VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Modelo mínimo de adsorción usando Monte Carlo en el marco de SEAQT

A minimal adsorption model using Monte Carlo simulation within the SEAQT framework

Carlos Daniel López Chávez[1], Luis Enrique Rocha-Soto[1], César Eduardo Damián-Ascencio[2], Adriana Saldaña-Robles[2]
[1]Departamento de Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato, cesar.damian@ugto.mx
[2]Departamento de Ingeniería Agrícola, División de Ciencias de la Vida Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato

Resumen

La contaminación del agua subterránea por arsénico es un problema de salud pública en amplias regiones de México y del mundo, y la adsorción sobre óxido de grafeno es una de las alternativas más estudiadas para removerlo. Los modelos que se emplean habitualmente para describir ese proceso separan el equilibrio (isotermas de Langmuir o Freundlich) de la cinética (leyes de rapidez empíricas), y ambos requieren ajustar parámetros a datos experimentales. En este trabajo se construye un modelo mínimo de adsorción que evita esa separación: la estructura energética del sistema, el conjunto de niveles de energía, sus degeneraciones y el número medio de partículas adsorbidas en cada nivel, se obtiene mediante simulación Monte Carlo tipo Metropolis con el algoritmo Replica-Exchange Wang-Landau sobre una red de 20 × 20 sitios con seis sitios activos de adsorción y un ion H^+ que fija el pH, y la relajación fuera del equilibrio se calcula con la ecuación de movimiento de la termodinámica cuántica de máximo ascenso de entropía (SEAQT) en el límite de temperatura y potencial químico constantes. Se analizan tres concentraciones de As(V) en solución (3, 4 y 6 moléculas). Los resultados muestran una liberación monótona de energía hacia el reservorio, una entropía que crece de manera monótona y una cobertura superficial que aumenta con la concentración de arsénico de forma sublineal, con una producción total de entropía que crece con la carga de contaminante. El modelo reproduce cualitativamente las tendencias reportadas para sistemas As(V)/óxido de grafeno con un costo computacional accesible.

***Palabras clave**: adsorción; arsénico; termodinámica de no equilibrio; SEAQT; Monte Carlo; Wang-Landau.*

Introducción

La presencia de arsénico en agua subterránea es un problema ambiental y sanitario reconocido a escala global. Se estima que más de setenta países registran concentraciones de arsénico en sus acuíferos y que alrededor de dos millones de personas consumen agua contaminada de manera cotidiana; México, junto con India, Bangladesh, China, Argentina y Chile, se encuentra entre las regiones más afectadas (Kobya et al., 2020). La exposición prolongada se asocia con daño renal, enfermedades cardiovasculares y distintos tipos de cáncer, razón por la cual el límite recomendado para agua de consumo humano se fijó en 10 µg L^{-1}. En condiciones oxidantes y a pH ácido, la forma predominante del contaminante es el arseniato, es decir, arsénico en estado de oxidación +5, que en solución aparece principalmente como el oxianión monoprotonado $H_2AsO_4^-$.

Entre las tecnologías disponibles para remover arsénico, tales como intercambio iónico, coagulación-floculación, oxidación y adsorción, la adsorción destaca por su bajo costo, su eficiencia y la sencillez de su operación. Dentro de los materiales adsorbentes, el óxido de grafeno ha recibido atención considerable ya que combina una superficie específica elevada con grupos funcionales hidroxilo (OH^-) y carboxilo ($COOH^-$) que pueden coordinar iones metálicos y oxianiones (Joya-Cárdenas et al., 2022; Su et al., 2017). Su desempeño, sin embargo, depende de manera compleja del pH, de la dosis de adsorbente y de la concentración inicial del contaminante, por lo que resulta deseable contar con modelos capaces de predecir esa dependencia sin recurrir a una campaña experimental exhaustiva.

La práctica habitual consiste en describir el equilibrio con isotermas de Langmuir o de Freundlich y la cinética con leyes de rapidez empíricas de pseudo-primer o pseudo-segundo orden (Langmuir, 1918). Estas descripciones son útiles, pero tienen dos limitaciones importantes. La primera es que sus parámetros se ajustan a los datos de cada sistema y no se derivan de las interacciones microscópicas, de modo que su

capacidad predictiva fuera del intervalo medido es reducida. La segunda es que el equilibrio y la cinética se tratan por separado, con hipótesis distintas e incluso incompatibles: la isoterma de Langmuir supone una monocapa con sitios energéticamente equivalentes, mientras que la ley de rapidez supone un mecanismo elemental particular. Las simulaciones atomísticas de dinámica molecular o de teoría de funcionales de la densidad sí parten de la interacción microscópica, pero su costo computacional dificulta alcanzar las escalas de tiempo y las concentraciones relevantes en un experimento.

