



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA**  
**DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS DE PROPIEDADES DE ADSORCIÓN**  
**DE GASES EN POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS.**

**TESIS:**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

M. en C. JOSÉ ANTONIO ZÁRATE COLÍN

**TUTOR PRINCIPAL:**

DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

**CO-TUTOR:**

DR. JOSÉ REYES ALEJANDRE RAMÍREZ  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA CAMPUS IZTAPALAPA

**COMITÉ TUTOR:**

DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

DR. EDUARDO GONZÁLEZ ZAMORA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA CAMPUS IZTAPALAPA

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO AGOSTO DEL 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

# Resumen

Este trabajo presenta el estudio teórico y experimental de tres Metal-Organic Frameworks y su comportamiento en el proceso de adsorción de las moléculas  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ . Los MOFs estudiados son el MIL-53(Al)-TDC, el CAU-10 y el MFM-300(Sc).

En una primera etapa se estudió el proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el material MIL-53(Al)-TDC a una temperatura de 303 K. Se evaluó la capacidad de captura de  $\text{H}_2\text{S}$  del material mediante experimentos “dynamic breakthrough”, se realizó el análisis de la estabilidad y regeneración del material ante la captura de sulfuro de hidrógeno. Aunado a esto, se llevó a cabo un estudio in situ DRIFT para analizar las interacciones entre el material y las moléculas del gas. Por otro lado, se realizaron estudios de simulación molecular en el colectivo Canónico para diferentes cantidades de sulfuro de hidrógeno dentro del material. Los resultados obtenidos para este sistema mostraron que el MOF MIL-53(Al)-TDC exhibe la captura más alta de  $\text{H}_2\text{S}$  a una temperatura de 303 K reportada para un material microporoso con un valor de  $18.6 \text{ mmol g}^{-1}$ , que el proceso de adsorción de sulfuro de hidrógeno en el material se debe principalmente a la interacción entre las moléculas del gas a través de su átomo de S y el átomo de H del grupo  $\mu\text{-OH}$  como sugieren las simulaciones moleculares.

En una segunda etapa se estudió el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el MOF CAU-10 a una temperatura de 298 K y en un intervalo de presión de 0 a 1 bar. Se obtuvo la isoterma de adsorción experimental en el material y se llevó a cabo el análisis de la estabilidad y regeneración del material ante la captura de  $\text{SO}_2$  mediante una serie de ciclos de adsorción-desorción. Por otro lado, se realizaron estudios de simulación molecular en el material, usando en primera instancia parámetros de Lennard-Jones obtenidos en la literatura, donde al encontrar discrepancia entre la isoterma experimental y la simulada se hizo una optimización de los parámetros. Con los parámetros optimizados se llevaron a cabo nuevas simulaciones moleculares para obtener una nueva isoterma de adsorción simulada, la cual mostró una excelente concordancia con la experimental. Por otro lado,

se realizaron simulaciones en el colectivo Canónico para analizar las interacciones entre las moléculas de gas y el MOF a nivel molecular. El MOF mostró una captura de  $4.47 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$  a una temperatura de 298 K y 1 bar de presión, además exhibió una excelente regeneración y ciclabilidad. Por otro lado, el material exhibe un valor para el calor isostérico de adsorción experimental de  $42.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y de  $41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  en las simulaciones moleculares, el cual se debe principalmente, de acuerdo a lo sugerido por las simulaciones moleculares, a la interacción entre las moléculas de  $\text{SO}_2$  a través de su átomo de O y uno de los átomos de C del ligante.

Por último, se estudió el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el Metal-Organic Framework conocido como MFM-300(Sc) a una temperatura de 298 K y en un intervalo de presión de 0 a 1 bar. Se obtuvo una isoterma de adsorción experimental y a continuación se llevó a cabo el análisis de la estabilidad y regeneración del material ante la captura de dióxido de azufre mediante una serie de ciclos de adsorción-desorción. Por otro lado, se realizaron simulaciones moleculares en el colectivo Gran Canónico para obtener isotermas de adsorción simulada para diferentes sistemas, los cuales fueron:  $\text{SO}_2$  como componente simple, dióxido de azufre en presencia de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y para la mezcla de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ . Se realizaron simulaciones moleculares en el colectivo Canónico para los sistemas de  $\text{SO}_2$  como componente simple y para el sistema formado por la mezcla de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ , esto con el fin de analizar las interacciones entre las moléculas de gas y el material a nivel molecular. El MFM-300(Sc) mostró una captura sobresaliente de  $\text{SO}_2$  a una temperatura de 298 K y 1 bar con un valor de  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$ , además exhibe una excelente regeneración y ciclabilidad. La isoterma de adsorción experimental y la simulada exhibieron una gran concordancia. Además, el material exhibe un valor para el calor isostérico de adsorción experimental de  $36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y de  $33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  en las simulaciones moleculares, los estudios computacionales sugieren que esto se debe principalmente a la interacción entre las moléculas de gas a través de su átomo de O y el átomo de H del grupo  $\mu\text{-OH}$ . Las simulaciones moleculares sugieren que el MOF no disminuye de manera significativa su captura de dióxido de azufre en presencia de moléculas de agua. Aunado a esto, en el proceso de coadsorción de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  las simulaciones moleculares indican que el material exhibe una clara afinidad hacia el dióxido de azufre por encima del  $\text{CO}_2$ , sugiriendo además que la presencia del dióxido de carbono no cambia de manera significativa la forma en la que interactúan el  $\text{SO}_2$  y el MFM-300(Sc).



---

# Abstract

This work presents the theoretical and experimental study of three Metal-Organic Frameworks and their behavior in the adsorption process of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> molecules. The MOFs studied are MIL-53(Al)-TDC, CAU-10 and MFM-300(Sc).

