



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

INFLUENCIA DEL CO_2 EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL BMIm
ACETATO
UN ESTUDIO POR DINÁMICA MOLECULAR

AUTORA

María Isabel Cámara Linares

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2026
Directores	Dr. Miguel Ángel González González ; Jesús Algaba Fernández
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2024/25)</i>
©	María Isabel Cámara Linares
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2025



Universidad
Internacional
de Andalucía

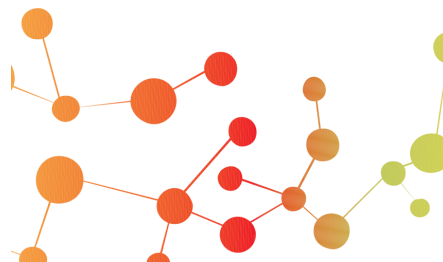


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



INFLUENCIA DEL CO_2 EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL BMIm ACETATO: UN ESTUDIO POR DINÁMICA MOLECULAR

María Isabel Cámara Linares

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en
Simulación Molecular

Septiembre 2025

Directores:

Miguel Ángel González González

Jesús Algaba Fernández

RESUMEN

La simulación molecular es una de las herramientas más potentes para el estudio de sistemas complejos a nivel atómico y molecular, modelando y prediciendo el comportamiento de estos sistemas. Se emplean modelos matemáticos avanzados, basados en principios fundamentales de la física y la química para poder describir las interacciones entre partículas y así, analizar su evolución en el tiempo. Gracias a los avances computacionales y a la disponibilidad de software especializado, como GROMACS, es posible el estudio de biomoléculas como proteínas y ácidos nucleicos. Una de las propiedades fisicoquímicas que puede abordarse mediante esta técnica es la tensión superficial, propiedad de gran importancia ya que da respuesta a muchos de los comportamientos de los líquidos.

Entre las aplicaciones más prometedoras de la dinámica molecular se encuentra el estudio de líquidos iónicos (LI). La singularidad de estos líquidos radica tanto en sus propiedades intrínsecas únicas como a su enorme flexibilidad estructural, así como a su relativa sencillez con la que pueden diseñarse o funcionalizarse, lo que los convierte en una clase de compuestos con una gran cantidad de aplicaciones posibles. Dentro de este gran grupo, el acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIm Acetato) ha despertado un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en procesos sostenibles, incluyendo la captura y almacenamiento de dióxido de carbono. Este líquido iónico es una sal que combina el catión 1-butil-3-metilimidazolio con un anión acetato, caracterizado por su baja volatilidad y su alta estabilidad térmica.

En este contexto, la presencia de dióxido de carbono en un líquido iónico puede modificar tanto la solubilidad como las interacciones moleculares e incluso propiedades interfaciales relevantes, tales como la tensión superficial. Conocer cómo este gas influye en el comportamiento del BMIm Acetato permite optimizar su uso en tecnologías de absorción y separación.

El presente Trabajo de Fin de Máster tiene como objetivo el estudio de la influencia del dióxido de carbono en la tensión superficial del líquido iónico BMIm Acetato mediante la dinámica molecular. Los resultados confirman que la tensión superficial disminuye con la temperatura y que el CO_2 se localiza preferentemente en la interfase, antes que los iones BMI y ACE. Aunque su efecto sobre la tensión superficial no resulta concluyente, este trabajo constituye una primera aproximación al análisis de este fenómeno y abre la puerta a estudios más detallados que permitan profundizar en el papel del CO_2 en líquidos iónicos de este tipo.

ABSTRACT

Molecular simulation is one of the most powerful tools for studying complex systems at the atomic and molecular level, modeling and predicting the behavior of these systems. It uses advanced mathematical models based on fundamental principles of physics and chemistry to describe interactions between particles and analyze their evolution over time. Thanks to computational advances and the availability of specialized software, such as GROMACS, it is possible to study biomolecules such as proteins and nucleic acids. One of the physicochemical properties that can be addressed using this technique is surface tension, a property of great importance as it explains many of the behaviors of liquids.

Among the most promising applications of molecular dynamics is the study of ionic liquids (ILs). The uniqueness of these liquids lies both in their unique intrinsic properties and their enormous structural flexibility, as well as the relative simplicity with which they can be designed or functionalized, making them a class of compounds with a wide range of possible applications. Within this large group, 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BMIm Acetate) has attracted considerable interest due to its potential applications in sustainable processes, including carbon dioxide capture and storage. This ionic liquid is a salt that combines the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with an acetate anion, characterized by its low volatility and high thermal stability.

In this context, the presence of carbon dioxide in an ionic liquid can modify both solubility and molecular interactions, and even relevant interfacial properties such as surface tension. Understanding how this gas influences the behavior of BMIm Acetate allows its use in absorption and separation technologies to be optimized.

The objective of this Master's Thesis is to study the influence of carbon dioxide on the surface tension of BMIm Acetate ionic liquid using molecular dynamics. The results confirm that surface tension decreases with temperature and that CO_2 is preferentially located at the interface, rather than BMI and ACE ions. Although its effect on surface tension is not conclusive, this work constitutes a first approximation to the analysis of this phenomenon and opens the door to more detailed studies that will allow us to delve deeper into the role of CO_2 in ionic liquids of this type.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1. Introducción	7
1.1. Contexto general	
1.2. Fundamentos teóricos	
1.3. Objetivos	
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	13
2.1. Dinámica molecular	
2.2. Configuración de la simulación	
2.3. Construcción de la interfase líquido-vapor	
2.4. Detalles de simulación	
2.5. Ejecución de las simulaciones	
Capítulo 3. Resultados y Discusiones.....	19
3.1. Líquido iónico puro a 300 K	
3.2. Líquido iónico con CO_2 a 300 K	
3.3. Líquido iónico puro a 423 K	
3.4. Líquido iónico con CO_2 a 423 K	
3.5. Discusión	
Capítulo 4. Conclusiones.....	29
Referencias	

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto general

El cambio climático es, actualmente, una de las preocupaciones más comunes de la sociedad [1]. Esto es debido mayormente al incremento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, siendo el dióxido de carbono uno de los más abundantes e influyentes.

La Unión Europea ha establecido un plan de acción a través del Pacto Verde Europeo, cuyo objetivo es reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero al menos un 55 % en 2030 y alcanzar la neutralidad climática en 2050 [2]. Estas metas, enmarcadas en las estrategias de sostenibilidad de la Comisión Europea, reflejan la urgencia de actuar frente a los impactos ambientales, sociales y económicos del cambio climático. Asimismo, las infografías publicadas por la Agencia Europea de Medio Ambiente ofrecen una visión clara de la situación actual y de los desafíos que enfrenta Europa, destacando la necesidad de acelerar la transición energética y la adopción de tecnologías capaces de capturar y aprovechar el CO_2 ya presente en la atmósfera [3].

Entre las alternativas propuestas en los últimos años, los líquidos iónicos (LIs) han despertado un gran interés dentro de la comunidad científica. Son considerados como alternativa de bajo impacto a los disolventes orgánicos convencionales, clasificándose, por lo tanto, como disolventes verdes [4]. Estos líquidos se definen como compuestos formados por iones y cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100 °C [5]. Así pues, el atractivo principal de los mismos proviene de sus singulares propiedades, como su baja presión de vapor (implicando una volatilidad prácticamente nula), así como su elevada estabilidad térmica y química. Además, destacan por poseer una gran capacidad disolvente, la cual puede ser modificada mediante la adecuada selección de catión y anión permitiendo su adaptación a distintas aplicaciones [6].

Más allá de estas propiedades generales, resulta de especial interés el estudio de propiedades interfaciales de los líquidos iónicos, como es la tensión superficial. Estas propiedades no solo ofrecen información fundamental sobre la organización molecular en la interfase, sino que también tienen un papel clave en numerosas aplicaciones actuales. Entre ellas destacan los procesos de separación y extracción de compuestos, que aprovechan la capacidad de los líquidos iónicos para modificar selectivamente la interacción con distintas moléculas. Asimismo, el control de las propiedades interfaciales resulta determinante en campos como la electroquímica, el diseño de baterías y supercondensadores, la catálisis heterogénea o la formulación de membranas selectivas.

La tensión superficial está estrechamente vinculada con el comportamiento de las moléculas en la interfase líquido-vapor y está directamente relacionada con la estabilidad del sistema y con la forma en que otros compuestos, como el dióxido de carbono, interactúan con la superficie. En física, se denomina tensión superficial de un líquido a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área, implicando, que el líquido tiene una resistencia para aumentar su superficie [7].

En este contexto, analizar cómo varía la tensión superficial tanto en presencia como en ausencia del dióxido de carbono permite comprender los cambios en la estructura superficial del líquido proporcionando información para evaluar su potencial en aplicaciones ambientales.