Una alternativa a este panorama es la termodinámica cuántica de máximo ascenso de entropía, conocida por sus siglas en inglés como SEAQT (*steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics*). El marco SEAQT postula que un sistema aislado que se encuentra fuera del equilibrio evoluciona siguiendo, en cada instante, la trayectoria de máxima producción de entropía compatible con las cantidades conservadas del problema (Beretta, 2014, 2020). De esa postulación se obtiene una ecuación de movimiento que no requiere suponer *a priori* el mecanismo limitante del proceso ni una ley de rapidez: la cinética emerge de la estructura energética del sistema y del principio variacional. El equilibrio estable aparece como el único punto fijo de esa ecuación, de manera que equilibrio y cinética quedan descritos por un mismo formalismo (Li y von Spakovsky, 2016a, 2016b). El marco se ha aplicado con éxito a la adsorción química de amoniaco sobre GaN, al plegamiento de cadenas poliméricas, al secuestro de iones en polímeros cargados (McDonald et al., 2024) y, recientemente, a la adsorción de As(V) sobre óxido de grafeno (Saldaña-Robles et al., 2025a, 2025b).

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un modelo computacional simplificado de adsorción sobre una superficie sólida utilizando simulación Monte Carlo tipo Metropolis, y analizar la relajación fuera del equilibrio del sistema mediante un modelo dinámico basado en SEAQT, con el fin de estudiar la evolución de la energía, la cobertura superficial y la entropía. El modelo se construye con una red de 20 × 20 sitios con seis sitios activos de adsorción y un solo ion H^+, un sistema lo bastante pequeño para que toda la secuencia de cálculo, muestreo Monte Carlo, construcción de la estructura energética e integración de la ecuación de movimiento, pueda ejecutarse en una computadora personal en tiempos razonables, y lo bastante rico para reproducir las tendencias físicas del problema. Se estudia además el efecto de incrementar la cantidad de arsénico disuelto, considerando tres casos con 3, 4 y 6 moléculas de As(V).

El artículo se organiza de la siguiente manera. En la sección de ecuaciones gobernantes se describe el modelo energético, el muestreo Monte Carlo empleado para construir la estructura energética y la ecuación de movimiento de SEAQT en el límite de temperatura y potencial químico constantes. En la sección de resultados se analiza la evolución temporal de la energía, del número de partículas adsorbidas y de la entropía para las tres concentraciones estudiadas. Finalmente se presentan las conclusiones.

Ecuaciones gobernantes

Modelo energético

El sistema se representa mediante una red cuadrada bidimensional de 20 × 20 sitios con condiciones de frontera periódicas en sus cuatro lados. Sobre esa red se distribuyen cuatro tipos de especies: las moléculas de As(V) en solución, los sitios activos del adsorbente tales como grupos funcionales OH^- y $COOH^-$ del óxido de grafeno, iones H^+ que representan el pH de la solución y las moléculas de agua, incluidas como un componente interactuante único que da cuenta de los efectos electrostáticos asociados a su momento dipolar.

La interacción entre cada par de moléculas se describe mediante un potencial de corto alcance de Lennard-Jones y un potencial electrostático de Coulomb de largo alcance,

$$V_{n,m}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + \frac{q_n q_m}{4\pi\epsilon_0 r} \qquad (1)$$

donde r es la distancia de separación entre las moléculas n y m, q_n y q_m son sus cargas y los parámetros cruzados de Lennard-Jones se aproximan mediante la regla de Lorentz-Berthelot,

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha\alpha}\,\varepsilon_{\beta\beta}} \qquad (2)$$

con α y β los índices de especie de cada miembro del par. La red discreta restringe las distancias posibles entre partículas, de modo que solo un número reducido de separaciones contribuye al cálculo; la interacción se trunca en un radio de corte del orden de cuatro parámetros de red.

La energía de una configuración particular, es decir, de un arreglo específico de todas las moléculas sobre la red, se obtiene sumando las contribuciones de todos los pares,

$$e_j = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_T}\sum_{\substack{m=1 \\ m\neq n}}^{N_T} V_{n,m} \qquad (3)$$

donde N_T es el número total de moléculas y el factor $1/2$ evita contar dos veces cada par. Se considera que una molécula de As(V) está *adsorbida* cuando se encuentra dentro del radio de atracción de al menos uno de los grupos funcionales del adsorbente.

