L., Zhang, S., & Ji, X. (2021). Ionic liquids/deep eutectic solvents for CO_2 capture: Reviewing and evaluating. Green Energy & Environment, 6(3), 314–328. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.024

[37] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 11258643, 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Retrieved September 17, 2024 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11258643.

[38] Klähn, Marco and Seduraman, Abirami. (2015) What Determines CO_2 Solubility in Ionic Liquids? A Molecular Simulation Study. The Journal of Physical Chemistry B. 119(31). 10066-10078. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b03674

[39] Bhattacharyya, S., Filippov, A., & Shah, F. U. (2017). High CO_2 absorption capacity by chemisorption at cations and anions in choline-based ionic liquids. Physical Chemistry Chemical Physics, 19(46), 31216-31226. The Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/C7CP07059D

[40] Wu, Y., Xu, J., Mumford, K., Stevens, G. W., Fei, W., & Wang, Y. (2020). Recent advances in carbon dioxide capture and utilization with amines and ionic liquids. Green Chemical Engineering, 1(1), 16–32. https://doi.org/10.1016/j.gce.2020.09.005

[41] Hong Huang, Ralf Peters, Remzi Can Samsun, Detlef Stolten, Chang He, Xiantai Zhou. (2024).A novel intercooling carbon dioxide capture process using ionic liquids with ultra-low energy consumption. Energy. 301, 131670. https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131670.

[42] Organización de las Naciones Unidas. (s.f.). Objetivos de Desarrollo Sostenible. https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/

[43] E N Pistikopoulos, Ana Barbosa-Povoa, Jay H Lee, Ruth Misener, Alexander Mitsos, G V Reklaitis, V Venkatasubramanian, Fengqi You, Rafiqul Gani. (2021) Process systems engineering – The generation next?, Computers & Chemical Engineering, Volume 147, 107252, ISSN 0098-1354, https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107252

[44] Smirnov, Vladimir & Evstigneev, Alexandr & Korolev, Evgeniy. (2017). Multiscale material design in construction. MATEC Web of Conferences. 106. 03027. https://doi.org/10.1051/matecconf/201710603027.

[45] Cygan, R. T., Nagy, K. L., & Brady, P. v. (1998). Molecular Models of Cesium Sorption on Kaolinite. In Adsorption of Metals by Geomedia (pp. 383–399). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-012384245-9/50019-0

[46] John, W. , Daily. (2019). Statistical Thermodynamics: An Engineering Approach.

[47] Maginn, E. J., & Elliott, J. R. (2010). Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. Industrial and Engineering Chemistry Research, 49(7), 3059–3078. https://doi.org/10.1021/ie901898k

[48] González Andrade, M., Hernández Alcántara, G., Martínez González, J. J., Ramírez Silva, L. H., & Vilchis Landeros, M. M. (2021). Simulaciones de Dinámica Molecular: Protocolo general para un sistema proteína-ligando. Mensaje Bioquímico, 45, 121-133

[49] H. Bekker, H.J.C. Berendsen, E.J. Dijkstra, S. Achterop, R. van Drunen, D. van der Spoel, A. Sijbers, and H. Keegstra et al., (1993). "Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations"; pp. 252–256 in Physics computing 92. Edited by R.A. de Groot and J. Nadrchal. World Scientific, Singapore.

[50] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. Computer Physics Communications, 271, 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171

[51] Andreas W. Götz, Mark J. Williamson, Dong Xu, Duncan Poole, Scott Le Grand, and Ross C. Walker. (2012). Routine Microsecond Molecular Dynamics Simulations with AMBER on GPUs. 1. Generalized Born. Journal of Chemical Theory and Computation. 8 (5), 1542-1555. https://doi.org/10.1021/ct200909j

[52] B. R. Brooks, C. L. Brooks III, A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus. (2009). CHARMM: The Biomolecular simulation Program, J. Comp. Chem. 30, 1545-1615.

[53] James C. Phillips, David J. Hardy, Julio D. C. Maia, John E. Stone, Joao V. Ribeiro, Rafael C. Bernardi, Ronak Buch, Giacomo Fiorin, Jerome Henin, Wei Jiang, Ryan McGreevy, Marcelo C. R. Melo, Brian K. Radak, Robert D. Skeel, Abhishek Singharoy, Yi Wang, Benoit Roux, Aleksei Aksimentiev, Zaida Luthey-Schulten, Laxmikant V. Kale, Klaus Schulten, Christophe Chipot, and Emad Tajkhorshid. (2020). Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD. Journal of Chemical Physics, 153:044130. doi:10.1063/5.0014475

[54] González Andrade, M. (2021). Aplicaciones de simulaciones de dinámica molecular en proteínas. . MENSAJE BIOQUÍMICO, 45, 121133.