1.2. Fundamentos teóricos

Como mencionamos anteriormente, los líquidos iónicos (LIs) están comúnmente compuestos por cationes orgánicos voluminosos acompañados de aniones de muy distinta naturaleza [8]. Las singulares propiedades de estos compuestos son las que les confieren su gran relevancia, entre las que destacan:

- Gran rango líquido en amplios intervalos de temperatura.
- Presión de vapor prácticamente nula.
- Baja toxicidad en la mayoría de los casos.
- No inflamables.
- Propiedades ajustables, adaptables a requisitos físicos y químicos.
- Alta estabilidad térmica y química.
- Excelentes propiedades hidráulicas y lubricantes.
- Solubilidad amplia y selectiva.
- Reciclables y reutilizables [9].

Es su volatilidad prácticamente inexistente la que los hace tan atractivo frente a disolventes orgánicos convencionales en procesos de separación y reacción [8] ya que la pérdida de disolvente en los procesos químicos implicados se hace nula.

Por otra parte, el dióxido de carbono (CO_2), principal gas del efecto invernadero, es una molécula lineal que presenta una distribución particular de cargas eléctricas conocida como cuadrúpolo. Esto condiciona sus interacciones con líquidos iónicos, donde se pueden establecer enlaces de hidrógeno con aniones básicos, interacciones coulombicas y π - π con cationes aromáticos [10].

En la simulación del sistema líquido-vapor aparece una interfase, definida como la frontera entre el líquido iónico y la fase vapor. Así pues, la interfase constituye una región de transición entre dos fases volumétricas, en la cual las propiedades físicas y químicas no cambian de manera abrupta, sino gradualmente a lo largo de una

pequeña distancia, la cual es conocida como anchura interfacial. Su estructura determina propiedades tan importantes como la difusión de moléculas y la absorción de gases. A nivel molecular, esta región presenta una distribución anisotrópica de fuerzas: las moléculas en la superficie experimentan un entorno diferente al del interior del líquido, lo que se traduce en una energía superficial adicional [11]. En líquidos iónicos, la complejidad de las interacciones catión–anión genera interfaces estructuralmente heterogéneas, donde la orientación de los iones juega un papel decisivo en el valor de la tensión superficial.

La tensión superficial (γ) se define termodinámicamente como la energía libre necesaria para incrementar el área superficial de un líquido en una unidad:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad \text{Ec.1.1}$$

donde ΔG representa el cambio de energía libre y ΔA el incremento de área interfacial.

En dinámica molecular, la tensión superficial se obtiene a partir del tensor de presiones, de acuerdo con la relación de Irving–Kirkwood [12] y desarrollada para el caso de simulaciones moleculares por Vega y de Miguel [13]:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \quad \text{Ec.1.2}$$

Donde L_z corresponde a la longitud de la celda de simulación en la dirección perpendicular a la interfaz y P_{ii} son los componentes del tensor de presión. La mayor parte de los LIs convencionales presentan un valor para la tensión superficial entre 30 y 60 mN/m a temperatura ambiente, y que decrece con el aumento de las cadenas alquílicas asociadas al catión [8].

La dinámica molecular (MD, de sus siglas en inglés) es una técnica computacional basada en la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton para un conjunto de partículas interactuando bajo un campo de fuerzas. A partir de un potencial definido en el denominado campo de fuerzas, es posible calcular las fuerzas que actúan sobre cada átomo y, en consecuencia, predecir la evolución temporal del sistema. De este modo, la MD permite seguir la trayectoria de todas las partículas, ofreciendo información detallada tanto de la estructura como de las propiedades termodinámicas.

Para llevar a cabo esta integración temporal se emplean algoritmos numéricos que aproximan de forma eficiente el movimiento de las partículas. Entre ellos, el más utilizado es el algoritmo de Verlet y sus variantes (como leap-frog o velocity-Verlet),

que permiten calcular posiciones y velocidades a partir de pasos de tiempo discretos, garantizando una buena estabilidad y precisión a lo largo de la simulación.

Una simulación de dinámica molecular implica, además, la definición de condiciones de contorno y del colectivo estadístico adecuado (como *NVT* o *NPT*), lo que permite reproducir entornos realistas en términos de temperatura, presión y volumen. Con estas condiciones es posible obtener propiedades macroscópicas a partir de la información microscópica, tales como densidades, coeficientes de difusión, energías de interacción o propiedades interfaciales.

Aplicada a sistemas líquido–vapor, la MD permite observar directamente la organización de los iones en la interfaz y cómo se modifica con la adición de CO_2 . De este modo, es posible cuantificar de manera precisa la variación de la tensión superficial entre un sistema puro y otro con gas incorporado, aportando una visión molecular del fenómeno. Este enfoque resulta especialmente útil en líquidos iónicos, donde las mediciones experimentales de tensión superficial presentan limitaciones debido a su alta viscosidad y baja volatilidad.

Diversos estudios han demostrado que la presencia de CO_2 modifica significativamente la tensión superficial de los líquidos iónicos. Jaeger *et al.* observaron reducciones de la tensión superficial en líquidos imidazólicos al aumentar la presión parcial de CO_2 [14], mientras que Tariq *et al.* mostraron que el tipo de anión influye directamente en la magnitud de este descenso, siendo los aniones más básicos (como el acetato) los que producen mayores variaciones [15].

1.3. Objetivos

El presente trabajo de Fin de Máster tiene como objetivo principal analizar la influencia de CO_2 en la tensión superficial del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio acetato (BMIm Acetato). Para ello, se emplearán simulaciones de dinámica molecular que permitan estudiar el comportamiento del sistema a nivel microscópico y cuantificar los cambios en la tensión superficial. Además, con el fin de evaluar cómo las variaciones térmicas modifican la respuesta del líquido iónico frente a la incorporación del CO_2 , este análisis se llevará a cabo bajo dos condiciones de temperatura: 300 K (T.^a ambiente) y 423 K (T.^a elevada).

Así pues, los objetivos secundarios del siguiente estudio, con los que alcanzaremos el objetivo principal son:

- Preparar y minimizar los sistemas de simulación del líquido iónico (BMIm Acetato), tanto en ausencia como en presencia de CO_2 .

- Ejecutar simulaciones de dinámica molecular en el colectivo *NVT* a 300 K y 423 K utilizando el paquete GROMACS.
- Analizar cómo la temperatura y la presencia de CO_2 influyen en la tensión superficial del sistema.

Por consiguiente, a través de estos objetivos se busca determinar cómo influye el CO_2 en la tensión superficial del BMIm Acetato, empleando dos escenarios de temperatura: una elevada, facilitando un muestreo más rápido del sistema, y otra correspondiente a condiciones de laboratorio, permitiendo valorar su utilidad práctica en estudios experimentales actuales. Con ello se pretende aportar una visión más completa del comportamiento de este líquido iónico y, por tanto, de su potencial en aplicaciones relacionadas con la interacción de gases, como la captura del CO_2 .

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Dinámica molecular

De acuerdo con la IUPAC, “la dinámica molecular es un procedimiento de simulación que consiste en el cálculo del movimiento de átomos en una molécula o de átomos o moléculas individuales en sólidos, líquidos y gases, de acuerdo con las leyes de movimiento de Newton. Las fuerzas que actúan sobre los átomos, necesarias para simular sus movimientos, se calculan generalmente utilizando campos de fuerza de la mecánica molecular” [16].

Cada partícula del sistema se trata como una entidad clásica sometida a fuerzas derivadas de un potencial de interacción o campo de fuerza. Dichos modelos describen las interacciones entre átomos mediante funciones matemáticas y parámetros ajustados, lo que permite modelar con precisión la energía potencial y, en consecuencia, predecir la evolución temporal del sistema.

A partir de dichas trayectorias, la dinámica molecular permite calcular propiedades de interés mediante métodos de la mecánica estadística. Así, es posible relacionar las propiedades microscópicas con magnitudes macroscópicas tales como presión, temperatura, coeficientes de difusión, viscosidad o conductividad térmica. De igual manera, pueden determinarse propiedades estructurales como funciones de distribución radial, radios de giro o perfiles de densidad. Esta versatilidad convierte a la dinámica molecular en una herramienta fundamental para el análisis de fenómenos que resultan complejos o inaccesibles experimentalmente, especialmente en sistemas con baja volatilidad o alta viscosidad, como los líquidos iónicos.

El rango de aplicaciones de la dinámica molecular es muy amplio y abarca desde biomoléculas hasta materiales y sistemas interfaciales. Durante la pandemia de COVID-19, por ejemplo, la simulación computacional a escala atómica se empleó para caracterizar interacciones proteína-ligando y priorizar candidatos antivirales, optimizando recursos y tiempos de investigación [17].

En la práctica, las simulaciones de dinámica molecular requieren herramientas computacionales capaces de manejar sistemas formados por decenas o cientos de miles de átomos. Entre los programas más utilizados se encuentran GROMACS y LAMMPS, que ofrecen gran versatilidad y eficiencia en el tratamiento de sistemas biomoleculares, líquidos complejos y materiales modernos. En este trabajo se empleó el paquete GROMACS (GROningen MACHine for Chemical Simulations), reconocido por su capacidad de optimización en entornos de cálculo de alto rendimiento y por su amplia gama de funciones de análisis.