Muestreo Monte Carlo y estructura energética

Para resolver la dinámica de SEAQT no basta con conocer la energía de una configuración: se requiere la *estructura energética* del sistema, es decir, el conjunto de pares $\{e_j, g_j\}$ formado por los niveles de energía discretos y sus degeneraciones g_j, que constituyen la densidad de estados. Esta información se obtiene mediante un muestreo Monte Carlo tipo Metropolis en el que la probabilidad de aceptar una transición entre dos configuraciones no se determina con el factor de Boltzmann usual, sino con el inverso de la densidad de estados,

$$P(e_1 \to e_2) = \min\left[1, \frac{g(e_1)}{g(e_2)}\right] \qquad (4)$$

lo que constituye el algoritmo de Wang y Landau (Metropolis et al., 1953; Wang y Landau, 2001). Este criterio favorece las regiones poco visitadas del espectro y produce una caminata aleatoria plana en energía, de la que se estima $g(e_j)$ de manera iterativa hasta que el histograma de visitas satisface un criterio de planitud y el factor de modificación converge.

Dado que el intervalo de energías accesible es amplio, se utiliza la variante de intercambio de réplicas del algoritmo, conocida como Replica-Exchange Wang-Landau (Vogel et al., 2013, 2014). El espectro se divide en ventanas de energía traslapadas, en cada una de las cuales se realiza una caminata aleatoria independiente, y periódicamente se intercambian configuraciones entre ventanas vecinas con probabilidad

$$P(x \leftrightarrow y) = \min\left[1, \frac{g_i(e_x)\, g_j(e_y)}{g_i(e_y)\, g_j(e_x)}\right] \qquad (5)$$

donde $g_i(e_x)$ es la densidad de estados estimada por la ventana i para la configuración x. Al final del muestreo, las densidades de estado de ventanas adyacentes se empalman para reconstruir la estructura energética completa.

Además de g_j, durante el muestreo se registra un descriptor adicional: el número medio de moléculas de As(V) adsorbidas en cada nivel de energía, n_j^{ad}, obtenido como el promedio aritmético, sobre todas las configuraciones visitadas con energía e_j, del número de moléculas de arsénico situadas dentro del radio de captura de algún grupo funcional. La estructura energética utilizada por el modelo dinámico es entonces el conjunto de tercias $\{e_j, g_j, n_j^{\mathrm{ad}}\}$.

Dinámica SEAQT con temperatura y potencial químico constantes

En el marco SEAQT el estado del sistema se describe mediante el operador densidad $\hat{\rho}$, cuya evolución obedece a

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}, \hat{H}\right] + \frac{1}{\tau}\hat{D}(\hat{\rho}) \qquad (6)$$

donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano, $\hat{D}(\hat{\rho})$ es el operador de disipación construido a partir del principio de máximo ascenso de entropía y τ es el parámetro de relajación, que fija la escala de tiempo del proceso. Para un sistema clásico, el operador densidad y el hamiltoniano son diagonales en la base de eigenestados de energía, de modo que el término simpléctico (el conmutador) se anula y la ecuación (6) se reduce a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para las probabilidades de ocupación p_j de cada nivel.

Las propiedades del sistema se calculan como valores esperados sobre esa distribución de probabilidad,

$$\langle e\rangle = \sum_j p_j\, e_j, \qquad \langle s\rangle = -\sum_j p_j \ln\left(\frac{p_j}{g_j}\right), \qquad \langle n\rangle_{\text{ad}} = \sum_j p_j\, n_j^{\text{ad}} \qquad (7)$$

donde la entropía se expresa en unidades de la constante de Boltzmann. Nótese que $s_j = -\ln(p_j/g_j)$ es la entropía adimensional del nivel j, de manera que la degeneración g_j obtenida del muestreo Monte Carlo entra directamente en la termodinámica del modelo.

