

Diseño de clústeres moleculares para captura de CO₂

Sayra Nazareth Briones Dominguez¹, Adriana Elizarrarás Gonzalez¹, María Esther García Mosqueda² Paola Viridiana López Gutiérrez¹, Cesia Bravo Lima³, Belen Castañeda Sanchez¹ y José de Jesús Nezahualcóyotl Segoviano Garfías¹

¹ División de Ciencias de la Vida (DICIVA). Universidad de Guanajuato. Campus Irapuato-Salamanca. Ex Hacienda El Copal, Carretera Irapuato-Silao Km. 9, Irapuato, Gto. 36500 México

² Ingeniería en Manejo de Recursos naturales. Universidad Politécnica Mesoamericana. Carretera Tenosique - El Ceibo, km 43.5, col. Agrícola Sueños de Oro, Tenosique, Tabasco.

³ Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala. 11 Avenida, Cdad. de Guatemala 01012, Guatemala

Resumen

El calentamiento global y cambio climático son fenómenos antropogénicos generados por la quema excesiva de combustibles fósiles. El dióxido de carbono (CO₂) puede ser capturado por distintos métodos, uno de los cuales es la absorción química, en donde se promueve una interacción química con la molécula de CO₂ para ser unida de manera reversible a un compuesto químico. El desarrollo de compuestos químicos y dispositivos que permitan secuestrar CO₂, es un área de investigación emergente que distintas organizaciones consideran prioritaria que debe de ser abordada de manera inmediata. En este trabajo se reportan los resultados de los cálculos teóricos de los complejos de magnesio-pirazina ó [Mg(pz)]²⁺, magnesio-quinoxalina ó [Mg(qx)]²⁺ y magnesio-fenazina ó [Mg(fz)] en Gaussian 16, para obtener los orbitales HOMO-LUMO y las superficies de potencial electrostático de estos complejos. Estos cálculos son contrastados con los de la molécula de CO₂ y magnesio iónico y se hace una comparación de las energías HOMO y LUMO de las diferentes moléculas para teorizar una posible afinidad de los complejos de magnesio con el CO₂. Se espera que los complejos propuestos en este estudio puedan ser un punto de partida para la generación de clústeres para captura o almacenamiento de CO₂.

Palabras clave: calentamiento global; captura de CO₂; complejos de magnesio.

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) se encuentra en un ciclo natural que permite mantener su nivel en la atmósfera terrestre y regula la temperatura de la superficie del planeta. El aumento de emisiones por actividades antropogénicas ha generado el desequilibrio, debido a que a medida que incrementa la concentración de CO₂, también lo hace la cantidad de radiación infrarroja atrapada, este fenómeno se conoce como calentamiento global[1]. El Panel Internacional para el Cambio Climático, establece como límite la concentración de 450 ppm de CO₂ para evitar llegar a un punto de no retorno, actualmente el CO₂ atmosférico supera las 400 ppm [2].

Con el fin de emprender esfuerzos para disminuir el cambio climático, algunas de las medidas propuestas en las Naciones Unidas son: el uso de gas natural como combustible, el empleo y aprovechamiento de energías limpias, reducir la deforestación y limitar el uso de automóviles[3]. Por otro lado, la sociedad científica plantea también la posibilidad de mejorar la eficiencia en la generación de energía y secuestrar (almacenar) CO₂ [4]. La captura y almacenamiento del CO₂ (CCS, por sus siglas en inglés, Carbon dioxide capture and storage) puede aplicarse con éxito a fuentes estacionarias de este gas, como lo son las centrales eléctricas y las industrias de refinado de petróleo, cemento, acero y plantas químicas. Cuando el CO₂ es capturado de las emisiones producidas en los procesos industriales, es necesario separarlo de los demás gases y purificado, para posteriormente ser comprimido, transportado, e inyectado para su almacenamiento en formaciones geológicas o alternativamente puede convertirse en combustible y quemarse para liberar energía, volviendo a producir CO₂, mismo que será recapturado [5]. De todos los distintos tipos de captura de CO₂, uno en particular, consiste en la absorción química [6], la cual promueve una interacción química con la molécula de CO₂ para ser unida de manera reversible a un compuesto químico, esto implica la formación de un compuesto intermedio débilmente enlazado que puede regenerarse con la aplicación de calor que produce el compuesto original y una corriente de CO₂. La selectividad de esta forma de separación es relativamente alta. Además, podría producirse una corriente de CO₂ relativamente puro. Estos factores hacen que la absorción química sea adecuada para la captura de CO₂ de los gases de combustión industriales[6].