2.2. Configuración de la simulación

Ya que el trabajo fin de máster se encuentra enmarcado en un máster de simulación molecular, se presentarán detalles sobre los archivos utilizados para llevar a cabo la simulación, las condiciones de simulación, modo de simulación y cálculo de la tensión superficial con el paquete de simulación GROMACS.

Se estudiaron dos sistemas: (i) BMIm Acetato + CO_2 y (ii) BMIm Acetato, es decir, el líquido iónico con CO_2 y el líquido iónico puro.

Las moléculas consideradas en este estudio son el catión 1-butil-3-metilimidazolio ($BMIm^+$) y el anión acetato (Ac^-), que en conjunto forman el líquido iónico BMIm Acetato. La representación de ambas moléculas se muestra en la figura 1. Asimismo, se ha incluido el dióxido de carbono (CO_2) como molécula añadida al sistema, cuya estructura puede observarse en la figura 2.

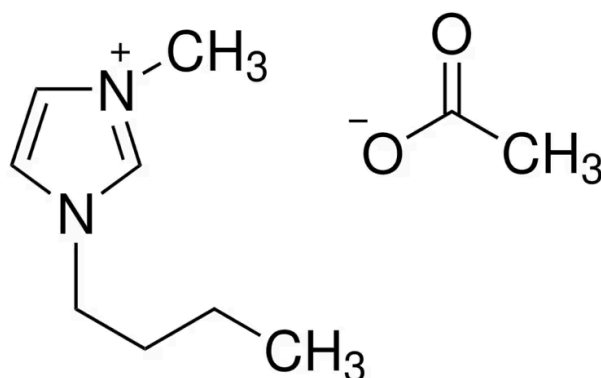


Figura 1. Representación del catión 1-butil-3-metilimidazolio ($BMIm^+$) y el anión acetato (Ac^-), que en conjunto forman el líquido iónico BMIm Acetato.

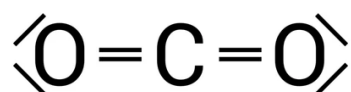


Figura 2. Representación de la molécula de dióxido de carbono (CO_2).

Con el fin de ilustrar la configuración de los sistemas simulados, en la figura 3 se presenta el sistema de BMIm Acetato puro a 423 K y en la figura 4 el sistema de BMIm Acetato en presencia de CO_2 a la misma temperatura. Estas imágenes fueron obtenidas durante el desarrollo del trabajo mediante el software VMD.

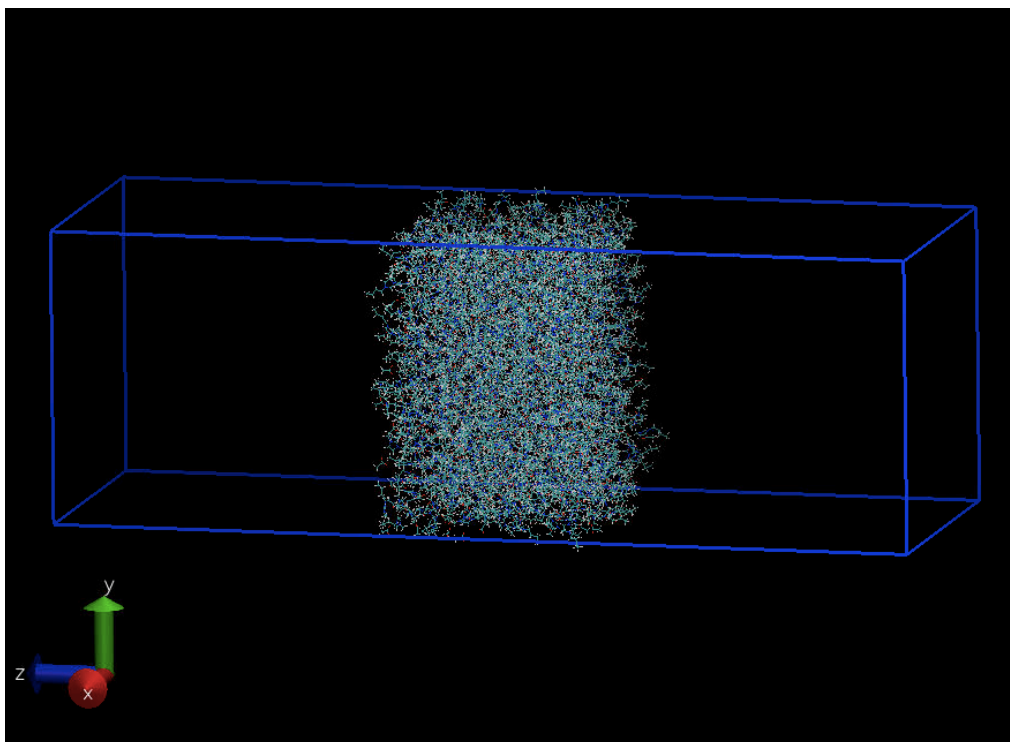


Figura 3. Configuración del sistema de BMIm Acetato puro a 423 K, obtenida durante el estudio

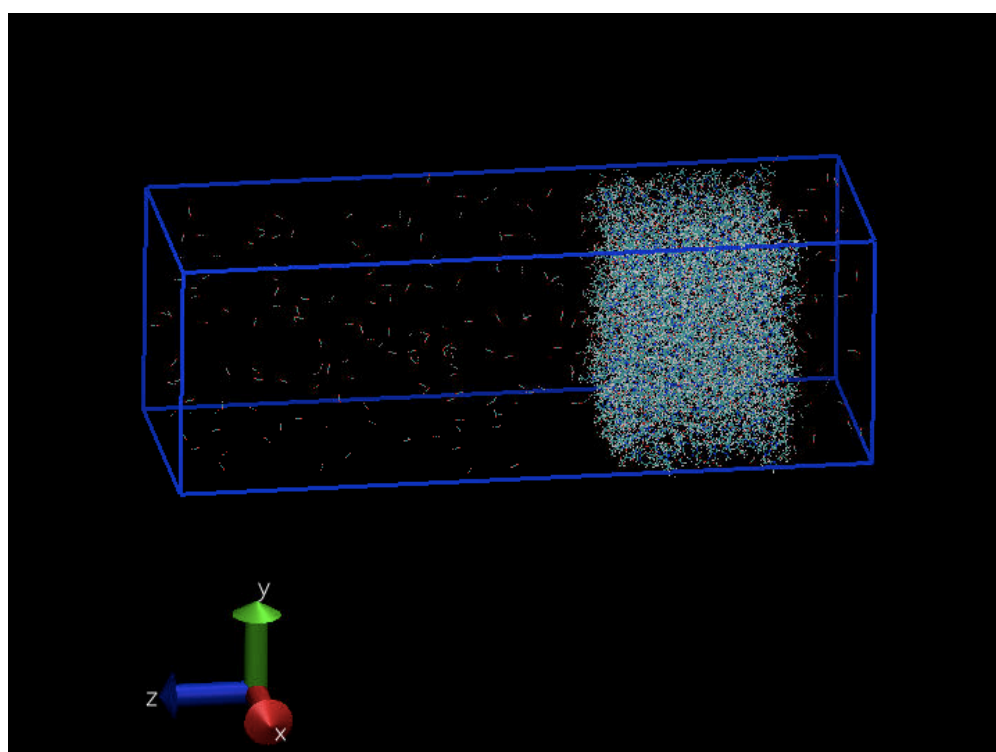


Figura 4. Configuración del sistema de BMIm Acetato en presencia de CO_2 a 423 K, obtenida durante el estudio

Para iniciar las simulaciones se trabajó con tres archivos iniciales:

- **Configuración inicial.** Contiene las coordenadas atómicas y el tamaño de la caja del sistema. Utilizándose como punto de partida para construir la trayectoria molecular que posteriormente se analizará.
- **Topología.** Describe el campo de fuerzas y, especialmente, la composición del sistema. En el bloque *[molecules]* se indica cuántas unidades hay de cada especie siendo importante que los nombres de las moléculas coincidan con los definidos en los archivos de parámetros y que el número de unidades corresponda con el de la estructura inicial.
- **Parámetros de simulación.** Reúne los ajustes generales (integración, control de temperatura, distancias de corte y frecuencias de guardado). Posteriormente se modificaron estos parámetros para fijar las temperaturas de trabajo y la duración de la simulación molecular.

Con los sistemas definidos y verificada la coherencia entre estructura, topología y parámetros, el siguiente paso fue construir la interfase líquido–vapor.

2.3. Construcción de la interfase líquido-vapor

Con el fin de caracterizar la tensión superficial, el sistema debe presentar una transición real entre una fase líquida y una fase de vapor. Para ello se alargó la caja en la dirección z y se centró el líquido, de modo que, debido a las condiciones periódicas, aparezcan dos superficies líquido–vapor.