[55] González, M.A. (2011) Force fields and molecular dynamics simulations.JDN. 12. 169-200. https://doi.org/10.1051/sfn/201112009

[56] Liu, Zhiping and Huang, Shiping and Wang, Wenchuan. (2004). A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry B. 108(34).12978-12989. https://doi.org/10.1021/jp048369o

[57] Sprenger, K. G.; Jaeger, V. W.; Pfaendtner, J. (2015). The general amber force field (gaff) can accurately predict thermodynamic and transport properties of many ionic liquids. J. Phys. Chem. B. 119. 5882– 5895. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b00689

[58] Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., & Tirado-Rives, J. (1996). Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. Journal of the American Chemical Society, 118, 11225-11236. https://doi.org/10.1021/ja9621760

[59] Canongia Lopes, Jose Nuno & Pádua, Agílio. (2012). CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. Theoretical Chemistry Accounts. 131. https://doi.org/10.1007/s00214-012-1129-7.

[60] Manuel Martínez-Jiménez, Martha Serrano-Ocaña, José Alejandre. (2021). United atom model for ionic liquids: UAM-IL, Journal of Molecular Liquids.329. 115488. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115488.

[61] Canongia Lopes, Jose Nuno & Deschamps, Johnny & Pádua, Agílio. (2004). Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. The Journal of Physical Chemistry B. 108. 2038-2047. https://doi.org/10.1021/jp0362133.

[62] Agilio Padua.https://github.com/agiliopadua/clandpol

[63] Canongia Lopes, J. N., & Pádua, A. A. H. (2012). CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. In Theoretical Chemistry Accounts (Vol. 131, Issue 3, pp. 1–11). Springer New York LLC. https://doi.org/10.1007/s00214-012-1129-7

[64] Aghaie, M., Rezaei, N., & Zendehboudi, S. (2020). New insights into bulk and interface properties of [Bmim][Ac]/[Bmim][BF4] ionic liquid/CO_2 systems — Molecular dynamics simulation approach. Journal of Molecular Liquids, 317, 113497. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113497

[65] Köddermann, T., Paschek, D., & Ludwig, R. (2007). Molecular dynamic simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics. ChemPhysChem, 8(17), 2464-2470. https://doi.org/10.1002/cphc.200700552

[66] Schrödinger, LLC. (2015). The PyMOL Molecular Graphics System (Version 1.8).

[67] Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. Journal of Computational Chemistry, 30(13), 2157–2164. https://doi.org/10.1002/jcc.21224

[68] Harris, J. G., & Yung, K. H. (1995). Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. The Journal of Physical Chemistry, 99(31), 12021-12024. https://doi.org/10.1021/j100031a034

[69] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, Comp Phys Commun, 91 (1995) 43. https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E

[70] J. M. Martínez and L. Martínez. (2003). Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. Journal of Computational Chemistry, 24(7):819-825.

[71] Abraham, M., Alekseenko, A., Basov, V., Bergh, C., Briand, E., Brown, A., Doijade, M., Fiorin, G., Fleischmann, S., Gorelov, S., Gouaillardet, G., Grey, A., Irrgang, M. E., Jalalypour, F., Jordan, J., Kutzner, C., Lemkul, J. A., Lundborg, M., Merz, P., ... Lindahl, E. (2024). GROMACS 2024.2 Manual (2024.2). Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.11148638

[72] Tobias, D. J., Martyna, G. J., & Klein, M. L. (1993). Molecular dynamics simulations of a protein in the canonical ensemble. The Journal of Physical Chemistry, 97(49), 12959–12966. https://doi.org/10.1021/j100151a052

[73] Sun, Y., Zuo, Z., Shen, G., Held, C., Lu, X., & Ji, X. (2021). Modeling interfacial properties of ionic liquids with ePC-SAFT combined with density gradient theory. Fluid Phase Equilibria, 536(112984), 112984. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112984

[74] Parra Figueredo, J. G., Iza, P., & Perozo, E. (2021). Una guía para la estimación de la tensión interfasiales y el espesor de la interface de un sistema agua/hidrocarburo usando el programa gromacs-4.5.4. Educación Química, 32(3), 80. https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2021.3.76027

[75] Soori, M., Arezoo, B., & Dastres, R. (2023). Artificial intelligence, machine learning and deep learning in advanced robotics, a review. Cognitive Robotics, 3, 54–70. https://doi.org/10.1016/j.cogr.2023.04.001

[76] Garnett, R. (2023). Bayesian Optimization. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781108348973

[77] Hutter, F. (2014). Bayesian Optimization for More Automatic Machine Learning. MetaSel@ECAI.

[78] Jia Wu, Xiu-Yun Chen, Hao Zhang, Li-Dong Xiong, Hang Lei, Si-Hao Deng, (2019). Hyperparameter Optimization for Machine Learning Models Based on Bayesian Optimizationb, Journal of Electronic Science and Technology, Volume 17, Issue 1, Pages 26-40. https://doi.org/10.11989/JEST.1674-862X.80904120.