Para comprender generación de las interacciones, es necesario mencionar a la teoría de Werner, la cual menciona que algunos átomos metálicos, fundamentalmente metales de transición, tienen dos tipos de valencia o capacidad de enlace. La valencia primaria, basada en el número de electrones que el átomo pierde para formar el ión metálico y la valencia secundaria que es responsable del enlace del ión metálico central con otros compuestos, denominados ligantes (donadores de pares de electrones) para formar un complejo metálico. En este complejo metálico o compuesto de coordinación existen enlaces covalentes coordinados entre los ligantes y el ión metálico. El uso de un

ligante permite reorientar la densidad electrónica del ión metálico y del ligante, esto promueve que el complejo metálico tenga mayor o menor afinidad por una especie química [7]. Una característica importante del CO₂ es su coordinación con los metales, esto puede cambiar significativamente tanto la distribución de electrones como la geometría dentro de la molécula de dióxido de carbono, modificando drásticamente su reactividad química[1].

Para la generación de compuestos de coordinación que puedan interactuar con el CO₂, se eligió utilizar al magnesio, el cual es el cuarto elemento más común en la corteza terrestre. Además se ha reportado que sistemas basados en magnesio y Mg²⁺ muestran rendimientos superiores respecto a cualquier otro material, especialmente en aplicaciones que requieren una alta afinidad por el CO₂, como la separación de gases y la catálisis, debido a esto se ha elegido para evaluar su posible interacción con CO₂ [8]. Como ligantes para estos compuestos de coordinación se eligieron a la pirazina (pz), la quinoxalina(qx) y fenazina(fz). La pirazina es un compuesto natural que se utiliza como aromatizante en los alimentos [9, 10]. La quinoxalina tiene una amplia gama de actividad biológica como: antibacteriana, antituberculosa, antiviral, antifúngica, antiprotozoaria, antiparasitaria y como fármaco antiinflamatorio no esteroideo [11]. Finalmente, la fenazina tiene múltiples propósitos de investigación, que van desde las ciencias de los materiales hasta las biológicas [12, 13]. En este trabajo se reportan los resultados de los cálculos teóricos de los complejos de magnesio-pirazina ó [Mg(pz)]²⁺, magnesio-quinoxalina ó [Mg(qx)]²⁺ y magnesio-fenazina ó [Mg(fz)] en Gaussian16, para obtener los orbitales HOMO y LUMO y las superficies de potencial electrostático de los complejos, las cuales son contrastadas con la molécula de CO₂. Se espera que los complejos reportados puedan ser un punto de partida para la generación de clústeres para captura o almacenamiento de CO₂.

Métodos de cálculo

Para la realización del presente trabajo las moléculas se dibujaron utilizando el programa GaussView 6.1.1. Para el cálculo de los orbitales HOMO, LUMO y las superficies de potencial electrostático se realizaron cálculos computacionales de química cuántica en el programa Gaussian 16: IA32M-G16RevC.01 [14]. Las optimizaciones de llevaron a cabo utilizando el método de los funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP [15, 16] con una base de cálculo 6-31G(d,p).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en este estudio, en donde en la Figura 1a) es la imagen de la molécula de CO₂, mientras que en la Figura 1b) y Figura 1c) son los orbitales HOMO (-0.36997 Hartrees) y LUMO (0.02992 Hartrees), respectivamente. Ambos tienen una analogía a los orbitales p. En la Figura 1d) se muestran las superficies de potencial electrostático de la molécula de CO₂ en donde se puede observar densidad de carácter positivo en el centro de la molécula mientras que los extremos muestran tener densidad electrónica negativa. Se realizaron cálculos también para el Mg²⁺ en la Figura 1e), se muestra la representación del ión Mg²⁺. En la Figura 1f) y Figura 1g) de muestran los orbitales HOMO (-2.58587 Hartrees) y LUMO (-0.67017 Hartrees), respectivamente. Mientras que en la Figura 1h) se muestra la superficie del potencial electrostático del Mg²⁺ Como se puede observar el Mg²⁺ concentra su carga positiva agrupada esféricamente.