In a first stage, the process of adsorption of H<sub>2</sub>S in the MIL-53(Al)-TDC material was studied at a temperature of 303 K. The H<sub>2</sub>S capture capacity of the material was evaluated by dynamic breakthrough experiments. The stability and regeneration of the material was analyzed after the capture of hydrogen sulfide. In addition to this, a DRIFT *in situ* study was carried out to analyze the interactions between the material and the gas molecules. On the other hand, molecular simulation studies were conducted in the Canonical ensemble for different amounts of hydrogen sulfide within the material. The results obtained for this system showed that MOF MIL-53(Al)-TDC exhibits the highest capture of H<sub>2</sub>S at a temperature of 303 K reported for a microporous material with a value of 18.6 mmol g<sup>-1</sup>, also that the process of adsorption of hydrogen sulfide into the material is mainly due to the interaction between the gas molecules through their S atom and the H atom of the  $\mu$ -OH group as the computational studies suggest.

In a second stage, the SO<sub>2</sub> adsorption process was studied in the MOF CAU-10 at a temperature of 298 K and in a pressure range of 0 to 1 bar. The experimental adsorption isotherm in the material was obtained and the stability and regeneration of the material after the SO<sub>2</sub> capture was analyzed by a series of adsorption-desorption cycles. On the other hand, molecular simulation studies were carried out in the material, using in the first instance Lennard-Jones parameters obtained in the literature, where when finding discrepancy between the experimental isotherm and the simulated one was made an optimization of the parameters. With the optimized parameters, new molecular simulations were carried out to obtain a new simulated adsorption isotherm, which showed excellent agreement with the experimental one. On the other hand, simulations were carried out in the Canonical ensemble to analyze the interactions between gas molecules and MOF at

the molecular level. The MOF showed a capture of  $4.47 \text{ mmol g}^{-1}$  of  $\text{SO}_2$  at a temperature of 298 K and 1 bar of pressure, also exhibited excellent regeneration and cyclability. On the other hand, the material exhibits an experimental isosteric heat of adsorption value of  $42.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  in molecular simulations, which is mainly due to the interaction between the  $\text{SO}_2$  molecules through their O atom and one of the C atoms of the linker as the molecular simulations suggest.

Finally, the adsorption of  $\text{SO}_2$  in the Metal-Organic Framework known as MFM-300(Sc) at a temperature of 298 K and in a pressure range of 0 to 1 bar was studied. An experimental adsorption isotherm was obtained and then the analysis of the stability and regeneration of the material after the  $\text{SO}_2$  capture was carried out through a series of adsorption-desorption cycles. On the other hand, molecular simulations were carried out in the Grand Canonical ensemble to obtain simulated adsorption isotherms for different systems, which were:  $\text{SO}_2$  as a simple component, sulfur dioxide in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and for the mixture of  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ . Molecular simulations were carried out in the Canonical ensemble for the  $\text{SO}_2$  as a simple component and for the system formed by the  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  mixture, in order to analyze the interactions between the gas molecules and the material at the molecular level. The MFM-300(Sc) showed outstanding capture of  $\text{SO}_2$  at a temperature of 298 K and 1 bar with a value of  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$ , in addition exhibits excellent regeneration and cyclability. The experimental adsorption isotherm and the simulated isotherm showed great agreement. In addition, the material exhibits a value for experimental isosteric heat of adsorption  $36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the simulations, the computational studies suggest that this is mainly due to the interaction between gas molecules through their O atom and the H atom of the  $\mu\text{-OH}$  group. Molecular simulations suggest that MOF does not significantly decrease its  $\text{SO}_2$  capture in the presence of water molecules. In addition, in the  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  co-adsorption process, molecular simulations indicate that the material exhibits more affinity for sulphur dioxide than  $\text{CO}_2$ , suggesting further that the presence of carbon dioxide does not significantly change the way  $\text{SO}_2$  and MFM-300(Sc) interact.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, especialmente al Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS).

A la Unidad de Investigación en Catálisis, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, por su ayuda en la elaboración de los experimentos relacionados con la adsorción de sulfuro de hidrógeno.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca asignada 577325 para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, por su guía, apoyo y amistad durante la realización de este trabajo.

A mi cotutor el Dr. José Alejandro por su guía e introducción al mundo de la simulación molecular.

A comité tutor, Dr. Eduardo González Zamora y la Dra. Estrella Ramos, cuyas observaciones y discusiones han enriquecido este trabajo.

Al Dr. Guillaume Maurin por su hospitalidad en mi estancia en Francia, por su guía y ayuda durante todo el trabajo realizado para esta tesis.

A mi jurado la Dra. Ana María Martínez Vázquez, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Dra. Julia Aguilar Pliego y al Dr. Jorge Garza Olguín que con sus comentarios y apoyo enriquecieron este trabajo.

A mi padre José Zárate Guerrero que me acompaña en cada momento y nunca dejará de hacerlo.

A mi madre Antonia Colín Díaz quien junto con mi padre me han apoyado en todo momento y me han hecho la persona que soy, a donde quiera que vaya siempre irán conmigo.

A mi esposa Monserrat quien desde que llegó a mi vida la cambio para siempre, mostrándome el mundo de formas que yo no habría imaginado, gracias por impulsarme y ayudarme a seguir creciendo, por elegir recorrer la vida conmigo.

A Diana y Fer, las mejores hermanas que la vida me pudo dar, por cuidarme y apoyarme en todo momento desde que éramos niños, sin ustedes jamás habría podido llegar a este momento de mi vida.

A mis sobrinos Santiago y Tenoch quienes día a día me muestran que vale la pena luchar por un mundo mejor para el futuro.

A Hugo y Gerardo, gracias por ser parte de mi familia, por todos los momentos que pasamos juntos y por estar dispuestos siempre a brindarme su apoyo.

A mis amigas y amigos, Karina, Marisol, Rodolfo, Carlos, Raxel, Mario, Paola, Yanet, Mich y Violeta por su amistad y compañía a lo largo de tantos años, la vida siempre es más fácil cuando uno sabe que cuenta con amigos que al final son la familia que uno mismo elige.