El sistema adsorbente intercambia energía y partículas con la solución y con un reservorio térmico. En el límite considerado en este trabajo, el reservorio es lo suficientemente grande para que su temperatura y su potencial químico permanezcan constantes durante todo el proceso; es decir, $\beta = 1/k_B T_R$ y μ son parámetros fijos. Bajo esa hipótesis, los generadores del movimiento son la identidad, el hamiltoniano y el operador de número de partículas adsorbidas, y la ecuación de movimiento adopta una forma compacta en términos de un análogo de no equilibrio del potencial gran canónico por nivel,

$$\Phi_j = e_j - \beta^{-1} s_j - \mu\, n_j^{\text{ad}}, \qquad \langle\Phi\rangle = \sum_j p_j\, \Phi_j \qquad (8)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = \frac{\beta}{\tau}\, p_j\big(\langle\Phi\rangle - \Phi_j\big) \qquad (9)$$

Introduciendo el tiempo adimensional $t^* = t/\tau$ y desarrollando la ecuación (9) con la definición (8), la dinámica se escribe de manera transparente como

$$\frac{dp_j}{dt^*} = p_j X_j, \qquad X_j \equiv \big(s_j - \langle s\rangle\big) - \beta\big(e_j - \langle e\rangle\big) - \beta\mu\big(n_j^{\text{ad}} - \langle n\rangle_{\text{ad}}\big) \qquad (10)$$

La cantidad X_j mide qué tan favorable es el nivel j respecto del promedio del sistema: los niveles con entropía alta, energía baja y número de adsorción favorable ganan probabilidad, y los demás la pierden. Como $\langle X\rangle = \sum_j p_j\, X_j = 0$, la normalización de la probabilidad se conserva automáticamente. El único punto fijo de la ecuación (10) es la distribución gran canónica

$$p_j^{\text{eq}} = \frac{g_j\, e^{-\beta(e_j - \mu n_j^{\text{ad}})}}{\Xi}, \qquad \Xi = \sum_j g_j\, e^{-\beta(e_j - \mu n_j^{\text{ad}})} \qquad (11)$$

lo que garantiza que, en el límite de tiempos largos, el modelo recupera la termodinámica de equilibrio clásica.

Una consecuencia útil de la ecuación (10) es que permite identificar la producción de entropía del proceso. Derivando las definiciones (7) y utilizando $\langle X\rangle = 0$ se obtiene $d\langle s\rangle/dt^* = \langle Xs\rangle$, $d\langle e\rangle/dt^* = \langle Xe\rangle$ y $d\langle n\rangle_{\text{ad}}/dt^* = \langle Xn^{\text{ad}}\rangle$, de donde

$$\sigma_{\text{gen}} \equiv \frac{d\langle s\rangle}{dt^*} - \beta\frac{d\langle e\rangle}{dt^*} - \beta\mu\frac{d\langle n\rangle_{\text{ad}}}{dt^*} = \langle X^2\rangle \geq 0 \qquad (12)$$

Los dos términos que se restan a la derivada de la entropía del sistema son, respectivamente, el cambio de entropía del reservorio debido al calor y el debido al intercambio de partículas, de manera que σ_{gen} es la producción total de entropía y la ecuación (12) es la segunda ley para este modelo. De forma equivalente, si se define el potencial gran canónico del sistema $\Omega = \langle e\rangle - \beta^{-1}\langle s\rangle - \mu\langle n\rangle_{\text{ad}}$, se sigue que

$$\frac{d\Omega}{dt^*} = -\beta^{-1}\langle X^2\rangle \leq 0 \qquad (13)$$

es decir, Ω es una función de Lyapunov que decrece monótonamente hasta el equilibrio. Esto explica por qué, como se verá en la siguiente sección, la energía del sistema puede disminuir al mismo tiempo que su entropía aumenta: lo que la dinámica minimiza no es la energía ni maximiza la entropía por separado, sino la combinación (13).

Parámetros de la simulación

Los parámetros empleados se resumen en la Tabla 1. Las tres corridas comparten la misma red, el mismo número de sitios activos y el mismo contenido de H^+, y difieren únicamente en el número de moléculas de As(V) presentes en la solución, que se identifica en las figuras con las etiquetas As3, As4 y As6. Todas las trayectorias parten de un estado de no equilibrio y se integran hasta $t^* = t/\tau \approx 0.9$.

Tabla 1. Parámetros del modelo mínimo de adsorción.

Parámetro	Valor
Tamaño de la red	20 × 20 sitios, con condiciones de frontera periódicas
Sitios activos de adsorción	6 grupos funcionales (OH^- y $COOH^-$)
Iones H^+ (control del pH)	1
Moléculas de As(V) en solución	3, 4 y 6
Intervalo de energía muestreado	~5.4 × 10^3 a 6.1 × 10^3 eV, en intervalos de 2 eV
Descriptor registrado	número medio de As adsorbidos por nivel, n_j^{ad}
Temperatura inversa del reservorio, β	1/300000
Potencial químico del reservorio, μ	1/4
Tiempo de integración	$t/\tau \approx 0.9$

Resultados y discusión

Evolución de la energía

La Figura 1 muestra la evolución temporal de la energía esperada del sistema para las tres concentraciones de arsénico consideradas. En los tres casos la energía disminuye de manera monótona, con una caída rápida en el intervalo inicial seguida de una relajación cada vez más lenta, sin oscilaciones ni cambios de signo en la pendiente. El descenso total en la ventana simulada es de aproximadamente 31 eV para el caso As3 (de 5477 a 5447 eV), 39 eV para As4 (de 5553 a 5514 eV) y 72 eV para As6 (de 5725 a 5653 eV), lo que en términos relativos corresponde a 0.6, 0.7 y 1.3 % de la energía inicial, respectivamente.