Así pues, L_z se fijó en torno a 3–4 veces con mayor longitud que L_x y L_y , lo que garantiza una región de vapor suficientemente amplia y minimiza la influencia mutua entre las dos superficies periódicas. La preparación inicial es relevante: el líquido ha de quedar centrado y sin solapamientos entre átomos, y la composición de la topología debe coincidir con la del archivo de coordenadas.

Tras el alargamiento, se ejecutó una minimización breve de energía para eliminar acercamientos excesivos y estabilizar la geometría, y a continuación se trabajó en colectivo *NVT* (volumen fijo), manteniendo L_z constante durante el muestreo interfacial para preservar la estabilidad de la interfase.

2.4. Detalles de simulación

Las simulaciones se realizaron con el paquete GROMACS 2022.1. Se aplicaron condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones del espacio, con el fin de reproducir un entorno continuo y evitar efectos de borde.

El colectivo utilizado fue *NVT*, manteniendo el volumen constante y controlando la temperatura mediante un termostato de tipo v-rescale. El paso de integración empleado fue de 1 fs y la duración total de la simulación fue de 2 ns. Antes de la etapa de producción se llevó a cabo una fase de equilibrio para garantizar la estabilidad del sistema, también el colectivo *NVT*.

Las interacciones electrostáticas se calcularon con el método de Ewald en malla, usando un radio de corte de 1,3 nm. Para las interacciones de Van der Waals se empleó el mismo valor de corte. La lista de vecinos se gestionó con el algoritmo Verlet, actualizándose de manera periódica.

La celda de simulación se construyó con forma ortorrómbica, situando una película líquida en el centro rodeada de regiones de vapor en la dirección vertical. De este modo se obtuvieron dos interfases planas que se utilizaron para el análisis de la tensión superficial.

2.5. Ejecución de las simulaciones

Las simulaciones de producción se realizaron en el clúster con GROMACS 2022.1. Primero se comprobó el módulo disponible mediante "*module spider gromacs/2022.1*" y se cargó el entorno correspondiente. La preparación y el lanzamiento se automatizaron con el script "*run_shared.sh*", ajustado a este trabajo (por ejemplo, *Nsteps* = 2000000 y un tiempo acorde), y se enviaron a la cola con "*sbatch*".

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Líquido iónico puro a 300 K

La tensión superficial obtenida para el líquido iónico puro a 300 K fue de 46.3 ± 4.0 mN/m.

La figura 5 muestra la evolución temporal de la tensión superficial. Aunque se observan oscilaciones, el valor medio permanece bien definido, lo que indica estabilidad en la simulación.

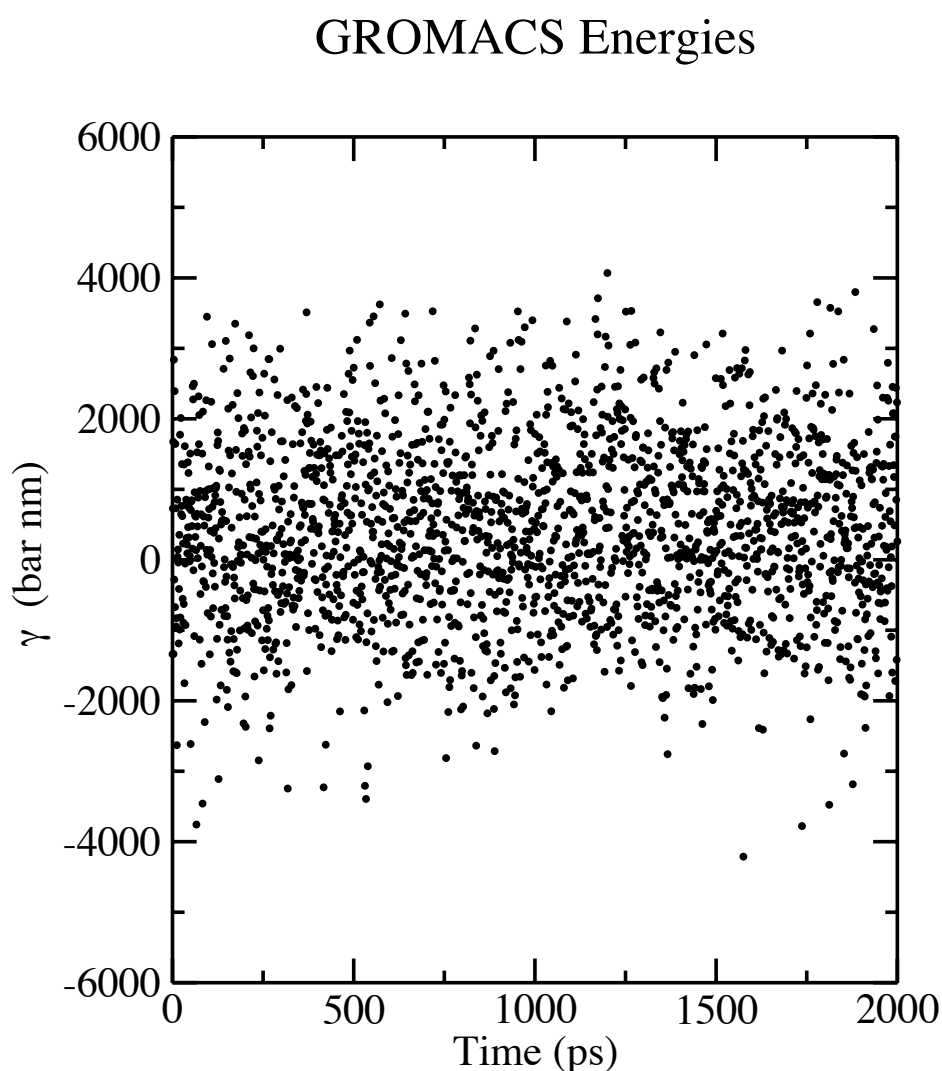


Figura 5. Evolución de la tensión superficial para el líquido iónico puro a 300 K.

Por otra parte, en la figura 6 se presenta el perfil de densidad parcial de los iones. Se distinguen claramente las señales de BMI y ACE, que forman una región central, mientras que hacia los extremos la densidad decae hasta definir la interfase líquido-vapor. Si comparamos las posiciones de los máximos de los perfiles de densidad de los dos grupos analizados podemos observar que en la interfase se

posicionan preferentemente las moléculas del catión (BMI), mientras que las moléculas de acetato (ACE) prefieren situarse más lejos de la interfase, inmediatamente después de las moléculas del catión.

Symmetrized partial density

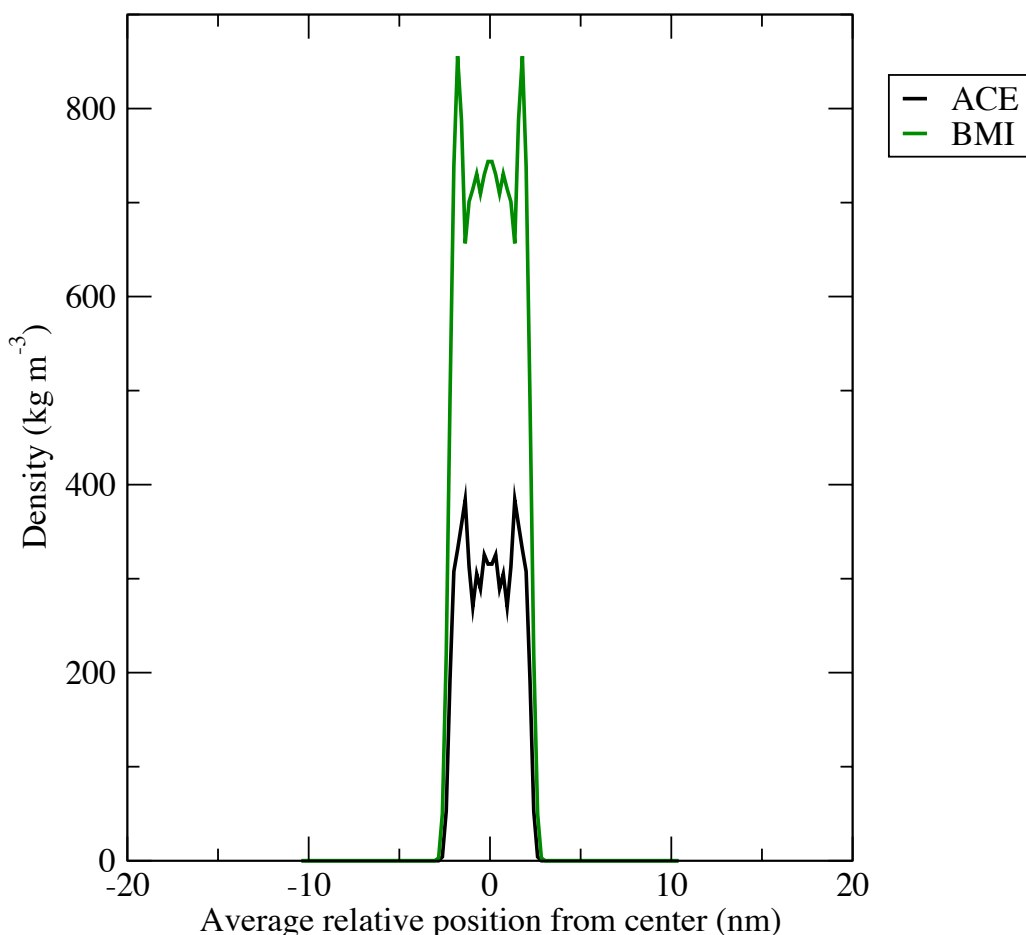


Figura 6. Perfiles de densidad para el líquido iónico puro a 300 K. La línea continua verde corresponde al perfil de densidad de las moléculas del catión (BMI) y la línea continua negra representa el perfil de densidad del anión acetato.