[79] On bayesian methods for seeking the extremum (pp. 400–404). https://doi.org/10.1007/3-540-07165-2_55

[80] Basha, N., Savage, T., McDonough, J., del Rio Chanona, E. A., & Matar, O. K. (2023). Discovery of mixing characteristics for enhancing coiled reactor performance through a Bayesian optimisation-CFD approach. Chemical Engineering Journal, 473, 145217. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145217

[81] Galuzzi, B. G., Giordani, I., Candelieri, A., Perego, R., & Archetti, F. (2020). Hyperparameter optimization for recommender systems through Bayesian optimization. Computational Management Science, 17(4), 495–515. https://doi.org/10.1007/s10287-020-00376-3

[82] Frazier, P. I. (2018). A tutorial on Bayesian optimization. arXiv. https://arxiv.org/abs/1807.02811

[83] Jia Wu, Xiu-Yun Chen, Hao Zhang, Li-Dong Xiong, Hang Lei, Si-Hao Deng.(2019). Hyperparameter Optimization for Machine Learning Models Based on Bayesian Optimization$_b$, Journal of Electronic Science and Technology,17-1, 26-40. https://doi.org/10.11989/JEST.1674-862X.80904120.

[84] Yang, C., Wang, Y., Zhang, A., Fan, H., & Guo, L. (2023). A random forest algorithm combined with Bayesian optimization for atmospheric duct estimation. Remote Sensing, 15(17), 4296. https://doi.org/10.3390/rs15174296

[85] Roman, I., Santana, R., Mendiburu, A., Lozano, J.A. (2014). Dynamic kernel selection criteria for Bayesian optimization. In: BayesOpt 2014: NIPS Workshop on Bayesian Optimization, Montreal. http://bayesopt.github.io/papers/paper13.pdf

[86] Snoek, J., Larochelle, H., & Adams, R. P. (2012). Practical Bayesian optimization of machine learning algorithms. Advances in Neural Information Processing Systems, 25, 2960-2968. https://doi.org/10.48550/arXiv.1206.2944

[87] Rana, S., Li, C., Gupta, S., Nguyen, V. & Venkatesh, S.. (2017). High Dimensional Bayesian Optimization with Elastic Gaussian Process. Proceedings of the 34th International Conference on Machine Learning, in Proceedings of Machine Learning Research70:2883-2891 Available from https://proceedings.mlr.press/v70/rana17a.html.

[88] Frazier, P. I. (2018). A tutorial on Bayesian optimization. https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.02811

[89] Pawar, A. A., & Warbhe, U. (2021). Optimizing Bayesian acquisition functions in Gaussian processes. ArXiv. https://doi.org/10.48550/arXiv.2111.04930

[90] Y. Morita, S. Rezaeiravesh, N. Tabatabaei, R. Vinuesa, K. Fukagata, P. Schlatter. (2022) Applying Bayesian optimization with Gaussian process regression to computational fluid dynamics problems. Journal of Computational Physics, 449-110788. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2021.110788.

[91] Shiflett, M. B., & Yokozeki, A. (2005). Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF_6] and [bmim][BF_4]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(12), 4453–4464. https://doi.org/10.1021/ie058003d

[92] Faisal Elmobarak, W., Almomani, F., Tawalbeh, M., Al-Othman, A., Martis, R., & Rasool, K. (2023). Current status of CO_2 capture with ionic liquids: Development and progress. Fuel, 344, 128102. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128102

Apéndice A

Documentos necesarios para la simulación en GROMACS

[BMIM][NTF2]

El archivo .zmat que se presenta a continuación describe la estructura molecular de c4c1im+ utilizando el formato Z-matriz. Este formato especifica cómo están conectados los átomos a través de enlaces, ángulos y torsiones, lo que facilita los cálculos de energía y simulaciones en química computacional.

.zmat de [BMIM]

```
c4c1im+
1   NA
2   CR    1  1.315
3   NA    2  1.315   1  109.8
4   CW    3  1.378   2  108.0    1    0.0
5   CW    4  1.341   3  107.1    2    0.0
6   C1    1  1.466   5  125.6    4  180.0
7   HCR   2  1.080   1  125.1    3  180.0
8   C1A   3  1.466   2  126.3    1  180.0
9   HCW   4  1.080   3  126.45   2  180.0
10  HCW   5  1.080   4  126.45   3  180.0
11  H1    6  1.090   1  109.5    5   60.0
12  H1    6  1.090   1  109.5    5  180.0
13  H1    6  1.090   1  109.5    5  300.0
14  C2    8  1.529   3  109.5    4  180.0
```

```
15  H1    8  1.090   3  109.5   14  120.0
16  H1    8  1.090   3  109.5   14  240.0
17  CS   14  1.529   8  109.5    3  180.0
18  HC   14  1.090   8  109.5   17  120.0
19  HC   14  1.090   8  109.5   17  240.0
20  CT   17  1.529  14  109.5    8  180.0
21  HC   17  1.090  14  109.5    8   60.0
22  HC   17  1.090  14  109.5    8  300.0
23  HC   20  1.090  17  109.5   14  180.0
24  HC   20  1.090  17  109.5   14   60.0
25  HC   20  1.090  17  109.5   14  300.0
connect  5  1
improper  2  5  1  6
improper  1  3  2  7
improper  2  4  3  8
improper  3  5  4  9
improper  1  4  5 10
il.ff
```