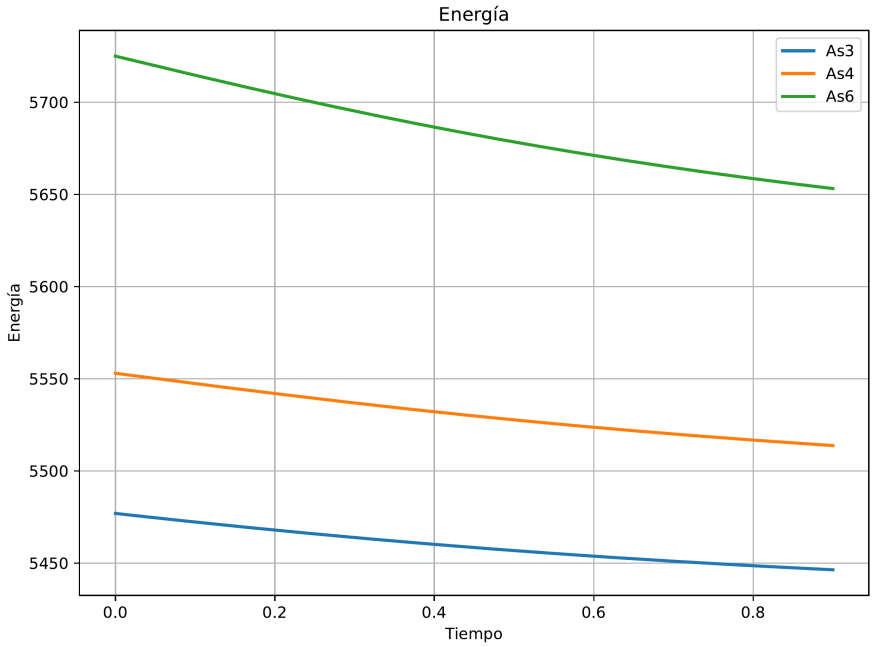

Figura 1. Evolución de la energía esperada del sistema en función del tiempo adimensional t/τ, para 3 (As3), 4 (As4) y 6 (As6) moléculas de As(V) en solución sobre una red de 20 × 20 con seis sitios activos y un ion H^+.

Dos observaciones son relevantes. La primera es que las tres curvas están separadas verticalmente de manera prácticamente uniforme: cada molécula adicional de arsénico introduce nuevos pares interactuantes en la ecuación (3) y desplaza el espectro completo hacia energías mayores. La segunda es que la magnitud de la energía liberada crece más rápido que el número de moléculas de As: al pasar de 3 a 6 moléculas, es decir, al duplicar la carga de contaminante, la caída de energía se multiplica por un factor cercano a 2.3. Esto indica que el sistema con mayor cantidad de arsénico parte de un estado más alejado del equilibrio y, por lo tanto, dispone de una mayor fuerza impulsora. Un ajuste exponencial de la forma $\langle e\rangle(t^*) = \langle e\rangle_\infty + \Delta e\, e^{-t^*/t_c}$ arroja tiempos característicos t_c del orden de la unidad en términos de τ, de modo que la ventana simulada corresponde aproximadamente a la primera constante de tiempo del proceso y las curvas aún se aproximan al equilibrio estable al final del intervalo.