3.2. Líquido iónico con CO₂ a 300 K

La tensión superficial obtenida para el líquido iónico con CO₂ a 300 K fue de 43.5 ±4.5 mN/m.

La figura 7 recoge la evolución temporal de la tensión superficial, donde se aprecian fluctuaciones notables, pero con un promedio claramente definido.

GROMACS Energies

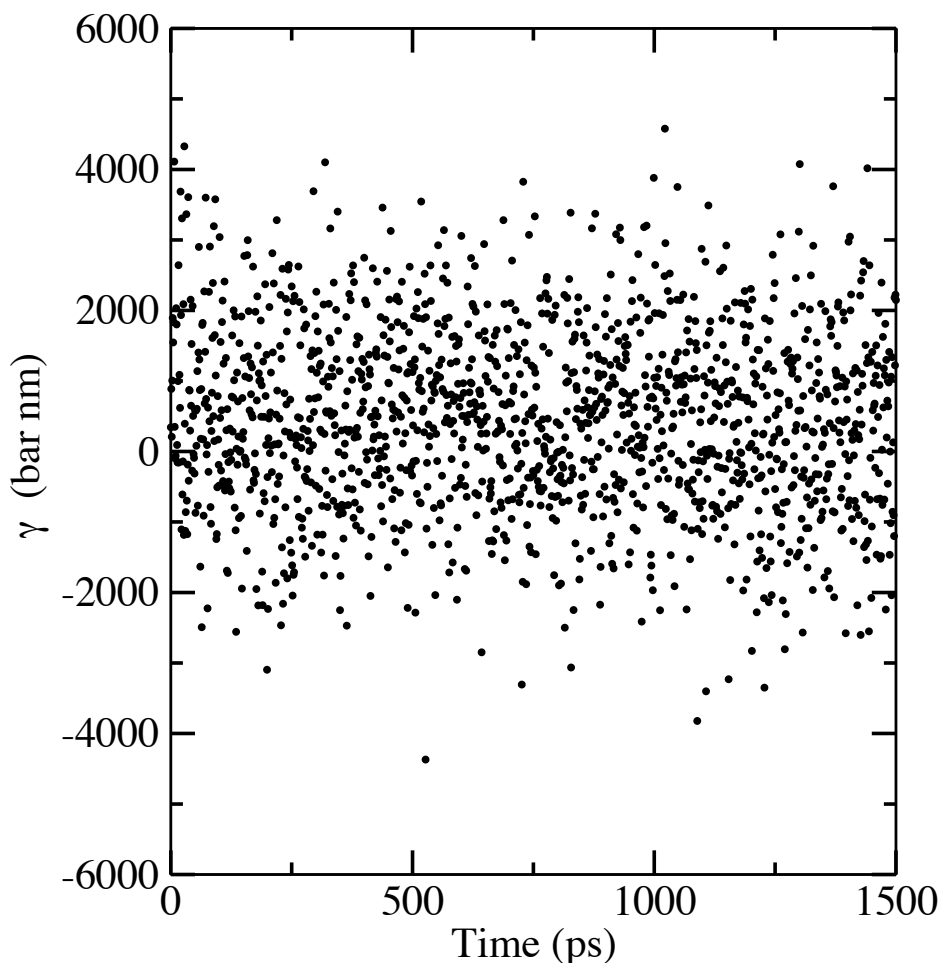


Figura 7. Evolución de la tensión superficial para el líquido iónico con CO_2 a 300 K

En este caso, en la figura 8 se muestra el perfil de densidad parcial de BMI, ACE y CO_2 . Los picos de los iones BMI y ACE son claros y bien diferenciados, lo que refleja la presencia de una estructura más ordenada.

En la región central, el CO_2 , al ser un gas, no presenta un pico tan marcado, sino que aparece con menor densidad y más disperso. Su señal se concentra sobre todo en la zona interfacial, mostrando una transición gradual hacia la fase vapor. Esto indica que el CO_2 no se integra exclusivamente en la región líquida central, sino que prefiere acumularse en la interfase, actuando como un componente más volátil.

Si comparamos de nuevo las posiciones de los máximos de los perfiles de densidad de los tres grupos analizados podemos observar que en la interfase se posicionan preferentemente las moléculas de dióxido de carbono (CO_2), seguido de las moléculas del catión (BMI), mientras que las moléculas de acetato (ACE) prefieren situarse más lejos de la interfase, inmediatamente después de las moléculas del catión.

Symmetrized partial density

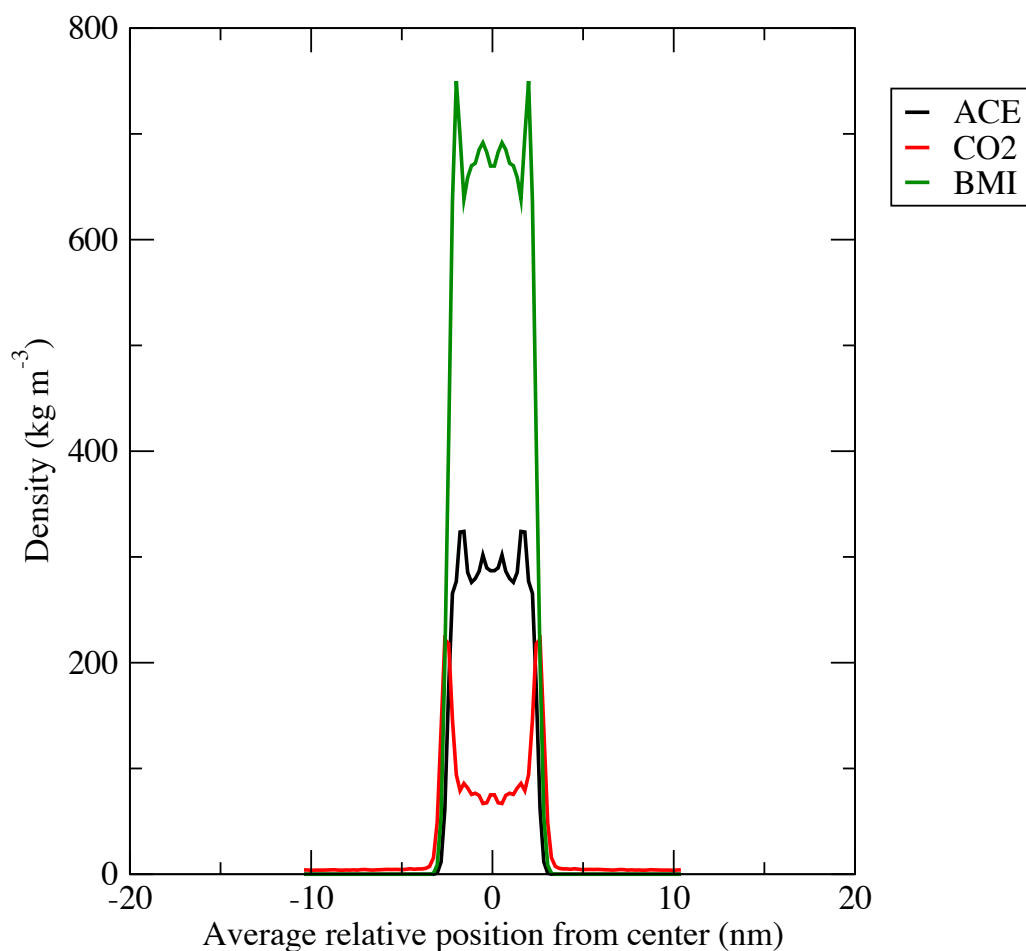


Figura 8. Perfiles de densidad para el líquido iónico con CO_2 a 300 K. La línea continua verde corresponde al perfil de densidad de las moléculas del catión (BMI), la línea continua negra representa el perfil de densidad del anión acetato y la línea continua roja representa el perfil de densidad del dióxido de carbono.

3.3. Líquido iónico puro a 423 K

La tensión superficial obtenida para el líquido iónico puro a 423 K fue de 34.9 ± 3.0 mN/m.

En la figura 9 se observa la fluctuación de la tensión superficial a lo largo del tiempo de simulación. A pesar de las oscilaciones puntuales, el valor medio se mantiene estable, lo que indica que el sistema alcanzó un estado de equilibrio adecuado.