A la profesora Estela Margarita Puente Leos de la Facultad de Ciencias, gracias por confiar en mí y por todo el apoyo que siempre me has brindado.

---

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Hipótesis y Objetivos . . . . .	9
<b>2. Polímeros de Coordinación Porosos</b>	<b>11</b>
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>19</b>
<b>4. Captura de H<sub>2</sub>S en el PCP MIL-53(Al)-TDC</b>	<b>40</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	54
<b>5. Captura de SO<sub>2</sub> en el PCP CAU-10 :</b>	
Una optimización de los parámetros.	<b>56</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	70
<b>6. Captura de SO<sub>2</sub> en el PCP MFM-300(Sc)</b>	<b>72</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	89
<b>7. Perspectivas a futuro</b>	<b>92</b>
<b>Referencias</b>	<b>94</b>
<b>Apéndices</b>	<b>104</b>
<b>A. Monte Carlo en el colectivo Isobárico – Isotérmico</b>	
y en el colectivo Gibbs	<b>105</b>
<b>B. Experimentos de adsorción de H<sub>2</sub>S</b>	<b>109</b>

C. Publicaciones derivadas de este trabajo.

**112**

---

# Índice de figuras

2.1. Química reticular y el concepto de las SBUs[63]. . . . .	15
3.1. (a) Representación de los átomos de la celda unidad del DMOF-1 (Los átomos Zn, O, N, C están representados por los colores lila, rojo, azul, gris y blanco respectivamente). (b) Clusters creados directamente por cortes en la estructura del MOF (c) Clusters creados de los cortes hechos en (b), pero que han sido saturados con átomos de H para un cálculo adecuado de las cargas utilizando el método ESP[27]. . . . .	38
4.1. Vista del MIL-53(Al)-TDC donde se puede apreciar al aluminio coordinado con los ligantes TDC y los grupos $\mu - OH$ (Al: rosa, O: rojo, S: amarillo, C: gris y H: blanco). . . . .	41
4.2. Gráficas obtenidas de los estudios de difracción de rayos X de polvos y del análisis termogravimétrico realizados en el material MIL-53(Al)-TDC sintetizado.[3] . . . . .	42
4.3. Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K para el material activado MIL-53(Al)-TDC[3]. . . . .	42
4.4. Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del MIL-53(Al)-TDC.(Al: rosa, O: rojo, S: amarillo, C: gris y H: blanco) . . . . .	44
4.5. Gráficas obtenidas de los estudios referentes a la adsorción de $H_2S$ en el material MIL-53(Al)-TDC[3]. . . . .	47
4.6. Gráficas obtenidas de los estudios referentes a los ciclos adsorción-desorción de $H_2S$ en el material MIL-53(Al)-TDC[3]. . . . .	49

4.7. Espectro DRIFT realizado a 30 °C del MIL-53(Al)-TDC(verde), MIL-53(Al)-TDC después de la adsorción de H <sub>2</sub> S (amarillo) y espectro sustraído N <sub>2</sub> (morado). . . . .	50
4.8. Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de H <sub>2</sub> S en el material MIL-53(Al)-TDC. Las distancias se reportan en Å. (Al, rosa; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco). (Interacciones (líneas punteadas): S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> -H <sub>μ-OH</sub> (azul), H <sub>H<sub>2</sub>S</sub> -C <sub>org</sub> (rojo), S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> -H <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (verde))[3]. . . . .	51
4.9. Funciones de distribución radial para los pares de interacción C <sub>org</sub> -H <sub>H<sub>2</sub>S</sub> , S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> -H <sub>H<sub>2</sub>S</sub> y H <sub>μ-OH</sub> -S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> calculadas para diferentes cargas de H <sub>2</sub> S en el material MIL-53(Al)-TDC. (0.5 mmol g <sup>-1</sup> , negro; 2.3 mmol g <sup>-1</sup> , rojo; 4.6 mmol g <sup>-1</sup> , verde; 9.2 mmol g <sup>-1</sup> , azul y 18.5 mmol g <sup>-1</sup> , rosa). . . . .	53
5.1. Vista del CAU-10 donde se puede apreciar al aluminio coordinado con los ligantes BDC y los grupos funcionales μ-OH(Al: rosa, O: rojo, C: gris y H: blanco). . . . .	57
5.2. Difractogramas obtenidos del estudio de difracción de rayos X de polvos para el material CAU-10 sintetizado (Rojo: experimental; negro:simulado)[72]. . . . .	58
5.3. Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K para el material activado CAU-10[72]. . . . .	58
5.4. Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del CAU-10(Al: rosa, O: rojo, C: gris y H: blanco). . . . .	59
5.5. Isoterma de adsorción-desorción experimental para la captura de SO <sub>2</sub> en el PCP CAU-10 a una temperatura de 298 K[72]. . . . .	62
5.6. Ciclos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> en el PCP CAU-10 a una temperatura de 298 K[72]. . . . .	63
5.7. Gráficas obtenidas de los estudios realizados en el material CAU-10 después de cincuenta ciclos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> [72]. . . . .	64