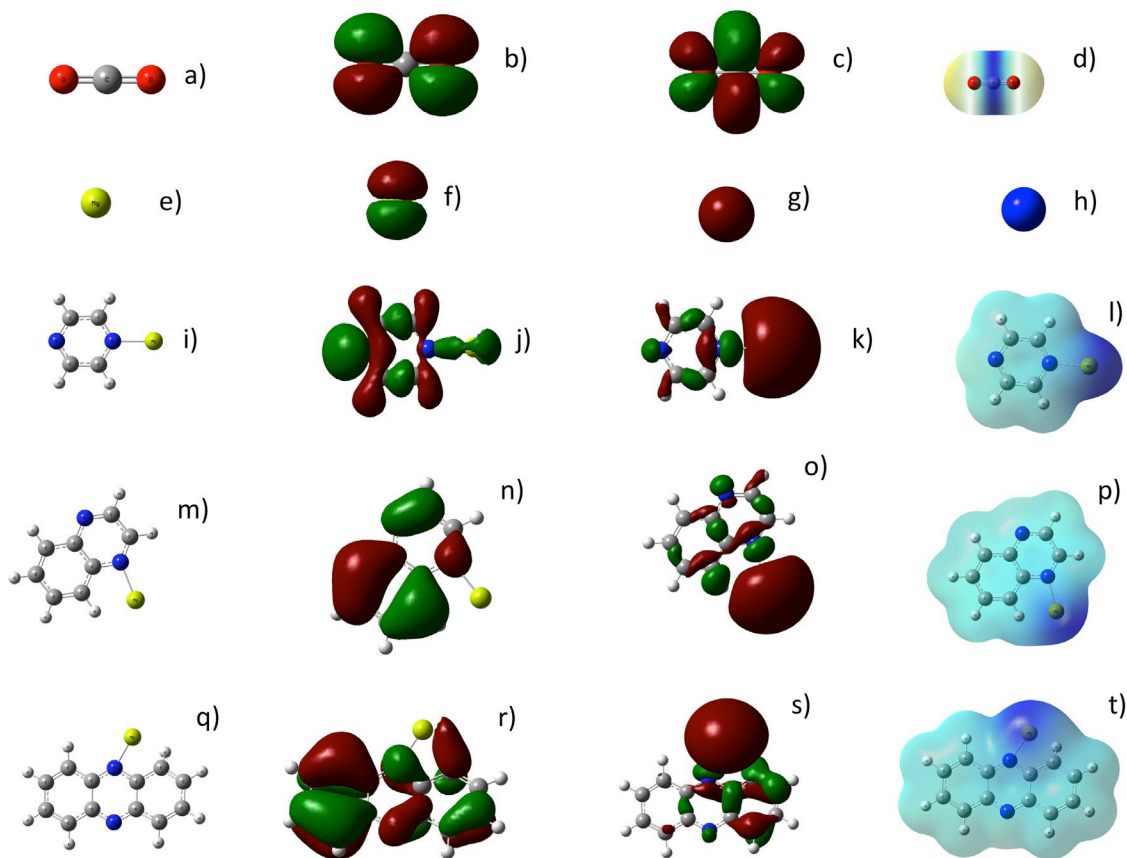


Figura 1. Resultados obtenidos en este estudio: a) molécula de CO₂, b) orbitales HOMO de la molécula de CO₂, c) orbitales LUMO de la molécula de CO₂, d) superficie de potencial electrostático de la molécula de CO₂, e) átomo de Mg²⁺, f) orbitales HOMO de Mg²⁺, g) orbitales LUMO de Mg²⁺, h) superficie de potencial electrostático de Mg²⁺, i) molécula de [Mg(pz)]²⁺, j) orbitales HOMO de [Mg(pz)]²⁺, k) orbitales LUMO de la molécula [Mg(pz)]²⁺, l) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(pz)]²⁺, m) molécula de [Mg(qx)]²⁺, n) orbitales HOMO de la molécula [Mg(qx)]²⁺, o) orbitales LUMO de la molécula [Mg(qx)]²⁺, p) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(qx)]²⁺, q) molécula de [Mg(fz)]²⁺, r) orbitales HOMO de la molécula de [Mg(fz)]²⁺, s) orbitales LUMO de la molécula de [Mg(fz)]²⁺, t) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(fz)]²⁺.