GROMACS Energies

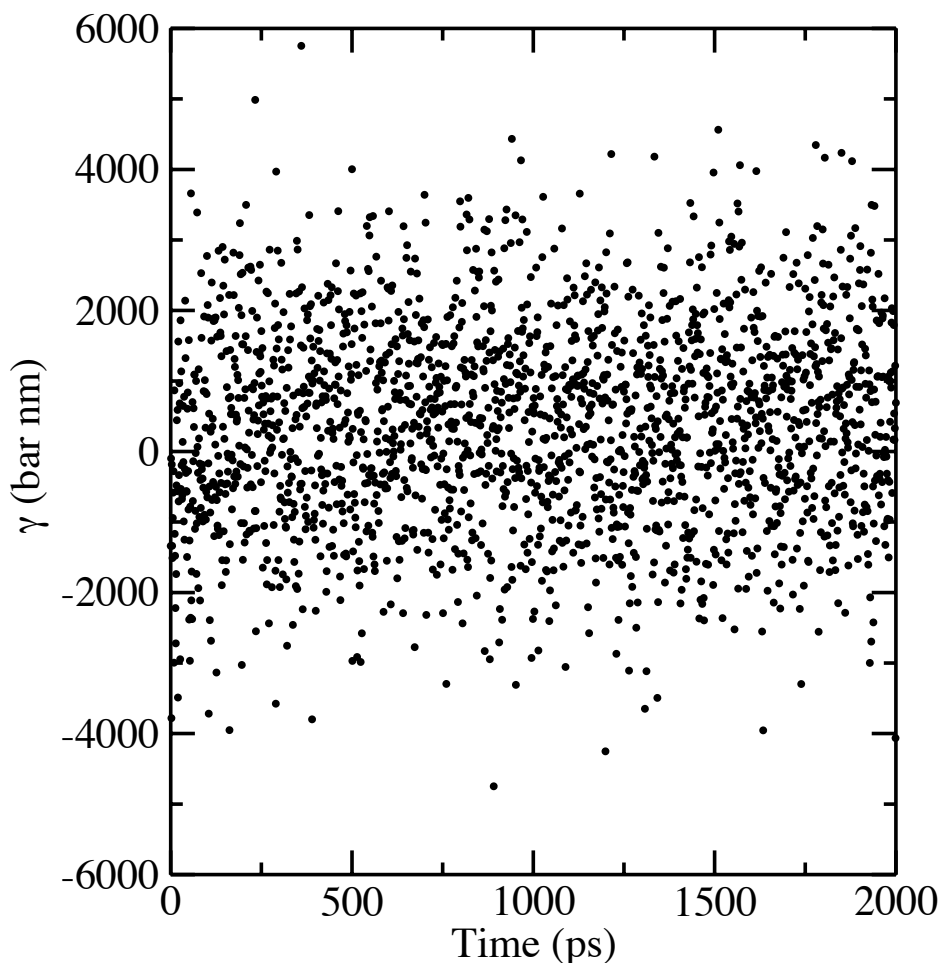


Figura 9. Evolución de la tensión superficial para el líquido iónico puro a 423 K.

Por otro lado, la figura 10 representa el perfil de densidad parcial de los iones constituyentes del líquido iónico. Se distinguen claramente las contribuciones del catión BMI y del anión ACE.

Analizando las posiciones de los máximos de los perfiles de densidad de los dos grupos analizados observamos que en la interfase se posicionan preferentemente las moléculas del catión (BMI), mientras que las moléculas de acetato (ACE) prefieren situarse más lejos de la interfase, inmediatamente después de las moléculas del catión.

Analizando además el efecto de la temperatura, se observa que a 300 K los cationes de BMI presentan una densidad más elevada. En cambio, el anión acetato (ACE) muestra un comportamiento más estable frente al incremento de temperatura, aunque también muestra una ligera reducción de su densidad, menos pronunciada que en el BMI. Esto evidencia que el aumento térmico afecta principalmente a la disposición de los cationes en la interfase.

Symmetrized partial density

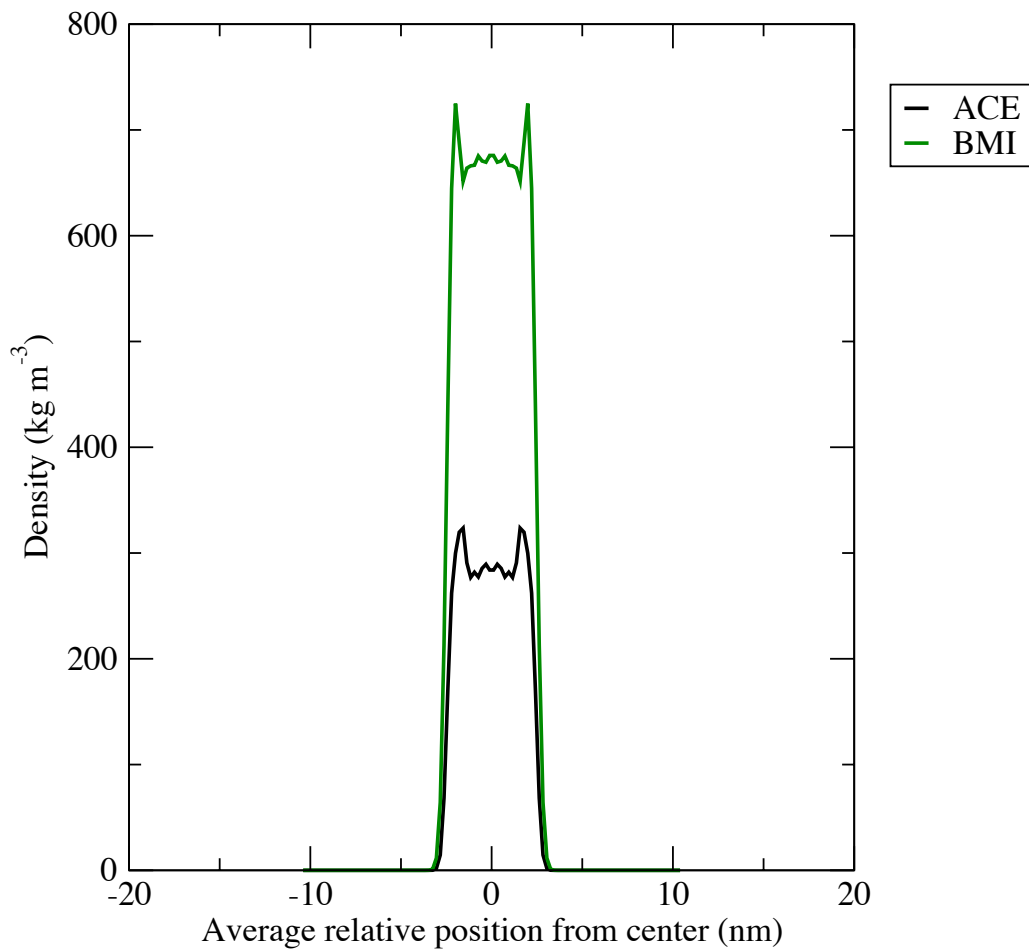


Figura 10. Perfiles de densidad para el líquido iónico puro a 423 K. La línea continua verde corresponde al perfil de densidad de las moléculas del catión (BMI) y la línea continua negra representa el perfil de densidad del anión acetato.

3.4. Líquido iónico con CO_2 a 423 K

La tensión superficial obtenida para el líquido iónico con CO_2 a 423 K fue de 30.9 ± 3.0 mN/m.

La figura 11 muestra la evolución temporal de la tensión superficial, donde se aprecia un comportamiento fluctuante, pero con una media estable.