5.8. Comparación entre la isoterma de adsorción de SO <sub>2</sub> a 298 K obtenida experimentalmente y la obtenida haciendo uso de simulaciones moleculares Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura con los parámetros obtenidos directamente de los campos de fuerza UFF y DREIDING (Círculos negros: experimental; círculos azules: simulada). . . . .	65
5.9. Comparación entre la isoterma de adsorción de SO <sub>2</sub> a 298 K obtenida experimentalmente y la obtenida haciendo uso de simulaciones moleculares Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura con los parámetros modificados con un valor de 1.1 veces el valor original de $\sigma$ y de 1.07 veces para $\epsilon$ . (Círculos azules: experimental; círculos verdes: simulada). . . . .	67
5.10. Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de SO <sub>2</sub> en el Polímero de Coordinación Poroso CAU-10. (Al, rosa; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco). . . . .	68
5.11. Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de SO <sub>2</sub> /MOF: Parámetros Originales(Negro); Parámetros Modificados(Rojo)[72]. . . . .	69
6.1. Vista del MFM-300(Sc) donde se puede apreciar al escandio coordinado con los ligantes BPTC y los grupos $\mu - OH$ (Sc: gris claro, O: rojo, C: gris y H: blanco). . . . .	73
6.2. Gráficas obtenidas de los estudios de difracción de rayos X de polvos y del análisis termogravimétrico realizados en el material sintetizado[73]. . . . .	74
6.3. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K para el material activado MFM-300(Sc).[73]. . . . .	74
6.4. Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del MFM-300(Sc) (Sc: gris claro, O: rojo, C: gris y H: blanco). . . . .	75
6.5. Isotherma de adsorción-desorción experimental para la captura de SO <sub>2</sub> en el material MFM-300(Sc) a una temperatura de 298 K. En el recuadro se muestra la comparación con la isoterma obtenida mediante simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura[73]. . . . .	79
6.6. Gráficas obtenidas de los estudios realizados en el material MFM-300(Sc) después de diez ciclos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> [73]. . . . .	81

- 6.7. Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de  $\text{SO}_2$  en el polímero de coordinación poroso MFM-300(Sc). La distancia esta reportada en Å. (Sc, gris claro; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco) (Interacciones (Lineas punteadas):  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Azul),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo),  $\text{S}_{\text{SO}_2} - \text{O}_{\text{SO}_2}$ (Verde))[73]. . . . . 82
- 6.8. Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de  $\text{SO}_2/\text{MOF}$ :  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Negro);  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo)[73]. 83
- 6.9. Isoterma de adsorción de  $\text{SO}_2$  simuladas en el colectivo gran canónico para una muestra en condiciones anhidras (Círculos negros), para el material MFM-300(Sc) en presencia de 10% de HR (Círculos rojos) y para el MFM-300(Sc) en presencia de 20% de HR (Círculos azules). Todas las simulaciones se realizaron a una temperatura de 298 K[73]. . . . . 84
- 6.10. Isoterma de coadsorción de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  simuladas en el colectivo gran canónico para una composición molar de 20:80 a una temperatura de 298 K ( $\text{SO}_2$ : Cuadrados negros;  $\text{CO}_2$ : Círculos rojos)[73]. . . . . 85
- 6.11. Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de  $\text{CO}_2/\text{MOF}$ :  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Negro);  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo)[73]. 85
- 6.12. Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  en el polímero de coordinación poroso MFM-300(Sc), La distancia esta reportada en Å. (Sc, gris claro; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco) (Interacciones (Lineas punteadas):  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Azul),  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Azul);  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo),  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo);  $\text{S}_{\text{SO}_2} - \text{O}_{\text{SO}_2}$ (Verde),  $\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{O}_{\text{CO}_2}$ (Verde))[73]. . . . . 87
- 6.13. Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para la coadsorción de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  (composición binaria molar de 20:80) para los pares de  $\text{CO}_2/\text{MOF}$  y  $\text{SO}_2/\text{MOF}$ : (a)  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Negro),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Rojo), (b)  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Negro),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu\text{-OH}}$ (Rojo), (c)  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Negro),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo), (d)  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Negro),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$ (Rojo)- . . . . . 88
- B.1. Sistema utilizado en los experimentos para la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  de donde se obtuvieron las curvas de rompimiento. . . . . 109

B.2. Sistema utilizado en los experimentos gravimétricos para la adsorción de H <sub>2</sub> S . . . . .	111
---	-----

---

# Capítulo 1

## Introducción

El calentamiento global y el cambio climático están entre los problemas más apremiantes a los que la humanidad se enfrenta en la actualidad. De acuerdo al reporte “Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Policymakers” elaborado por The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), las tres últimas décadas han sido (de manera sucesiva) las que registran temperaturas más elevadas en la superficie de la Tierra al compararlas con cualquier década anterior a 1850. El promedio de la temperatura de la Tierra y la superficie del océano combinada, muestra una tendencia lineal de un calentamiento de 0.85 durante el período 1880-2012[31]. Además, los patrones de precipitación global están cambiando, el hielo y la nieve se están derritiendo y el nivel medio del mar está aumentando en todo el mundo.

Aunado a los problemas antes mencionados, los efectos que el cambio climático pueda tener en un futuro y en la actualidad en la salud pública son un área de investigación activa, una gran cantidad de evidencia sugiere que el cambio climático tiene impactos significativos en este ámbito, tanto directos como indirectos. Los impactos directos incluyen la morbilidad y la mortalidad asociadas con la exposición directa a condiciones climáticas peligrosas como olas de calor, inundaciones, ciclones, etc. Los impactos indirectos en la salud, que incluyen la mayoría de las enfermedades relacionadas con el cambio climático, están mediados por condiciones ambientales que afectan el espacio y distribución temporal de aeroalérgenos, la generación y dispersión de contaminantes atmosféricos y la población de vectores transmisores de enfermedades como mosquitos y garrapatas. El impacto del calentamiento global en la salud humana ha sido documentado por varios informes de la

Organización Mundial de la Salud (OMS), en ellos se ilustra que una de las principales preocupaciones sobre este fenómeno es el aumento de los niveles de contaminación del aire. En la sociedad en la que vivimos existe una preocupación cada vez mayor por la calidad del aire debido a que el aire limpio es un requisito básico de la salud y el bienestar humano. Según una evaluación de la Organización Mundial de la Salud (OMS), de la carga de enfermedades debidas a la contaminación del aire, son más de dos millones de muertes prematuras las que pueden atribuirse cada año a los efectos de la contaminación del aire en espacios abiertos urbanos y en espacios cerrados (producidas por la quema de combustibles sólidos). Cabe destacar que más de la mitad de esta carga de enfermedad recae en las poblaciones de los países en desarrollo[67].

