

# Técnica Mold Integration Guest Para El Cálculo De La Energía Interfacial Del Hidrato De CO<sub>2</sub>

I. M. Zerón<sup>1</sup>, J. M. Míguez<sup>1</sup>, B. Mendiboure<sup>2</sup> y F. J. Blas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Simulación Molecular y Química Computacional, CIQSO-Centro de Investigación en Química Sostenible y Departamento de Ciencias Integradas, Universidad de Huelva, 21007 Huelva, Spain

<sup>2</sup>Laboretoire des Fluides Complexes et Leurs Réservoirs, UMR5150, Université de Pau et des Pays de l'Adour, B. P. 1155, Pau Cdex 64014 (France).

En las últimas décadas, los hidratos de gas han despertado un gran interés científico, industrial y ecológico al ser estos una fuente confiable de energía futura y a su vez una alternativa viable para enclausurar gases de efecto invernadero.

Los esfuerzos científicos se han enfocado principalmente en el estudio de los hidratos de metano y de dióxido de carbono, al ser el primero una fuente prometedora de energía (se calcula la existencia de por lo menos 10 teratoneladas) repartida en todo el mundo, y el segundo, una alternativa ecológica para atrapar el gas de CO<sub>2</sub> cuya presencia en la atmósfera representa aproximadamente el 64 % de los gases de efecto invernadero [1].

A pesar de los múltiples estudios, tanto experimentales como teóricos y de simulación para diversas propiedades de los hidratos de gas, pocos estudios se han enfocado en medir la energía interfacial sólido-líquido (propiedad crucial para el entendimiento de la formación y crecimiento de los hidratos) debido a la complejidad de medir fiablemente esta cantidad. Para el caso de dióxido de carbono sólo pueden destacarse dos estudios independientes: Uchida y colaboradores [2] y el de Anderson y colaboradores [3], cuyos valores de energía interfacial reportados son: 28(6) mJ/m<sup>2</sup> y 30(3) mJ/m<sup>2</sup>, en cada caso.

Cuando la existencia de datos experimentales es escasa, las técnicas de simulación molecular se vuelven una fuente de referencia confiable. En este trabajo se ha calculado mediante dinámica molecular la energía interfacial del hidrato de CO<sub>2</sub> con su fase diluida en agua a condiciones de coexistencia de 287 K y 40 MPa. Los modelos moleculares usados para simular el agua y el CO<sub>2</sub> son el modelo TIP4P/Ice y el modelo TraPPE [4]. Debido a que la nucleación es un evento raro se ha extendido la metodología Mold Integration (MI) [5, 6] para inducir la formación de una capa delgada de hidrato mediante el uso de pozos de potencial para las moléculas de CO<sub>2</sub> ubicados en las posiciones de fase cristalina del hidrato. En esta contribución se combina la

técnica de integración termodinámica y con la definición de la energía interfacial para su determinación.

El valor de la energía interfacial hidrato CO<sub>2</sub>-agua obtenida en este trabajo es de 27(2) mJ/m<sup>2</sup>, el cual concuerda con los resultados experimentales reportados por Uchida et al. y Anderson et al., siendo estos 28(6) y 30(3) mJ/m<sup>2</sup>. Más aún, el actual resultado es acorde al obtenido por el grupo de investigación en un trabajo previo donde se utilizaron moldes para las moléculas de agua, siendo de 29(2) mJ/m<sup>2</sup> [7].

- 
- [1] R. Boswell and T. S. Collett, *Current perspectives on gas hydrate resources*, Energy & environmental science. **4**, pp. 1206–1215 (2011).
  - [2] T. Uchida, T. Ebinuma, S. Takeya, J. Nagao, H. J. Narita *Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media*, J. Phys. Chem. B **106**, pp. 820-826(2002).
  - [3] R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi, R. W. Burgass, *Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica*, J. Phys. Chem. B **107**, pp. 3507–3514(2003).
  - [4] J. M. Míguez, M. M. Conde, I. J.-P. Torré, F. J. Blas, M. M. Piñeiro, C. Vega, *Molecular dynamics simulation of CO<sub>2</sub> hydrates: Prediction of three phase coexistence line*, J. Chem. Phys. **142**, pp. 124505 (2015).
  - [5] J. R. Espinosa, C. Vega, E. Sanz, *The mold integration method for the calculation of the crystal-fluid interfacial free energy from simulations*, J. Chem. Phys. **141**, pp. 134709 (2014).
  - [6] J. R. Espinosa, C. Vega, E. Sanz, *Ice-Water Interfacial Free Energy for the TIP4P, TIP4P/2005, TIP4P/Ice, and mW Models As Obtained from the Mold Integration Technique*, J. Phys. Chem. C **120**, pp. 8068-8075 (2016).
  - [7] J. Algaba, E. Acuña, J. M. Míguez, B. Mendiboure, I. M. Zerón, and F. J. Blas *In review*.