GROMACS Energies

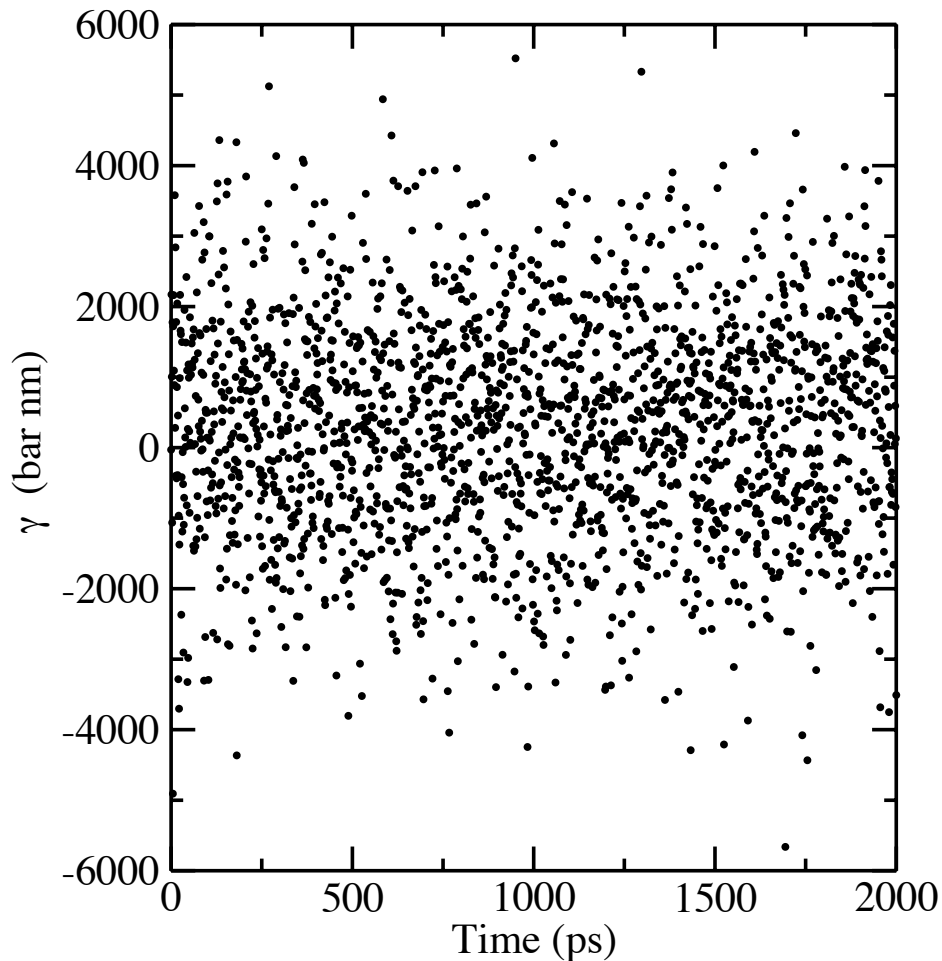


Figura 11. Evolución de la tensión superficial para el líquido iónico con CO_2 a 423 K

En la figura 12 se observa el perfil de densidad parcial de los componentes. Los iones BMI y ACE mantienen la organización central, mientras que el CO_2 , como anteriormente hemos mencionado, se sitúa preferentemente en la zona interfacial, con valores más bajos de densidad. Este comportamiento era esperable pues, en general, la solubilidad de un gas en una fase líquida disminuye cuando la temperatura aumenta. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura, la movilidad de las moléculas aumenta, permitiendo a las moléculas tipo gas escapar con mayor facilidad de la fase líquida.

De tal forma que si comparamos las posiciones de los máximos de los perfiles de densidad de los tres grupos analizados podemos observar que en la interfase se posicionan preferentemente las moléculas de dióxido de carbono (CO_2), seguido de las moléculas del catión (BMI), mientras que las moléculas de acetato (ACE) prefieren situarse más lejos de la interfase, inmediatamente después de las moléculas del catión.

Symmetrized partial density

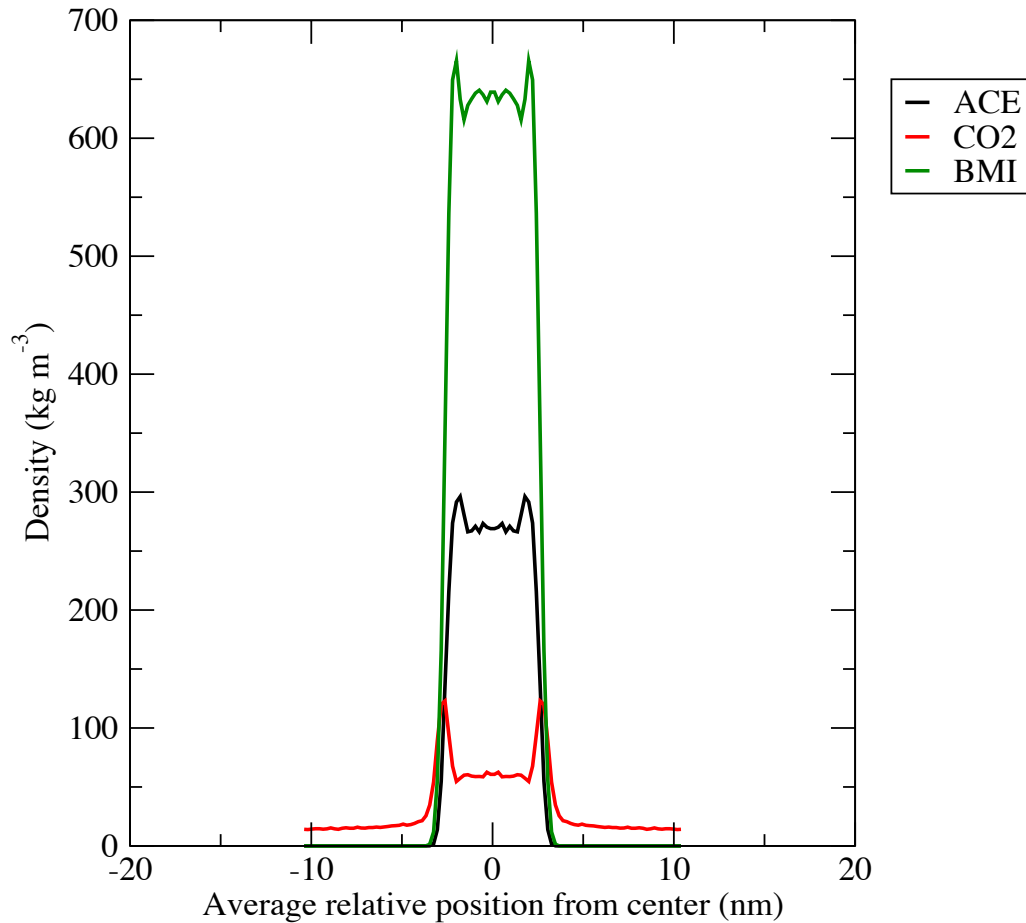


Figura 12. Perfiles de densidad para el líquido iónico con CO_2 a 423 K. La línea continua verde corresponde al perfil de densidad de las moléculas del catión (BMI), la línea continua negra representa el perfil de densidad del anión acetato y la línea continua roja representa el perfil de densidad del dióxido de carbono.

3.5. Discusión

Los resultados obtenidos permiten analizar el efecto de la temperatura y de la presencia de CO_2 sobre la tensión superficial del líquido iónico. Para facilitar la comparación, la tabla 1 resume los valores obtenidos en cada simulación.

Sistema	Temperatura (K)	Tensión superficial (mN/m)
LI puro	300	46.3 ± 4.0
LI + CO_2	300	43.5 ± 4.5
LI puro	423	34.9 ± 3.0
LI + CO_2	423	30.9 ± 3.0

Tabla 1. Valores de tensión superficial para los sistemas simulados.

En primer lugar, la temperatura ejerce una influencia clara. En ausencia de CO_2 disminuye de 46.3 ± 4.0 a 34.9 ± 3 al pasar de 300 K a 423 K. Esta tendencia es coherente con el comportamiento general de los líquidos, en los que el aumento de la energía térmica reduce la cohesión molecular en la interfase y, en consecuencia, la tensión superficial. En consecuencia, se concluye que la tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura del líquido iónico puro.

Por otra parte, la tensión superficial en presencia de CO_2 a 300 K es ligeramente inferior a la del líquido iónico puro, lo que puede indicar que el gas introduce cierta desorganización en la interfase. En cambio, a 423 K ocurre lo contrario, la tensión superficial aumenta. Aunque el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial sí resulta evidente, la adición de CO_2 no permite establecer con certeza si introduce una variación significativa, ya que las diferencias son pequeñas y se encuentran dentro del margen de error. Para visualizar mejor estas tendencias, en la figura 13 se representa la variación de la tensión superficial con la temperatura para los sistemas con y sin CO_2 .