Según la OMS existe contaminación en el aire cuando “en su composición aparecen una o varias sustancias extrañas, en determinadas cantidades y durante determinados periodos de tiempo, que puedan ser nocivas para el ser humano, los animales, las plantas o la tierra, así como perturbar el bienestar o el uso de los bienes”. Las fuentes de contaminación del aire se pueden agrupar en dos tipos: Naturales y artificiales o antropogénicas. Las naturales comprenden las emisiones contaminantes generadas por la actividad natural de la geosfera, la biosfera, la atmósfera y la hidrosfera. Dentro de estas se encuentran las erupciones volcánicas, los incendios forestales, ciertos procesos relacionados con los organismos de los seres vivos, descargas eléctricas, el mar e incluso los vientos fuertes. Por otro lado, las fuentes de origen antropogénico son una consecuencia directa de las actividades humanas, en su mayor parte procede de la utilización de combustibles fósiles, así pues, el problema de la contaminación atmosférica se asocia principalmente a esta causa. Dentro de las actividades humanas que generan contaminación en el aire se encuentran las relacionadas con el uso de aparatos domésticos como los calentadores; el uso de transporte como automóviles, aviones o barcos; la industria, principalmente las centrales térmicas, cementeras, las papeleras, las siderúrgicas, las químicas y las petroleras; la agricultura y la ganadería además de la eliminación de residuos sólidos [67].

Cabe destacar que las emisiones de origen natural son más elevadas a nivel global, mientras que las emisiones de origen humano lo son a nivel local o regional. La contaminación antropogénica es más importante por localizarse en puntos geográficos concretos, como zonas urbanas o industriales, donde se incrementa la concentración de los contaminantes que pueden reaccionar entre sí, formando otros nuevos y donde la existencia de

sumideros como la vegetación o el suelo son menores.

Ahora bien, la composición química del aire se mantiene prácticamente constante gracias a los procesos biogeoquímicos y a las transformaciones cíclicas en las que se integran sus componentes. Estos ciclos se autorregulan mediante diferentes mecanismos, pero las actividades humanas los aceleran, rompiendo su equilibrio y ocasionando la presencia en la atmósfera de los contaminantes del aire. Se denomina contaminantes del aire a las formas de energía y a las sustancias químicas que en concentraciones determinadas pueden causar molestias o daños a personas u otros seres vivos o bien pueden ser el origen de alteraciones en el ecosistema.

Dentro de las formas de energía que se consideran contaminantes se tienen tres tipos de las mismas: las radiaciones ionizantes, las radiaciones no ionizantes y el ruido. Por otro lado, las sustancias químicas consideradas contaminantes se pueden dividir en dos grupos según sea su origen, a decir, en primarias y secundarias. Las sustancias químicas que se denominan contaminantes primarios son de naturaleza y composición química variada, son emitidas directamente a la atmósfera desde distintas fuentes perfectamente identificables. Dentro de este grupo se encuentran las partículas como iones, aerosoles y humo; los compuestos de azufre como el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ , óxidos de nitrógeno como el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$ ; óxidos de carbono como el  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ; compuestos orgánicos como los hidrocarburos, los policlorobifenilos (PCB), las dioxinas y los furanos; los compuestos halogenados, como el cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ), el fluoruro de hidrógeno ( $\text{HF}$ ), los halocarburos y los clorofluorocarbonos (CFC) y por último los metales pesados, como el plomo, el mercurio y el cadmio. Todas estas sustancias constituyen aproximadamente el 90% de los contaminantes del aire. Por otro lado, los contaminantes secundarios se originan a partir de los contaminantes primarios mediante reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera, formando contaminantes nuevos[67].

Dentro de las sustancias químicas que se consideran contaminantes, son de particular interés para este trabajo las moléculas de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, pues a lo largo del mismo se estudiará el proceso de adsorción de estas moléculas en diferentes Metal-Organic Frameworks. Es por ello que a continuación se desarrollan algunas de sus propiedades junto con el impacto negativo que pueden tener en la salud y otros ámbitos.

El  $\text{H}_2\text{S}$  es un gas incoloro, tóxico y odorífero; su olor es el de materia orgánica en descomposición, similar al olor de los huevos podridos. Este gas es inflamable en el aire

cuando se encuentra en ciertas concentraciones y es moderadamente soluble en agua. El sulfuro de hidrógeno se encuentra de forma natural en petróleo, gas natural, gases emitidos en procesos asociados a fenómenos volcánicos y manantiales de aguas termales, además está presente en diferentes procesos industriales o se puede formar a través de reacciones químicas, como ocurre en las industrias del curtido y manufactura de pieles, producción, vulcanización del caucho, fabricación de pasta de papel, celofán, colas, fibras sintéticas, fieltros, seda, productos depilatorios, sulfuro de carbono, tintes y colorantes; en la industria petrolera el  $\text{H}_2\text{S}$  se encuentra presente en todos los procesos de las diversas plantas operativas pues es parte de petróleo, gas y biogás. Se considera un contaminante atmosférico importante debido a su impacto ambiental negativo, principalmente asociado con la lluvia ácida, y alta toxicidad para los seres humanos que conduce a enfermedades a través del sistema nervioso[26].

El peligro que el sulfuro de hidrógeno tiene para la salud depende tanto de la duración de la exposición como de su concentración. Este gas es irritante para los pulmones y en bajas concentraciones irrita los ojos y el tracto respiratorio. La exposición puede producir dolor de cabeza, fatiga, mareos, andar tambaleante y diarrea, seguido algunas veces por bronquitis y bronconeumonía. Hay evidencias de síntomas adversos a la salud elevados en comunidades expuestas durante largo tiempo a niveles bajos de  $\text{H}_2\text{S}$  en el medio ambiente[5, 40], tales como en áreas geotérmicas. Grandes concentraciones pueden provocar un paro respiratorio, debido a que actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando la parálisis de los centros respiratorios, debido a que se une a la metahemoglobina de una forma similar a los cianuros. Es a través del torrente sanguíneo que reacciona con algunas enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y la muerte. Así, basta con 2 ppm en el aire para percibirlo olfativamente, se considera que es mortal a partir de las 20 o 25 ppm en aire, pero cabe destacar que a partir de 5 ppm provoca un efecto narcotizante en las células receptoras del olfato, por lo que las personas afectadas ya no perciben su hedor.