En la figura 1i) se muestra la representación del complejo de [Mg(pz)]²⁺, y en la figura 1j) y figura 1k) se tienen a los orbitales HOMO (-0.57522) y LUMO (-0.52393) del complejo. Como se puede observar en los orbitales HOMO los electrones están repartidos a lo largo de la molécula, mientras que los orbitales LUMO muestran la posibilidad de recibir densidad electrónica negativa en el ión metálico. La figura 1l) muestra la superficie de potencial electrostático del [Mg(pz)]²⁺, el átomo de magnesio concentra una gran cantidad de carga positiva.

En la Fig. 1m) se muestra la imagen del complejo [Mg(qx)]²⁺, y en la Fig 1n) y Fig 1o) se tienen a los orbitales HOMO (-0.55137) y LUMO (-0.48178) del complejo. Los orbitales HOMO muestran que los electrones están repartidos a lo largo de la molécula, con mayor presencia en el anillo aromático de la molécula de quinoxalina. Mientras que los orbitales LUMO muestran la posibilidad de recibir densidad electrónica negativa en el ión metálico. La Figura 1p) muestra la superficie de potencial electrostático del [Mg(qx)]²⁺, el átomo de magnesio concentra la mayor cantidad de carga positiva. Finalmente, en la Figura 1q), se muestra a la imagen del complejo [Mg(fz)]²⁺ en la Fig 1r) y Fig 1s) se tienen a los orbitales HOMO (-0.50753) y LUMO (-0.43632) del complejo. En los orbitales HOMO se puede observar que los electrones están repartidos en mayor medida en los anillos aromáticos de la fenazina, mientras en el LUMO de la molécula el átomo de Mg²⁺ muestra la posibilidad de recibir una gran cantidad de electrones. En la Figura 1t) se muestra que el posee una gran concentración de carga positiva.

Por lo cual al observar las superficies de energía potencial, el Mg²⁺ mantiene siempre una carga positiva, lo que le da un carácter electrofílico a los complejos. Mientras que al observar las superficies de potencial electrostático de la

molécula muestra que los átomos de oxígeno del CO_2 tiene mayor carga negativa, lo cual hace suponer que es posible se genere una interacción $\text{Mg}^{2+}-\text{CO}_2$.

En la Figura 2, se muestra un gráfico de la separación de energía entre los orbitales HOMO y LUMO o bandgap de las moléculas: CO_2 , Mg^{2+} , $[\text{Mg}(\text{pz})]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{qx})]^{2+}$ y $[\text{Mg}(\text{fz})]^{2+}$. Las diferencias de bandgap que presentan las diazinas son mas pequeñas que la del magnesio iónico. Por lo cual el ligante utilizado interviene en modular los valores de bandgap del complejo metálico donde se utiliza. Las diazinas por otra parte ofrecen la posibilidad a generar un apilamiento π , y promoviendo una superficie de carga positiva en el átomo de Mg^{2+} enlazado a las diazinas. Adicionalmente esto ofrece también la posibilidad a poder generar una interacción: $\text{CO}_2-[\text{Mg}(\text{ligante de diazina})]^{2+}$ - $\text{CO}_2-[\text{Mg}(\text{ligante de diazina})]^{2+}$ que podría generar un clúster para captura y/o almacenamiento de CO_2 . Para probar esta teoría se debería contrastar este estudio teórico con uno experimental que permita evaluar la cantidad de CO_2 por cada complejo.