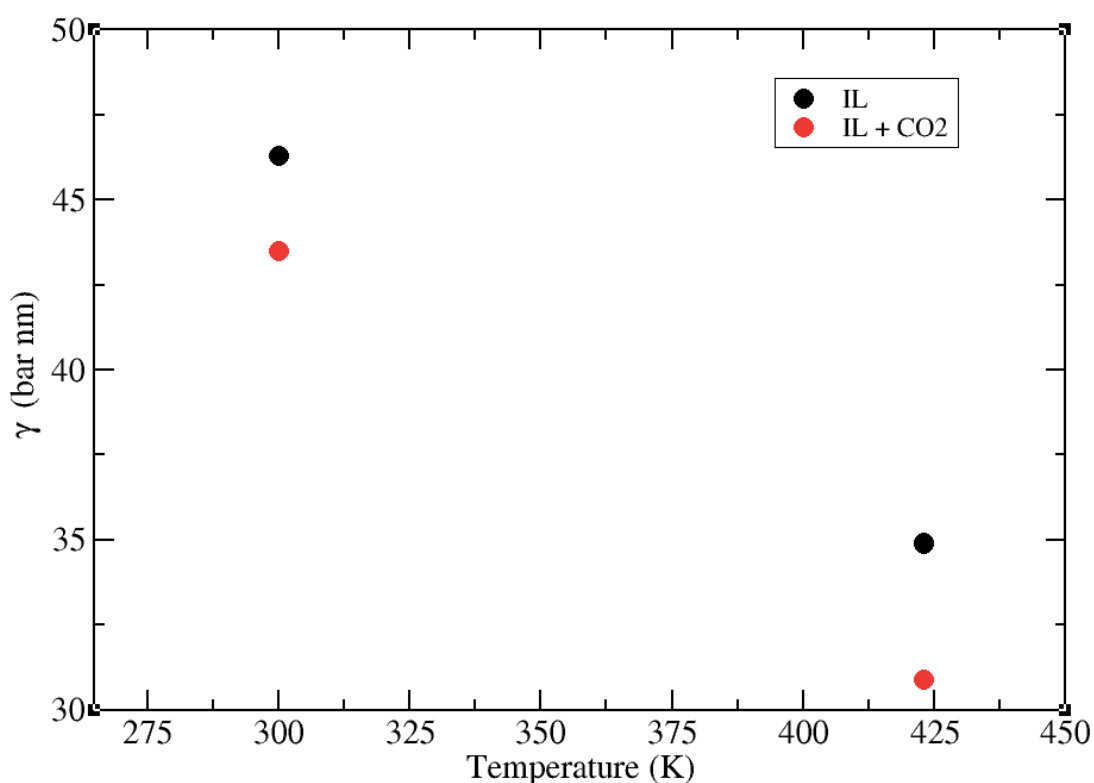


Figura 13. Variación de la tensión superficial con la temperatura para el líquido iónico puro (IL) y en presencia de CO_2 (IL + CO_2)

Respecto a los resultados obtenidos de los perfiles de densidad, para el sistema puro a 300 K se distinguen picos muy definidos correspondientes a los iones BMI y ACE en la región central. Hacia los bordes de la celda de simulación, la densidad de

ambos iones desciende progresivamente hasta prácticamente desaparecer, lo que permite identificar la interfase líquido–vapor. La nitidez y altura de los picos reflejan una disposición fuertemente ordenada de los iones, más rígida de lo que cabría esperar en un líquido.

Al aumentar la temperatura a 423 K, los perfiles muestran una transición más gradual. Los picos se suavizan y aparece mayor densidad intermedia entre ellos, lo que indica un incremento en la movilidad iónica y un carácter más desordenado. Este comportamiento resulta más representativo de un estado líquido y se corresponde con la disminución de la tensión superficial observada a altas temperaturas.

En cuanto a la influencia del CO_2 , los perfiles muestran que este se localiza preferentemente en la interfase, situándose antes que los iones en el orden de distribución. No obstante, al igual que en el análisis de la tensión superficial, estas observaciones no evidencian un efecto claro del gas sobre la organización interfacial.

Los resultados obtenidos en este trabajo para la tensión superficial del líquido son coherentes con lo reportado en la literatura. Acevedo *et al.* [18] señalaron que a bajas temperaturas (300 K), los valores de tensión superficial simulados tienden a estar sobrestimados y acompañados de grandes desviaciones estadísticas, por lo que recomiendan realizar los cálculos a temperaturas más elevadas, donde la concordancia con los datos experimentales es mayor. En nuestro caso, a 423 K se obtuvo un valor de 34.9 ± 3.0 mN/m, mientras que Acevedo *et al.* informaron de 39.2 mN/m, lo que refleja una buena consistencia entre ambos estudios y refuerza la validez de la tendencia observada.

Por otro lado, Mondal y Balasubramanian [19] calcularon la tensión superficial a 300 K y obtuvieron un valor de 36.7 mN/m, prácticamente idéntico al experimental (36.4 mN/m) y claramente inferior al obtenido en nuestro estudio (46.3 ± 4.0 mN/m). Esta diferencia confirma que a bajas temperaturas las simulaciones convencionales tienden a sobrestimar la tensión superficial, como indica Acevedo *et al.* [18].

En cuanto a la influencia del CO_2 en este tipo de líquidos iónicos, hasta donde alcanza la literatura, no existen estudios previos que lo analicen de manera explícita. Por tanto, los resultados presentados en este trabajo constituyen una primera aproximación al efecto del gas sobre la interfase líquido–vapor en el BMI Acetato.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo ha permitido analizar, mediante simulaciones de dinámica molecular, el efecto de la temperatura y de la presencia de CO_2 sobre la interfase líquido-vapor del líquido iónico BMIm Acetato.

Los resultados confirman una disminución de la tensión superficial con un aumento de la temperatura, pasando de 46.3 ± 4.0 a 300 K a 34.9 ± 3.0 a 400 K, coincidiendo así con lo observado por otros autores.

En cuanto a la presencia de CO_2 , no se observa un efecto concluyente sobre la tensión superficial, ya que las diferencias respecto al sistema puro son pequeñas y se encuentran dentro del margen de error. Sin embargo, los perfiles de densidad indican que el CO_2 aparece en la interfase antes que los iones BMI y ACE. Además, se aprecia que a bajas temperaturas los perfiles presentan picos más definidos y una disposición más ordenada, mientras que a temperaturas altas se suaviza apareciendo mayor densidad entre ellos y, por lo tanto, fomentando un carácter más desordenado.

Finalmente, cabe destacar que no se han reportado estudios previos sobre el efecto del CO_2 en la interfase de este tipo de líquidos. De tal forma que los resultados obtenidos constituyen una primera aproximación novedosa y sientan las bases para investigaciones futuras. Para el avance en esta línea, sería conveniente ampliar los tiempos de simulación y aumentar el número de moléculas, de modo que se generen láminas interfaciales más extensas que permitan evaluar con mayor precisión los posibles efectos de CO_2 en estos líquidos.

Referencias

- [1] Noorani N, Mehrdad A, Zarei Diznab R. Thermodynamic study on carbon dioxide absorption in vinyl imidazolium–amino acid ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2022 Jun;557:113433. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113433>
- [2] Comisión Europea. *El Pacto Verde Europeo*. COM(2019) 640 final. Disponible en: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
- [3] Agencia Europea de Medio Ambiente. *Infografías sobre cambio climático y medio ambiente*. Señales 2022. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2022/infografias>
- [4] Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, Hortaçsu Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J Supercrit Fluids.* 2007 Nov;43(1):150-80. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>
- [5] Seddon KR. Ionic liquids for clean technology. *J Chem Technol Biotechnol.* 1997 Apr;68(4):351-6. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4%3C351::AID-JCTB613%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4%3C351::AID-JCTB613%3E3.0.CO;2-4)
- [6] Welton T. Solvents and sustainable chemistry. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci.* 2015;471(2183):20150502. <https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>
- [7] Castellan GW. *Fisicoquímica*. Pearson; 1997. Tema 18: Fenómenos superficiales. p.433.
- [8] Moya Álamo C. *Captura de CO₂ mediante operaciones de separación basadas en líquidos iónicos* [Tesis doctoral]. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid; 2017.
- [9] CIC energiGUNE. Líquidos iónicos: propiedades y potencial para generar hidrógeno y almacenar energía térmica. *CIC energiGUNE Blog.* 2022 Jun 20 [citado 2025 Sep 10]. Disponible en: <https://cicenergigune.com/es/blog/liquidos-ionicos-propiedades-y-potencial-para-generar-hidrogeno-y-almacenar-energia-termica>
- [10] Blanchard LA, Gu Z, Brennecke JF. High CO₂ solubility in ionic liquids. *J Phys Chem B.* 2002;106(27):7672-7676. <https://doi.org/10.1021/jp020631a>
- [11] Rowlinson JS, Widom B. *Molecular theory of capillarity*. Oxford: Oxford University Press; 1982.
- [12] Irving JH, Kirkwood JG. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J Chem Phys.* 1950;18(6):817-29. <https://doi.org/10.1063/1.1747782>

- [13] Vega C, de Miguel E. Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method. *J Chem Phys.* 2007;126(15):154707. <https://doi.org/10.1063/1.2715577>
- [14] Jaeger V, et al. High pressure interfacial tension of ionic liquids with CO₂. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2009;338(1-3):74-9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.12.012>
- [15] Tariq M, Freire MG, Saramago B, Coutinho JAP, Lopes JNC, Rebelo LPN. *Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions.* *Chem Soc Rev.* 2012;41(2):829-868. <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [16] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Gold Book)*. 2019. Entrada: "molecular dynamics". Disponible en: <https://goldbook.iupac.org>
- [17] Tabari MAK, Khoshhal H, Tafazoli A, Khandan M, Bagheri A. Applying computer simulations in battling with COVID-19, using pre-analyzed molecular and chemical data to face the pandemic. *Informatics Med Unlocked.* 2020;21:100458. <https://doi.org/10.1016/j.imu.2020.100458>
- [18] B. Doherty, X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, O. Acevedo, *Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations*, *J. Chem. Theory Comput.* **13** (2017) 6131–6145. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00520>
- [19] A. Mondal, S. Balasubramanian, *A Refined All-Atom Potential for Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids: Acetate, Dicyanamide, and Thiocyanate Anions*, *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 11041–11051. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02272>