Por otro lado, el  $\text{SO}_2$  es considerado uno de los productos químicos más peligrosos, es un gas incoloro, no inflamable y con un olor irritante característico, es relativamente estable y altamente soluble en agua. La presencia de este gas en la atmósfera puede ser inducida por eventos naturales como volcanes e incendios forestales, además se genera en diferentes actividades humanas, por ejemplo, en procesos metalúrgicos, como frigorígeno

en la industria, como desinfectante y blanqueador, para la conservación de sustancias alimenticias, como decolorante y fumigante; en diferentes procesos de combustión, ya que los combustibles como el carbón, el petróleo, el diésel o el gas natural contienen ciertas cantidades de compuestos azufrados; además es producido en unidades generadoras de electricidad a carbón[23]. Este gas contribuye a la disminución drástica de la calidad del aire, además, debido a que es altamente soluble en agua y forma ácido sulfuroso convertido en ácido sulfúrico, es el principal componente de la lluvia ácida que puede dañar las plantas, acelerar la corrosión de los metales y atacar la piedra caliza, el mármol, el mortero, etc. El impacto de este contaminante presente en la atmósfera también es catastrófico en términos de calentamiento global, agotamiento del ozono y cambio climático[23, 25, 35].

Aunado a esto, el dióxido de azufre provoca problemas de salud graves que incluyen irritación ocular y en la garganta, además de alteraciones en el sistema respiratorio. La sobre exposición en el corto tiempo causa inflamación e irritación, provocando ardor en los ojos, tos, dificultades respiratorias y sensación de tensión en el pecho. Típicamente, una exposición a solo 1.5 ppm de este gas durante unos minutos puede causar una incapacidad temporal para respirar normalmente. Las personas asmáticas son especialmente sensibles al  $\text{SO}_2$  y pueden reaccionar ante concentraciones tan bajas como 0.2 a 0.5 ppm. Una exposición prolongada o repetida a concentraciones bajas (1-5 ppm) puede ser peligrosa para personas con enfermedades cardíacas o pulmonares previas. También se indica la posibilidad de otros trastornos tales como, alteraciones psíquicas, además pulmonares, paros cardíacos y colapsos circulatorios, entre otros[38].

Como se puede apreciar en los párrafos anteriores, tanto el  $\text{H}_2\text{S}$  como el  $\text{SO}_2$  son gases que presentan un peligro tanto para el medio ambiente como para la salud de las personas en el mundo, es por ello que evitar que estos gases lleguen a la atmósfera al ser producidos en actividades humanas es un problema que genera un gran interés en el mundo de la ciencia de los materiales.

En particular, en cuanto al sulfuro de hidrógeno, las técnicas actuales para capturar y separar  $\text{H}_2\text{S}$  incluyen absorción reactiva y no reactiva, por ejemplo, en este ámbito se utilizan alcanolaminas y líquidos iónicos, en cuanto a procesos de adsorción se utilizan zeolitas, óxidos metálicos y carbones activados, mientras que en el campo de la separación por membranas se utilizan tanto membranas poliédricas como de cerámica, aunado a estas técnicas también se utiliza la destilación criogénica. En el campo de la adsorción, se inves-



tiga cada vez más el desarrollo de sorbentes nuevos y emergentes capaces de capturar altas cantidades de  $\text{H}_2\text{S}$  mediante procesos de fisisorción[42, 51, 69]. Por ejemplo, un compuesto híbrido de  $\text{TiO}_2$ /zeolita demostró una capacidad de adsorción total de sulfuro de hidrógeno de  $0.13 \text{ mmol g}^{-1}$ [42], con una regeneración que se logra a través de un lavado básico y calcinación, lo que se traduce en un proceso energético ineficiente. Alternativamente, materiales de carbón activado alcalino[69] demostraron una mayor absorción de  $\text{H}_2\text{S}$ , a decir,  $6.18 \text{ mmol g}^{-1}$ , sin embargo, debido a la presencia de quimisorción en el proceso, la regeneración en el material no es completa.

Ahora bien, en lo que respecta al dióxido de azufre la estrategia actual de desulfuración se basa en el uso de soluciones alcalinas acuosas y/o procesos de ácido sulfúrico húmedo[11]. Sin embargo, estas técnicas producen grandes cantidades de aguas residuales y pueden dejar trazas de  $\text{SO}_2$  (aproximadamente 400 ppm[39]), lo que representa un riesgo importante para la salud según la Organización Mundial de la Salud[41, 67]. Por lo tanto, las estrategias de captura de este gas por adsorción han surgido como alternativas más eficientes y efectivas. El desarrollo de materiales absorbentes nuevos y emergentes capaces de capturar grandes cantidades de  $\text{SO}_2$  mediante procesos de fisisorción es un campo que se explora cada vez más[19, 45, 74]. Aunque hasta ahora se han probado materiales porosos como zeolitas, carbones activados y sílice para la captura de  $\text{SO}_2$ , por lo general muestran una baja capacidad de adsorción y en muchos casos, sufren una degradación de la estructura con la exposición al dióxido de azufre debido a la naturaleza corrosiva de este gas contaminante[7, 55].