El archivo .gro que se muestra a continuación contiene la descripción de la estructura atómica de c4c1im+. Este archivo incluye información sobre la posición y el tipo de cada átomo, así como la conectividad entre ellos. Los datos están organizados en columnas que indican el nombre del átomo, el número de índice, las coordenadas en el espacio tridimensional y otros detalles relevantes para su uso en simulaciones de dinámica molecular en GROMACS.

.gro de [BMIM]

```
25
    1BMM    NA1   1  -0.086   0.051   0.034
    1BMM    NA2   2   0.078  -0.096   0.064
    1BMM    CR1   3   0.046   0.035   0.056
    1BMM    HR1   4   0.118   0.114   0.064
    1BMM    CW1   5  -0.139  -0.073   0.029
    1BMM    HW1   6  -0.243  -0.096   0.011
```

```
   1BMM    CW2   7  -0.037  -0.164   0.047
   1BMM    HW2   8  -0.046  -0.272   0.047
   1BMM    CM1   9   0.211  -0.152   0.086
   1BMM    HM1  10   0.279  -0.121   0.005
   1BMM    HM2  11   0.251  -0.117   0.183
   1BMM    HM3  12   0.207  -0.263   0.087
   1BMM    CA1  13  -0.162   0.176   0.014
   1BMM    HA1  14  -0.132   0.223  -0.082
   1BMM    HA2  15  -0.269   0.149   0.002
   1BMM    CS1  16  -0.154   0.277   0.130
   1BMM    HS1  17  -0.231   0.354   0.111
   1BMM    HS2  18  -0.179   0.227   0.225
   1BMM    CS2  19  -0.021   0.354   0.145
   1BMM    HS3  20  -0.033   0.427   0.228
   1BMM    HS4  21   0.062   0.287   0.174
   1BMM    CT1  22   0.018   0.433   0.019
   1BMM    HT1  23  -0.063   0.504  -0.009
   1BMM    HT2  24   0.111   0.491   0.038
   1BMM    HT3  25   0.039   0.365  -0.066
  1.00000   1.00000   1.00000
```

El archivo .itp que se presenta a continuación describe la estructura atómica de la molécula c4c1im+. En este archivo se definen los tipos de moléculas, así como la disposición atómica, los enlaces, ángulos y dihedrales, proporcionando parámetros cruciales para la caracterización y análisis de interacciones moleculares en simulaciones de dinámica molecular.