Evolución de la cobertura superficial

La Figura 2 presenta el número esperado de moléculas de As(V) adsorbidas, calculado con la tercera de las expresiones (7). El resultado más claro es el ordenamiento de las curvas: a mayor cantidad de arsénico disuelto, mayor número de moléculas capturadas por los grupos funcionales. Al final de la ventana simulada se obtienen valores de 0.84, 1.02 y 1.29 moléculas adsorbidas para As3, As4 y As6, que en términos de cobertura superficial —definida como el cociente entre el número de partículas adsorbidas y los seis sitios disponibles— corresponden a $\theta \approx 0.14$, 0.17 y 0.22.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

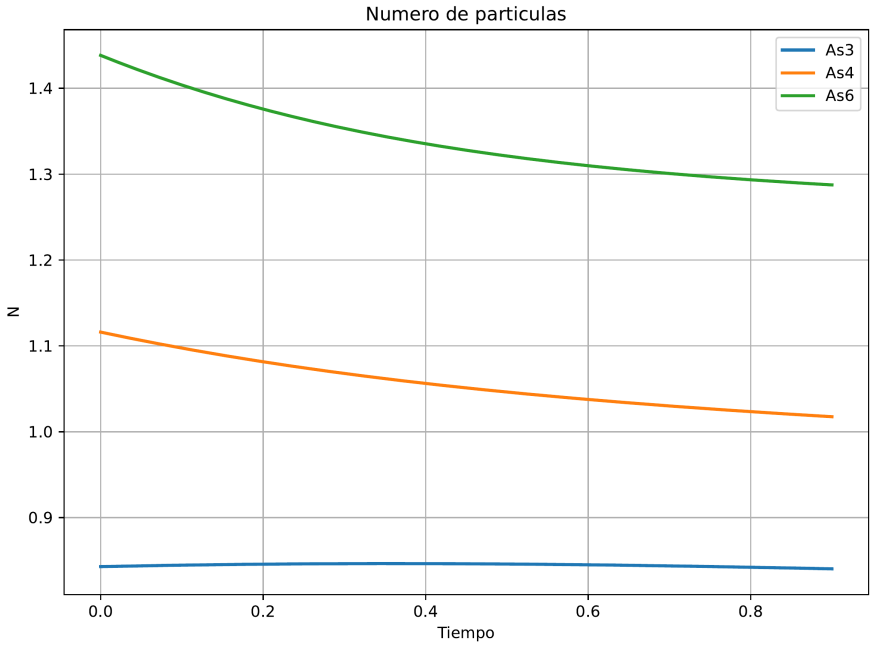

Figura 2. Número esperado de moléculas de As(V) adsorbidas en función del tiempo adimensional, para las tres concentraciones estudiadas.

La dependencia con la concentración es marcadamente sublineal: duplicar el arsénico disponible, de 3 a 6 moléculas, incrementa la cantidad adsorbida apenas en 54 %. Este comportamiento es el análogo microscópico de la saturación descrita por la isoterma de Langmuir y tiene aquí una interpretación directa, ya que el número de sitios activos es fijo e igual a seis: conforme aumenta el arsénico en solución, la competencia por los mismos sitios reduce el rendimiento marginal de cada molécula adicional. Es notable que esta saturación no se impuso en el modelo, sino que emerge del muestreo Monte Carlo a través del descriptor n_j^{ad} y de la dinámica (10).

En cuanto a la evolución temporal, las curvas correspondientes a As4 y As6 decrecen ligeramente, alrededor de 9 y 10 % respecto de su valor inicial, mientras que la curva As3 permanece prácticamente constante y exhibe un máximo somero cerca de $t^* \approx 0.3$. Esta disminución moderada indica que el estado inicial estaba sobrepoblado en los niveles de mayor adsorción respecto de la distribución gran canónica (11) hacia la que el sistema relaja. Se trata de la competencia entre los tres términos de la ecuación (10): la contribución energética favorece la captura de arsénico, mientras que la contribución entrópica redistribuye la probabilidad hacia niveles de mayor degeneración, que en esta estructura energética no son necesariamente los de mayor ocupación superficial. El resultado neto es una cobertura de equilibrio menor que la inicial, aunque el cambio es pequeño frente a la separación entre las tres curvas. Comportamientos no monótonos de este tipo, incluyendo sobreimpulsos del número adsorbido, han sido reportados previamente en el estudio de la adsorción de As(V) sobre óxido de grafeno con cargas altas de adsorbente (Saldaña-Robles et al., 2025a), y resultan relevantes desde el punto de vista tecnológico porque implican que la máxima captura puede ocurrir en un estado transitorio y no en el equilibrio.

Evolución de la entropía

La Figura 3 muestra la entropía esperada del sistema. En los tres casos crece de manera monótona, con la mayor rapidez al inicio del proceso, en concordancia con la ecuación (12): la producción de entropía es proporcional a la varianza de X_j, que es máxima cuando el estado está más alejado del equilibrio y se anula cuando la distribución alcanza la forma gran canónica (11).