Más recientemente, los materiales conocidos como Polímeros de Coordinación Porosos (PCP) también llamados Metal Organic Frameworks (MOF), han sido considerados para la captura de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo, en el caso del dióxido de azufre sólo algunos de ellos han demostrado ser estables tras la exposición al  $\text{SO}_2$ [24, 61, 71]. Por ejemplo, Carson-Meredith et al.[28] revelaron que una serie de MOFs que incorporan sitios metálicos abiertos se degradan en presencia del dióxido de azufre. Por otro lado, en cuanto a los polímeros de coordinación porosos que han sido probados en la captura de  $\text{H}_2\text{S}$ , algunos de ellos tienen la principal desventaja de mostrar poca estabilidad química[4, 32, 43] ante la captura de este gas. Un ejemplo de ello es el trabajo de De Weireld et al.[32] donde investigaron las propiedades de adsorción de sulfuro de hidrógeno de una extensa serie de materiales porosos MIL-n y reportaron el colapso estructural del material MIL-53(Fe)

---

debido a la formación de sulfuro de hierro. Aunado a esto, Zou[44] y Eddaoudi[6] también demostraron la descomposición de diversos MOFs (Zn MOF-74, CuBTC, MOF-5, gel MIL-100(Fe), In-soc-MOF y Fe-soc-MOF) tras la adsorción de H<sub>2</sub>S. Por otro lado, MOFs que se han mostrado químicamente estables a la captura de sulfuro de hidrógeno, a menudo muestran dificultad para desorber el H<sub>2</sub>S debido a una interacción demasiado alta entre las moléculas huésped y el material dentro de los poros, ya sea mediante una fisisorción muy fuerte o incluso presentando quimisorción. Por lo tanto, la desorción del sulfuro de hidrógeno se ve acompañada de una gran penalización de energía, la cual es indeseable en este tipo de procesos.

Por lo tanto, si los polímeros de coordinación porosos van a ser considerados como materiales ideales para la adsorción de SO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S deben de presentar una excelente estabilidad ante la captura de estos gases, además de una buena ciclabilidad sin que la capacidad del material se vea disminuida después de diferentes ciclos de adsorción-desorción. Es por ello que se hace necesario el estudio de estos materiales utilizando todas las herramientas que se encuentren disponibles para este propósito.

Si bien, en la mayoría de los casos hasta la fecha, los estudios experimentales son una pieza fundamental en el análisis de procesos como la captura de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en materiales como los PCP, es cada vez más importante una interacción continua entre los estudios experimentales y computacionales. Esta interacción se muestra más relevante considerando, como se verá en el siguiente capítulo, la complejidad y variedad que muestran las estructuras de los polímeros de coordinación. Aunado a esto, la investigación experimental de las propiedades de almacenamiento de gases como el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno en los PCP puede llevar mucho tiempo, por lo que los estudios computacionales pueden ser un auxiliar para explorar procesos a los cuales en algunos casos sólo utilizando la parte experimental no se podría acceder. Además, algunos de los detalles estructurales y de interacción entre las moléculas huésped y los materiales a nivel molecular no son fácilmente accesibles mediante métodos experimentales. Así pues, en coordinación con los experimentos, las simulaciones por computadora juegan un papel cada vez más importante para revelar los mecanismos microscópicos de adsorción de diferentes gases a una escala atómica, lo cual se puede traducir en una mejor comprensión de estos procesos y en el diseño de futuros materiales más eficientes para los mismos.

Es por ello, que en este trabajo se utilizan herramientas computacionales que podrían permitir una mejor comprensión de los mecanismos de interacción a nivel molecular entre los gases y los diferentes materiales, así como los procesos energéticos involucrados en los mismos. El estudio se concentrará en tres diferentes polímeros de coordinación porosos, a decir, el MIL-53(Al)-TDC, el CAU-10 y el MFM-300(Sc), en el proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  para el primero y de  $\text{SO}_2$  para los otros dos. Estos materiales han sido escogidos debido a que han presentado una gran estabilidad frente a moléculas como el  $\text{H}_2\text{O}$ , entre otras y a la presencia en cada uno de ellos de grupos funcionales  $\mu - \text{OH}$ , lo cual los convierte en candidatos prometedores para la captura de las moléculas a estudiar.

La manera en la que el trabajo se expone es la siguiente: En primera instancia en el capítulo 2 se dará una descripción general de los Metal-Organic Frameworks, a continuación, en el capítulo 3 se plantea el marco teórico para las simulaciones moleculares con las cuales se realizaron los estudios en los diferentes sistemas mencionados. Los capítulos 4, 5 y 6 se refieren al estudio del proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el material MIL-53(Al)-TDC y de  $\text{SO}_2$  en el CAU-10 y MFM-300(Sc) respectivamente. En cada uno de estos capítulos se describen los estudios tanto experimentales como simulados realizados, así como los resultados obtenidos en cada caso. Estos capítulos finalizan con las conclusiones referentes a cada sistema.

## 1.1. Hipótesis y Objetivos

### Hipótesis

Sería posible sugerir y describir cuáles son los mecanismos más importantes en el proceso de adsorción para los sistemas a estudiar, esto al encontrar una buena correlación entre los estudios experimentales y los obtenidos de simulaciones moleculares tipo Monte Carlo. Incluso sería posible proponer algunas propiedades que no son posibles de estudiar de manera experimental por diferentes razones en alguno de los sistemas.

### Objetivo general

Elaborar un análisis que permita sugerir cuáles son los mecanismos más importantes en el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en los polímeros de coordinación porosos conocidos como CAU-10 y MFM-300(Sc), así como el proceso de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el PCP MIL-53(Al)-TDC y proponer una descripción de los mismos a nivel molecular.

### Objetivos Particulares

- Estudiar las propiedades de adsorción en los diferentes sistemas, evaluando la captura total en los mismos, así como su estabilidad y regeneración ante el proceso.
- Verificar que existe una buena correlación entre los experimentos disponibles para los diferentes sistemas y los resultados obtenidos de las simulaciones moleculares.
- Identificar y sugerir cuáles son los mecanismos más importantes en el proceso de adsorción para cada sistema a estudiar.
- Sugerir una descripción de los mecanismos de adsorción más importantes a nivel molecular utilizando las herramientas derivadas de las simulaciones moleculares tipo Monte Carlo.
- Analizar y sugerir el comportamiento de sistemas que resulten de interés y que no estén al alcance de los medios experimentales disponibles para el grupo.