.itp de [BMIM]

```
[ moleculetype ]
; name nrexcl
 BMIM 3
 [ atoms ]
; nr type resnr residu atom cgnr charge mass
 1 NA 1 BMM NA1 1 0.176 14.007
```

```
 2 NA 1 BMM NA2 2 0.176 14.007
 3 CR 1 BMM CR1 3 -0.072 12.011
 4 HR 1 BMM HR1 3 0.268 1.008
 5 CW 1 BMM CW1 4 -0.192 12.011
 6 HW 1 BMM HW1 4 0.266 1.008
 7 CW 1 BMM CW2 5 -0.192 12.011
 8 HW 1 BMM HW2 5 0.266 1.008
 9 CM 1 BMM CM1 6 -0.28 12.011
 10 HM 1 BMM HM1 6 0.144 1.008
 11 HM 1 BMM HM2 6 0.144 1.008
 12 HM 1 BMM HM3 6 0.144 1.008
 13 CA 1 BMM CA1 7 -0.136 12.011
 14 HA 1 BMM HA1 7 0.144 1.008
 15 HA 1 BMM HA2 7 0.144 1.008
 16 CS 1 BMM CS1 8 -0.096 12.011
 17 HS 1 BMM HS1 8 0.048 1.008
 18 HS 1 BMM HS2 8 0.048 1.008
 19 CS 1 BMM CS2 9 -0.096 12.011
 20 HS 1 BMM HS3 9 0.048 1.008
 21 HS 1 BMM HS4 9 0.048 1.008
 22 CT 1 BMM CT1 10 -0.192 12.011
 23 HT 1 BMM HT1 10 0.064 1.008
 24 HT 1 BMM HT2 10 0.064 1.008
 25 HT 1 BMM HT3 10 0.064 1.008
 [ bonds ]
; ai aj funct c0(nm) c1(kJ mol-1 nm-2)
 1 3 1 0.1315 399153.6 ; NA-CR
 1 5 1 0.1378 357313.6 ; NA-CW
 1 13 1 0.1476 282001.6 ; NA-CA
 2 3 1 0.1315 399153.6 ; NA-CR
 2 7 1 0.1378 357313.6 ; NA-CW
 2 9 1 0.1465 282001.6 ; NA-CM
 3 4 1 0.1069 307105.6 ; CR-HR
```

```
 5 6 1 0.1068 307105.6 ; CW-HW
 5 7 1 0.1336 435136.0 ; CW-CW
 7 8 1 0.1068 307105.6 ; CW-HW
 9 10 1 0.1080 284512.0 ; CM-HM
 9 11 1 0.1080 284512.0 ; CM-HM
 9 12 1 0.1080 284512.0 ; CM-HM
 13 14 1 0.1080 284512.0 ; CA-HA
 13 15 1 0.1080 284512.0 ; CA-HA
 13 16 1 0.1526 224262.4 ; CA-CS
 16 17 1 0.1087 284512.0 ; CS-HS
 16 18 1 0.1087 284512.0 ; CS-HS
 16 19 1 0.1531 224262.4 ; CS-CS
 19 20 1 0.1087 284512.0 ; CS-HS
 19 21 1 0.1087 284512.0 ; CS-HS
 19 22 1 0.1528 224262.4 ; CS-CT
 22 23 1 0.1084 284512.0 ; CT-HT
 22 24 1 0.1084 284512.0 ; CT-HT
 22 25 1 0.1084 284512.0 ; CT-HT
 [ angles ]
; ai aj ak funct c0(deg) c1(kJ mol-1 rad-2)
 1 3 2 1 109.80 585.76 ; NA-CR-NA
 1 3 4 1 125.10 292.88 ; NA-CR-HR
 1 5 6 1 122.00 292.88 ; NA-CW-HW
 1 5 7 1 107.10 585.76 ; NA-CW-CW
 1 13 14 1 107.50 313.80 ; NA-CA-HA
 1 13 15 1 107.50 313.80 ; NA-CA-HA
 1 13 16 1 113.00 488.27 ; NA-CA-CS
 2 3 4 1 125.10 292.88 ; NA-CR-HR
 2 7 5 1 107.10 585.76 ; NA-CW-CW
 2 7 8 1 122.00 292.88 ; NA-CW-HW
 2 9 10 1 109.20 313.80 ; NA-CM-HM
 2 9 11 1 109.20 313.80 ; NA-CM-HM
 2 9 12 1 109.20 313.80 ; NA-CM-HM
```

```
5 1 3 1 107.90 585.76 ; CW-NA-CR
5 7 8 1 130.90 292.88 ; CW-CW-HW
7 2 3 1 107.90 585.76 ; CW-NA-CR
7 5 6 1 130.90 292.88 ; CW-CW-HW
9 2 3 1 126.40 585.76 ; CM-NA-CR
9 2 7 1 125.60 585.76 ; CM-NA-CW
11 9 10 1 109.80 276.14 ; HM-CM-HM
12 9 10 1 109.80 276.14 ; HM-CM-HM
12 9 11 1 109.80 276.14 ; HM-CM-HM
13 1 3 1 126.80 585.76 ; CA-NA-CR
13 1 5 1 125.30 585.76 ; CA-NA-CW
13 16 17 1 108.60 313.80 ; CA-CS-HS
13 16 18 1 108.60 313.80 ; CA-CS-HS
13 16 19 1 113.30 488.27 ; CA-CS-CS
14 13 15 1 108.90 276.14 ; HA-CA-HA
14 13 16 1 111.10 313.80 ; HA-CA-CS
15 13 16 1 111.10 313.80 ; HA-CA-CS
16 19 20 1 109.60 313.80 ; CS-CS-HS
16 19 21 1 109.60 313.80 ; CS-CS-HS
16 19 22 1 112.30 488.27 ; CS-CS-CT
17 16 18 1 106.70 276.14 ; HS-CS-HS
19 16 17 1 109.60 313.80 ; CS-CS-HS
19 16 18 1 109.60 313.80 ; CS-CS-HS
19 22 23 1 111.10 313.80 ; CS-CT-HT
19 22 24 1 111.10 313.80 ; CS-CT-HT
19 22 25 1 111.10 313.80 ; CS-CT-HT
21 19 20 1 106.70 276.14 ; HS-CS-HS
22 19 20 1 109.70 313.80 ; CT-CS-HS
22 19 21 1 109.70 313.80 ; CT-CS-HS
24 22 23 1 107.90 276.14 ; HT-CT-HT
25 22 23 1 107.90 276.14 ; HT-CT-HT
25 22 24 1 107.90 276.14 ; HT-CT-HT
```

```
 [ dihedrals ]
; ai aj ak al funct c0 c1 c2 c3(kJ/mol)
 1 5 7 2 5 0.000 44.980 0.000 0.000 ; NA-CW-CW-NA
 1 5 7 8 5 0.000 44.980 0.000 0.000 ; NA-CW-CW-HW
 1 13 16 17 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; NA-CA-CS-HS
 1 13 16 18 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; NA-CA-CS-HS
 1 13 16 19 5 -3.297 3.347 1.674 0.000 ; NA-CA-CS-CS
 3 1 5 6 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CR-NA-CW-HW