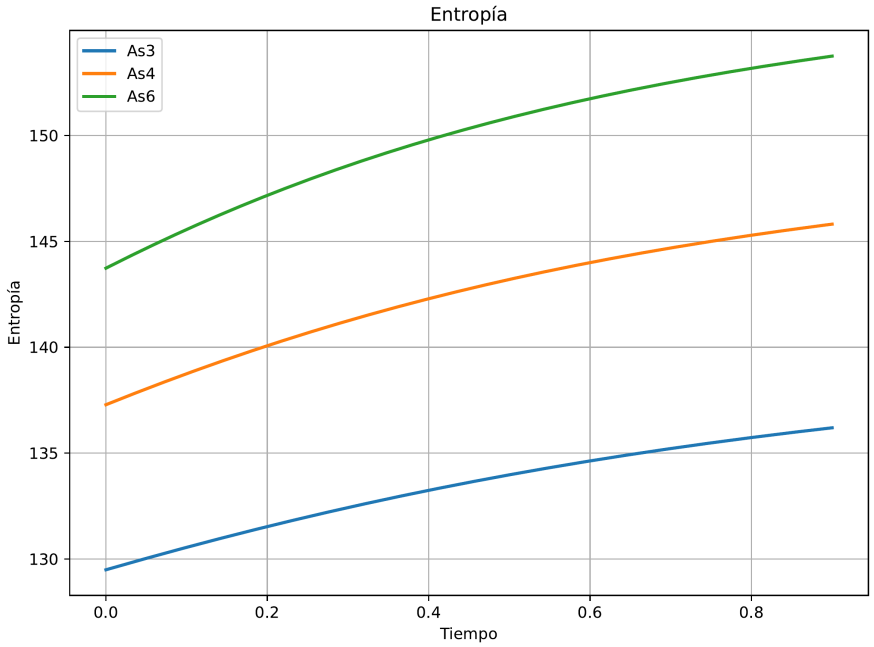

Figura 3. Entropía esperada del sistema, en unidades de la constante de Boltzmann, en función del tiempo adimensional para las tres concentraciones estudiadas.

El incremento total de entropía en la ventana simulada es de 6.7, 8.5 y 10.0 unidades para As3, As4 y As6, respectivamente. Es decir, la entropía generada aumenta de manera sistemática con la cantidad de arsénico presente, en la misma dirección que la energía liberada hacia el reservorio. La explicación es que un mayor número de moléculas de As implica un mayor número de configuraciones accesibles y, por lo tanto, degeneraciones g_j mayores en los niveles hacia los que se desplaza la población; esas degeneraciones mayores incrementan la rapidez de producción de entropía. Esta tendencia coincide con la reportada para el sistema As(V)/óxido de grafeno tratado con SEAQT a partir de estructuras energéticas de redes mayores (Saldaña-Robles et al., 2025a), lo que sugiere que el modelo mínimo de 20 × 20 sitios conserva la física esencial del problema pese a su tamaño reducido.

Conviene subrayar la consistencia termodinámica del conjunto de resultados. En las tres corridas la energía disminuye y la entropía aumenta simultáneamente, lo cual no contradice la segunda ley porque el sistema no está aislado: la energía que abandona el sistema se transfiere al reservorio térmico, y lo que la dinámica hace decrecer de manera monótona es el potencial gran canónico Ω de la ecuación (13), no la energía por sí sola. La producción total de entropía, ecuación (12), permanece no negativa a lo largo de toda la trayectoria por construcción, puesto que es el valor esperado de un cuadrado.

Finalmente, conviene señalar las limitaciones del modelo. La red de 20 × 20 sitios con seis grupos funcionales corresponde a concentraciones de adsorbente muy superiores a las experimentales, por lo que las magnitudes absolutas de energía y de capacidad de adsorción no son directamente comparables con mediciones de laboratorio; para ello se requieren redes mucho mayores o bien un esquema de extrapolación de la estructura energética, como el aprendizaje automático empleado por Saldaña-Robles et al. (2025a). Asimismo, el potencial de pares no distingue explícitamente entre las distintas formas protonadas del arseniato, y la hipótesis de β y μ constantes supone que la solución actúa como un reservorio infinito, lo cual deja de ser válido si el arsénico se agota apreciablemente durante el proceso.

Conclusiones

Se construyó un modelo mínimo de adsorción de As(V) sobre una superficie funcionalizada, en el que la estructura energética se obtuvo mediante simulación Monte Carlo tipo Metropolis con intercambio de réplicas y la relajación fuera del equilibrio se calculó con la ecuación de movimiento de SEAQT en el límite de temperatura y potencial químico constantes. El modelo requiere como único insumo microscópico los

potenciales de interacción de pares y no supone ninguna ley de rapidez ni ninguna forma funcional de isoterma.