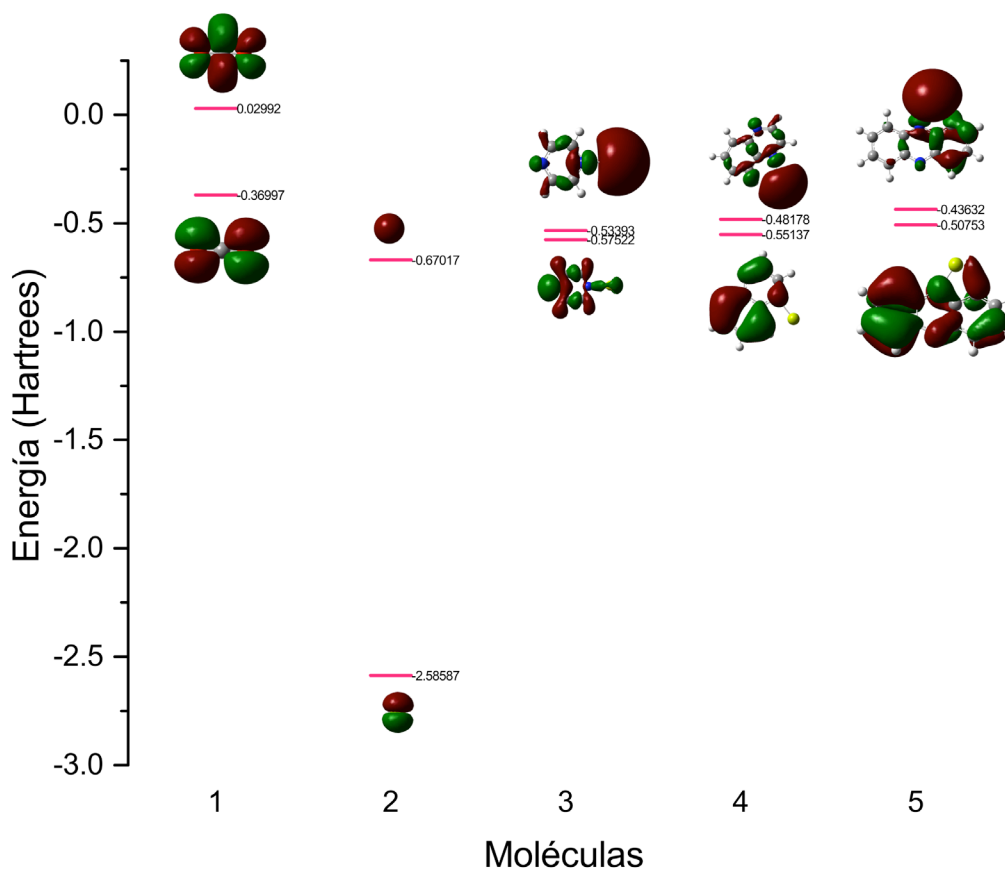


Figura 2. Representación de la separación de los niveles de energía HOMO y LUMO (bandgap) de las moléculas:
1: CO_2 ; 2: Mg^{2+} ; 3: $[\text{Mg}(\text{pz})]^{2+}$; 4: $[\text{Mg}(\text{qx})]^{2+}$; 5: $[\text{Mg}(\text{fz})]^{2+}$

Con la intención de encontrar a la especie química de Mg^{2+} que posea el mayor carácter electrofílico se realizó un análisis de las diferencias HOMO-LUMO de los distintos complejos de Mg^{2+} con respecto a CO_2 [17], los cuales se muestran en la Tabla 1. De acuerdo a estas diferencias y considerando que la molécula de CO_2 es un nucleófilo, el carácter electrofílico de los complejos de Mg^{2+} y posiblemente su afinidad por el CO_2 es: $[\text{Mg}(\text{fz})]^{2+} > [\text{Mg}(\text{qx})]^{2+} > [\text{Mg}(\text{pz})]^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Es importante señalar que el carácter aromático de los ligantes utilizados mantiene esa misma tendencia y que la pirazina, la quinoxalina y la fenazina se consideran ligantes π -heterocíclicos, atractor de electrones π [18].

Tabla 1. Combinaciones de diferencias de energía HOMO-LUMO para determinar la especie química que tiene carácter nucleofílico o electrofílico

Diferencia de energía	Valor (hartrees)	Orbitales moleculares
HOMO _{CO2} - LUMO _{Mg}	$(-0.36997) - (-0.67017) = 0.3002$	11,6
HOMO _{Mg} - LUMO _{CO2}	$(-2.58587) - (0.02992) = -2.61579$	5,12
HOMO _{CO2} - LUMO _{MgPz}	$(-0.36997) - (-0.52393) = 0.15396$	11,53
HOMO _{MgPz} - LUMO _{CO2}	$(-0.57522) - (0.02992) = -0.60514$	52,12
HOMO _{CO2} - LUMO _{MgQx}	$(-0.36997) - (-0.48178) = 0.11181$	11,40
HOMO _{MgQx} - LUMO _{CO2}	$(-0.55137) - (0.02992) = -0.58129$	39,12
HOMO _{CO2} - LUMO _{MgFz}	$(-0.36997) - (-0.43632) = 0.06635$	11,53
HOMO _{MgFz} - LUMO _{CO2}	$(-0.50753) - (0.02992) = -0.53745$	52,12