 3 1 5 7 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CR-NA-CW-CW
 3 1 13 14 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; CR-NA-CA-HA
 3 1 13 15 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; CR-NA-CA-HA
 3 1 13 16 5 -0.665 0.397 -0.042 0.000 ; CR-NA-CA-CS
 3 2 7 5 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CR-NA-CW-CW
 3 2 7 8 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CR-NA-CW-HW
 3 2 9 10 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; CR-NA-CM-HM
 3 2 9 11 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; CR-NA-CM-HM
 3 2 9 12 5 0.000 0.000 0.000 0.000 ; CR-NA-CM-HM
 5 1 3 2 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CW-NA-CR-NA
 5 1 3 4 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CW-NA-CR-HR
 5 1 13 14 5 -11.297 -23.640 1.485 0.000 ; CW-NA-CA-HA
 5 1 13 15 5 -11.297 -23.640 1.485 0.000 ; CW-NA-CA-HA
 5 1 13 16 5 -8.828 -20.920 1.443 0.000 ; CW-NA-CA-CS
 6 5 7 2 5 0.000 44.978 0.000 0.000 ; HW-CW-CW-NA
 6 5 7 8 5 0.000 44.978 0.000 0.000 ; HW-CW-CW-HW
 7 2 3 1 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CW-NA-CR-NA
 7 2 3 4 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CW-NA-CR-HR
 7 2 9 10 5 0.000 0.000 0.519 0.000 ; CW-NA-CM-HM
 7 2 9 11 5 0.000 0.000 0.519 0.000 ; CW-NA-CM-HM
 7 2 9 12 5 0.000 0.000 0.519 0.000 ; CW-NA-CM-HM
 9 2 3 1 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CM-NA-CR-NA
 9 2 3 4 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CM-NA-CR-HR
 9 2 7 5 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CM-NA-CW-CW
 9 2 7 8 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CM-NA-CW-HW
```

```
13 1 3 2 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CA-NA-CR-NA
13 1 3 4 5 0.000 19.460 0.000 0.000 ; CA-NA-CR-HR
13 1 5 6 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CA-NA-CW-HW
13 1 5 7 5 0.000 12.552 0.000 0.000 ; CA-NA-CW-CW
13 16 19 20 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; CA-CS-CS-HS
13 16 19 21 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; CA-CS-CS-HS
13 16 19 22 5 5.439 -0.209 0.837 0.000 ; CA-CS-CS-CT
14 13 16 17 5 0.000 -0.628 2.167 0.000 ; HA-CA-CS-HS
14 13 16 18 5 0.000 -0.628 2.167 0.000 ; HA-CA-CS-HS
14 13 16 19 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; HA-CA-CS-CS
15 13 16 17 5 0.000 -0.628 2.167 0.000 ; HA-CA-CS-HS
15 13 16 18 5 0.000 -0.628 2.167 0.000 ; HA-CA-CS-HS
15 13 16 19 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; HA-CA-CS-CS
16 19 22 23 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; CS-CS-CT-HT
16 19 22 24 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; CS-CS-CT-HT
16 19 22 25 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; CS-CS-CT-HT
17 16 19 20 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CS-HS
17 16 19 21 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CS-HS
17 16 19 22 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; HS-CS-CS-CT
18 16 19 20 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CS-HS
18 16 19 21 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CS-HS
18 16 19 22 5 0.000 0.000 1.531 0.000 ; HS-CS-CS-CT
20 19 22 23 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
20 19 22 24 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
20 19 22 25 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
21 19 22 23 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
21 19 22 24 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
21 19 22 25 5 0.000 0.000 1.331 0.000 ; HS-CS-CT-HT
9 2 3 7 5 0.000 8.368 0.000 0.000 ; CM-NA-CR-CW improper
13 1 3 5 5 0.000 8.368 0.000 0.000 ; CA-NA-CR-CW improper
6 5 1 7 5 0.000 9.205 0.000 0.000 ; HW-CW-NA-CW improper
8 7 2 5 5 0.000 9.205 0.000 0.000 ; HW-CW-NA-CW improper
4 3 2 1 5 0.000 9.205 0.000 0.000 ; HR-CR-NA-NA improper
```