Los principales resultados son los siguientes. Primero, la energía del sistema decrece de manera monótona hacia el equilibrio y la magnitud de la energía liberada crece más rápido que proporcionalmente con la cantidad de arsénico disuelto. Segundo, el número de moléculas adsorbidas aumenta con la concentración de arsénico de manera sublineal , 54 % de incremento al duplicar la carga de contaminante, lo que reproduce, sin haberla impuesto, la saturación característica de una isoterma tipo Langmuir asociada al número finito de sitios activos. Tercero, la entropía crece de manera monótona y la entropía total generada aumenta con la carga de arsénico, en concordancia con la producción de entropía obtenida analíticamente como la varianza de la afinidad de no equilibrio X_j, resultado que además identifica al potencial gran canónico como función de Lyapunov del proceso.

Estos resultados muestran que un sistema tan pequeño como una red de 20 × 20 sitios con seis sitios activos basta para reproducir cualitativamente las tendencias reportadas en la literatura para la adsorción de arsénico sobre óxido de grafeno, con un costo computacional accesible para un proyecto de verano de investigación. Como trabajo futuro se plantea extender el muestreo a redes mayores para acercarse a concentraciones experimentales, incorporar la dependencia del pH mediante la variación del número de iones H^+ y relajar la hipótesis de reservorio infinito tratando la solución como un subsistema con su propia ecuación de movimiento.

Agradecimientos

C. D-A., A. S.-R., E. R.-S. y C. D-C. agradecen a la Universidad de Guanajuato por el apoyo para participar en el XXXI Verano de la Ciencia.

Bibliografía

Beretta, G. P. (2014). Steepest entropy ascent model for far-nonequilibrium thermodynamics: Unified implementation of the maximum entropy production principle. *Physical Review E, 90*(4), 042113.

Beretta, G. P. (2020). The fourth law of thermodynamics: Steepest entropy ascent. *Philosophical Transactions of the Royal Society A, 378*(2170), 20190168.

Joya-Cárdenas, D. R., Rodríguez-Caicedo, J. P., Gallegos-Muñoz, A., Zanor, G. A., Caycedo-García, M. S., Damian-Ascencio, C. E., y Saldaña-Robles, A. (2022). Graphene-based adsorbents for arsenic, fluoride, and chromium adsorption: Synthesis methods review. *Nanomaterials, 12*(21), 3942.

Kobya, M., Soltani, R. D. C., Omwene, P. I., y Khataee, A. (2020). A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms. *Environmental Technology & Innovation, 17*, 100519.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society, 40*(9), 1361-1403.

Li, G., y von Spakovsky, M. R. (2016a). Steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic modeling of the relaxation process of isolated chemically reactive systems using density of states and the concept of hypoequilibrium state. *Physical Review E, 93*(1), 012137.

Li, G., y von Spakovsky, M. R. (2016b). Generalized thermodynamic relations for a system experiencing heat and mass diffusion in the far-from-equilibrium realm based on steepest entropy ascent. *Physical Review E, 94*(3), 032117.

McDonald, J., von Spakovsky, M. R., y Reynolds, W. T. (2024). Predicting ion sequestration in charged polymers with the steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic framework. *Nanomaterials, 14*(5), 458.

Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., y Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics, 21*(6), 1087-1092.

Saldaña-Robles, A., Damian-Ascencio, C. E., von Spakovsky, M. R., y Reynolds, W. T. (2025a). Steepest-entropy-ascent framework for predicting arsenic adsorption on graphene oxide surfaces: A case study. *Journal of Chemical Information and Modeling*. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5c00672

Saldaña-Robles, A., Damian, C., Reynolds, W. T., y von Spakovsky, M. R. (2025b). Model for predicting adsorption isotherms and the kinetics of adsorption via steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics. *Adsorption, 31*, 76.

Su, H., Ye, Z., y Hmidi, N. (2017). High-performance iron oxide-graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 522*, 161-172.

Vogel, T., Li, Y. W., Wüst, T., y Landau, D. P. (2013). Generic, hierarchical framework for massively parallel Wang-Landau sampling. *Physical Review Letters, 110*(21), 210603.

Vogel, T., Li, Y. W., Wüst, T., y Landau, D. P. (2014). Scalable replica-exchange framework for Wang-Landau sampling. *Physical Review E, 90*(2), 023302.

Wang, F., y Landau, D. P. (2001). Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Physical Review Letters, 86*(10), 2050-2053.