Conclusiones

La búsqueda de compuestos químicos que permitan la captura o almacenamiento de CO₂ es un área de investigación muy importante, que durante los próximos años debe ser explorada y priorizada. Diversos autores señalan que el cambio climático debe ser estabilizado desde distintas perspectivas, desde el cambio de combustibles fósiles a uso de fuentes renovables de energía, a un hábito de vida sustentable y el desarrollo de tecnologías para la captura de CO₂. Este último promovería la generación de un ciclo artificial de CO₂, lo que de acuerdo a distintos autores, estabilizaría el cambio climático. Finalmente, los estudios teóricos representan una herramienta de predicción de diversos sistemas, sin embargo es importante contrastarlos con información experimental.

Referencias

- [1] Styring P., Quadrelli E.A., & Armstrong K.. (2015). Carbon Dioxide Utilisation. Closing the Carbon Cycle. (First Edition). Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1 GB, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA: Elsevier.
- [2] Moya C. (2017). Captura de CO₂ mediante operaciones de separación basadas en líquidos iónicos. Tesis Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid.
- [3] Swaddle, T. W. (1997). Inorganic Chemistry : An Industrial and Environmental Perspective. Elsevier Science & Technology. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/udegto-ebooks/detail.action?docID=317060>
- [4] SANTIBAÑEZ GONZÁLEZ, Ernesto D.R. (2014). CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CARBONO PARA MITIGAR EL CAMBIO CLIMÁTICO: MODELO DE OPTIMIZACIÓN APLICADO A BRASIL. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 30(3), 235-245. [fecha de Consulta 9 de Julio de 2021]. ISSN: 0188-4999. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37031522001>
- [5] Janipour, Z., et al., Understanding contrasting narratives on carbon dioxide capture and storage for Dutch industry using system dynamics. International Journal of Greenhouse Gas Control. 105: p. 103235.
- [6] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review Chemical Engineering Research and Design 2011, 89(9), p1609-1624.
- [7] Petrucci R., Herring G., Madura J., & Bissonnette C. (2011). Química General, Principios y aplicaciones modernas (DÉCIMA EDICIÓN). Madrid: PEARSON EDUCACIÓN.
- [8] Vitillo, J.G., Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. RSC Advances. 5(46): p. 3 6192-36239.
- [9] J.A. Maga, C.E. Sizer, Pyrazines in foods. Review, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 21 (1973) 22-30.
- [10] T.B. Adams, J. Doull, V.J. Feron, J.I. Goodman, L.J. Marnett, I.C. Munro, P.M. Newberne, P.S. Portoghese, R.L. Smith, W.J. Waddell, B.M. Wagner, The FEMA GRAS assessment of pyrazine derivatives used as flavor ingredients, Food and Chemical Toxicology, 40 (2002) 429-451.
- [11] J.A. Pereira, A.M. Pessoa, M.N.D.S. Cordeiro, R. Fernandes, C. Prudêncio, J.P. Noronha, M. Vieira, Quinoxaline, its derivatives and applications: A State of the Art review, European Journal of Medicinal Chemistry, 97 (2015) 664-672.
- [12] M. Krishnaiah, N.R. de Almeida, V. Udumula, Z. Song, Y.S. Chhonker, M.M. Abdelmoaty, V.A. do Nascimento, D.J. Murry, M. Conda-Sheridan, Synthesis, biological evaluation, and metabolic stability of phenazine derivatives as antibacterial agents, European Journal of Medicinal Chemistry, 143 (2018) 936-947.
- [13] T.-B. Wei, B.-R. Yong, L.-R. Dang, Y.-M. Zhang, H. Yao, Q. Lin, A simple water-soluble phenazine dye for colorimetric/ fluorogenic dual-mode detection and removal of Cu²⁺ in natural water and plant samples, Dyes and Pigments, 171 (2019) 107707.
- [14] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- [15] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.
- [16] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. 37 (1988) 785-789.
- [17] Foresman J, Frisch A. Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, 3rd edition 2015.
- [18] S. Achelle, C. Baudequin, N. Plé, Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties, Dyes and Pigments, 98 (2013) 575