El archivo .zmat que se presenta a continuación proporciona una descripción geométrica detallada de la molécula tf2N. En este formato, se especifican los átomos involucrados, junto con sus respectivos enlaces, ángulos y dihedrales, lo cual es esencial para la modelación molecular y la simulación de dinámicas.

.zmat de [NTF2]

```
tf2N-


 1  CBT
 2  F1    1  1.332
 3  F1    1  1.332  2  107.1
 4  F1    1  1.332  2  107.1   3  120.0
 5  SBT   1  1.818  2  111.8   3 -120.0
 6  NBT   5  1.700  1  102.6   3   60.0
 7  OBT   5  1.443  1  102.6   6  120.0
 8  OBT   5  1.443  1  102.6   6 -120.0
 9  SBT   6  1.700  5  120.0   1   90.0
10  OBT   9  1.443  6  102.6   5  -30.0
11  OBT   9  1.443  6  102.6   5 -150.0
12  CBT   9  1.818  6  102.6   5   90.0
13  F1   12  1.332  9  107.1   6   60.0
14  F1   12  1.332  9  107.1   6  -60.0
15  F1   12  1.332  9  107.1   6  180.0


il.ff
```

El archivo .gro que se muestra a continuación contiene la descripción de la estructura atómica de tf2N-. Este archivo incluye información sobre la posición y el tipo de cada átomo, así como la conectividad entre ellos. Los datos están organizados en columnas que indican el nombre del átomo, el número de índice, las coordenadas en el espacio tridimensional y otros detalles relevantes para su uso en simulaciones de dinámica molecular en GROMACS.

.gro de [NTF2]

```
    15
    1NTF2   N11     1  -0.2350   0.1810   0.0800
    1NTF2   S11     2  -0.0610   0.1490   0.0850
    1NTF2   S21     3  -0.3170   0.1110   0.2200
    1NTF2   O11     4  -0.0180   0.1600   0.0232
    1NTF2   C11     5   0.0000   0.0000   0.0000
    1NTF2   O21     6   0.0020   0.2760   0.0250
    1NTF2   O31     7  -0.2450  -0.0200   0.2540
    1NTF2   O41     8  -0.4490   0.0580   0.1620
    1NTF2   F11     9   0.1380   0.0000   0.0000
    1NTF2   F21    10  -0.0460   0.0000  -0.1300
    1NTF2   F31    11  -0.0460  -0.1130   0.0650
    1NTF2   C21    12  -0.3470   0.2190   0.3630
    1NTF2   F41    13  -0.4210   0.3290   0.3230
    1NTF2   F51    14  -0.2270   0.2610   0.4160
    1NTF2   F61    15  -0.4180   0.1490   0.4590
   0.0000    0.0000    0.0000
```

El archivo .itp que se presenta a continuación describe la estructura atómica de la molécula tf2N-. En este archivo se definen los tipos de moléculas, así como la disposición atómica, los enlaces, ángulos y dihedrales, proporcionando parámetros cruciales para la caracterización y análisis de interacciones moleculares en simulaciones de dinámica molecular.

.itp de [NTF2]

```
[ moleculetype ]
; name       nrexcl
NTF2             3


[ atoms ]
;  nr   type  resnr  residu  atom   cgnr    charge mass
     1      NBT      1    NTF2      N11      1  -0.6600     14.0000
     2      SBT      1    NTF2      S11      2   1.0200     32.0660
```

```
     3      SBT      1    NTF2      S21      3   1.0200     32.0660
     4      OBT      1    NTF2      O11      4  -0.5300     15.9990
     5      CBT      1    NTF2      C11      5   0.3500     12.0110
     6      OBT      1    NTF2      O21      6  -0.5300     15.9990
     7      OBT      1    NTF2      O31      7  -0.5300     15.9990
     8      OBT      1    NTF2      O41      8  -0.5300     15.9990
     9      F1       1    NTF2      F11      9  -0.1600     18.9980
    10      F1       1    NTF2      F21     10  -0.1600     18.9980
    11      F1       1    NTF2      F31     11  -0.1600     18.9980
    12      CBT      1    NTF2      C21     12   0.3500     12.0110
    13      F1       1    NTF2      F41     13  -0.1600     18.9980
    14      F1       1    NTF2      F51     14  -0.1600     18.9980
    15      F1       1    NTF2      F61     15  -0.1600     18.9980

[ bonds ]
;  ai    aj   func    b0        kb
    1     2    1       0.1570  313700.0 ; N S
    1     3    1       0.1570  313700.0 ; N S
    2     7    1       0.1437  533100.0 ; S O
    2     8    1       0.1437  533100.0 ; S O
    2    12    1       0.1818  195000.0 ; S C
    3     4    1       0.1437  533100.0 ; S O
    3     5    1       0.1818  195000.0 ; S C
    3     6    1       0.1437  533100.0 ; S O
    5     9    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)
    5    10    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)
    5    11    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)
   12    13    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)
   12    14    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)
   12    15    1       0.1323  369800.0 ; C F * 1.332   307106.00 (perfluoroalkanes)

[ angles ]
;  ai    aj    ak   func    th0        cth
```

```
    1    2    7    1     113.6     789 ; N S O
    1    2    8    1     113.6     789 ; N S O
    1    2   12    1     103.5     764 ; N S C
    1    3    4    1     113.6     789 ; N S O
    1    3    5    1     103.5     764 ; N S C
    1    3    6    1     113.6     789 ; N S O
    2   12   13    1     111.7     694 ; S C F
    2   12   14    1     111.7     694 ; S C F
    2   12   15    1     111.7     694 ; S C F
    3    1    2    1     125.6     671 ; S N S
    3    5    9    1     111.7     694 ; S C F
    3    5   10    1     111.7     694 ; S C F
    3    5   11    1     111.7     694 ; S C F
    5    3    4    1     102.6     870 ; C S O
    6    3    4    1     118.5     969 ; O S O
    6    3    5    1     102.6     870 ; O S C
    8    2    7    1     118.5     969 ; O S O
   10    5    9    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)
   11    5    9    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)
   11    5   10    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)
   12    2    7    1     102.6     870 ; C S O
   12    2    8    1     102.6     870 ; C S O
   14   12   13    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)
   15   12   13    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)
   15   12   14    1     107.1     781 ; F C F * 109.10   644.34 (perfluoroalkanes)

[ dihedrals ]
;  ai    aj    ak    al   func    coefficients
    ;  ai   aj   ak   al  funct       c0          c1          c2          c3
    1    2   12   13    5       0.000       0.000       1.322       0.000 ; N S C F
    1    2   12   14    5       0.000       0.000       1.322       0.000 ; N S C F
    1    2   12   15    5       0.000       0.000       1.322       0.000 ; N S C F
    1    3    5    9    5       0.000       0.000       1.322       0.000 ; N S C F
```

```
    1    3    5   10    5        0.000        0.000        1.322        0.000 ; N S C F
    1    3    5   11    5        0.000        0.000        1.322        0.000 ; N S C F
    2    1    3    4    5        0.000        0.000       -0.015        0.000 ; S N S O
    2    1    3    5    5       32.773      -10.420       -3.195        0.000 ; S N S C
    2    1    3    6    5        0.000        0.000       -0.015        0.000 ; S N S O
    3    1    2    7    5        0.000        0.000       -0.015        0.000 ; S N S O
    3    1    2    8    5        0.000        0.000       -0.015        0.000 ; S N S O
    3    1    2   12    5       32.773      -10.420       -3.195        0.000 ; S N S C
    4    3    5    9    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    4    3    5   10    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    4    3    5   11    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    6    3    5    9    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    6    3    5   10    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    6    3    5   11    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    7    2   12   13    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    7    2   12   14    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    7    2   12   15    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    8    2   12   13    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    8    2   12   14    5        0.000        0.000        1.451        0.000 ; O S C F
    8    2   12   15    5        0.000        0.000        1.451
```

El archivo .top contiene la definición de los tipos de átomos utilizados en la SDM, proporcionando parámetros esenciales como la masa, la carga, el tipo de interacción (ptype), así como los parámetros de Lennard-Jones (sigma y epsilon). Estos datos son fundamentales para la modelización y simulación de interacciones moleculares en dinámicas moleculares, permitiendo un análisis detallado de la estructura y comportamiento de [BMIM][NTF2].

.top de [BMIM][NTF2]

```
[ atomtypes ]
; Type mass charge ptype sigma(nm) epsilon(kJ/mol)
; BMIM
 NA 14.0067 0.176 A 0.325 0.711280
 CR 12.0110 -0.072 A 0.355 0.292880
 HR 1.0080 0.168 A 0.242 0.125520
```

```
 CW 12.0110 -0.192 A 0.355 0.292880
 HW 1.0080 0.216 A 0.242 0.125520
 CM 12.0110 -0.280 A 0.350 0.276144
 HM 1.0080 0.144 A 0.250 0.125520
 CA 12.0110 -0.136 A 0.350 0.276144
 HA 1.0080 0.144 A 0.250 0.125520
 CS 12.0110 -0.096 A 0.350 0.276144
 HS 1.0080 0.048 A 0.250 0.125520
 CT 12.0110 -0.192 A 0.350 0.276144
 HT 1.0080 0.064 A 0.250 0.125520

;NTF2
 NBT 14.0000 -0.6600 A 3.25000e-01 7.11280e-01
 SBT 32.0660 1.0200 A 3.55000e-01 1.04600e+00
 OBT 15.9990 -0.5300 A 3.15000e-01 8.37360e-01
 CBT 12.0110 0.3500 A 3.50000e-01 2.76140e-01
 F1 18.9980 -0.1600 A 3.11800e-01 2.55400e-01
```