---

## Capítulo 2

### Polímeros de Coordinación Porosos

Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs), también conocidos como Metal Organic Frameworks (MOFs), son materiales porosos con estructuras cristalinas. Se construyen a través de la formación de enlaces de coordinación entre iones o clusters metálicos (que funcionan como nodos) y ligantes orgánicos (que hacen las veces de puentes)[22].

Una de las principales características de los Polímeros de Coordinación Porosos, es que cuentan con una alta porosidad. Debido a que estas estructuras se construyen a partir de ligantes orgánicos largos, se puede generar un espacio vacío, y por lo tanto el material tiene el potencial de ser permanentemente poroso. Las propiedades porosas que muestran los PCPs han atraído la atención de diferentes ámbitos científicos debido no sólo a sus aplicaciones industriales, tales como la separación de gases, la catálisis heterogénea, y el almacenamiento de gases, sino también por el interés científico en la formación de clusters y arreglos moleculares, así como en las propiedades físicas anómalas que se pueden estudiar de las moléculas confinadas en los poros.

El carácter poroso de estos materiales junto a la cristalinidad que presentan confieren a los polímeros de coordinación otra de sus principales características, a decir, superficies internas notablemente altas, llegando a valores de más de  $6000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [20]. El área superficial específica es uno de los factores más importantes para evaluar la capacidad de los poros y se asocia con el número de moléculas huésped que pueden ser alojadas por contacto directo[37]. En 1998 en el trabajo de Li *et al.*, se describe un material que tiene una área superficial Langmuir de  $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [14], a partir de ese momento, se han realizado extraordinarios avances en el incremento del valor del área superficial reportada para

diferentes PCPs en los últimos años. En la tabla 2.1 se pueden apreciar algunos de estos valores.

PCP	Área Superficial BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Volumen de Poros $\text{m}^3\text{g}^{-1}$
MFU-4 L	2750	1.26
NOTT-102	2940	1.14
PCN-61	3000	1.36
$\text{Cu}_{24}(\text{TPBTM})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}$	3160	1.27
SNU-77	3670	1.52
NOTT-112	3800	1.62
MOF-5	3800	1.55
UMCM-1-NH <sub>2</sub>	3920	
PCN-66	4000	1.36
$\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{BTB})_{24}$	4030	
UMCM-1	4160	
MIL-101c	4230	2.15
Bio-MOF-100	4300	4.30
MOF-205	4460	2.16
MOF-177	4750	1.59
DUT-23-Cu	4850	2.03
NOT-116/PCN-68	4660/5110	2.17
UMCM-2	5200	2.32
NU-100	6140	2.82
MOF-210	6240	3.60
NU-109E	7010	3.75
NU-110E	7140	4.40

Tabla 2.1: Área superficial BET y volumen de poro para PCPs altamente porosos[14]

Otra de las características más llamativas de los Polímeros de Coordinación es la presencia de una arquitectura muy versátil, esto como resultado de la gran variedad de partes tanto orgánicas como inorgánicas que se pueden utilizar en su construcción. La flexibilidad para elegir la combinación ligante-metal que forma a los Polímeros de Coordinación Porosos, ha llevado a que el número de PCPs reportados hasta este momento sea enorme (decenas de miles). Debido a su inmensa versatilidad y por consiguiente a su gran potencial funcional, se han perfilado como materiales prometedores en una vasta serie de aplicaciones, como por ejemplo, recolección y almacenamiento de energía, biomedicina,

---

microelectrónica, captura de carbono y sustentabilidad ambiental[20].

Así pues, se cuenta con una gran variedad de cationes que pueden participar en las estructuras. De hecho, en comparación con los materiales porosos inorgánicos, que se basan más en unos pocos cationes (Si y Al) para las zeolitas, eventualmente dopados con algunos metales de transición, con la excepción de silicatos de titanio, Zr, Al, Ga, In, fosfatos y arseniatos, a veces totalmente sustituido por metales de transición (Ti, V, Fe, Co, Ni, Zn), los PCPs pueden aceptar casi todos los cationes de la tabla periódica, al menos los que son di-, tri - (incluyendo tierras raras) o tetravalentes. Estas posibilidades se incrementan drásticamente teniendo en cuenta la gran variedad de ligantes orgánicos que se pueden asociar con las partes inorgánicas. Los ligantes pueden tener donadores de O o N. Todos ellos, combinados, pueden proporcionar diferentes posibilidades de vinculación con los cationes inorgánicos (quelantes, enlace simple, entre otros). Los derivados de nitrógeno (cianuros, piridina, imidazoles, etc.) se fijan directamente al catión. Por otra parte, la sub red de carbono (rígido o no) del ligante puede ser en sí funcionalizado, dependiendo de las aplicaciones previstas (halógeno-, grupos amino, etc.). Esto significa que, potencialmente, las posibilidades de combinación dentro de esta familia de materiales pueden ser “infinitas”[15].

Aunado a estas ya de por sí inmensas posibilidades, los PCPs cuentan con la posibilidad de realizar en ellos modificaciones post-sintéticas (MPS), lo cual permite modificar la superficie de los PCPs de acuerdo a las necesidades de la aplicación en la cual vayan a ser utilizados. Esto se debe a que, en principio, es relativamente sencillo, introducir grupos funcionales gracias a que los ligantes orgánicos son susceptibles de ser modificados. Para realizar este proceso se debe de tener en cuenta que los reactivos tengan el tamaño adecuado para alcanzar el interior de los poros para que la funcionalización tenga lugar tanto en la superficie externa como en la interna, además, se debe tener cuidado en que las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción del MPS no dañen la estructura del PCP[10].

Otra característica a destacar en los polímeros de coordinación porosos es que muestran una gran estabilidad térmica debida a los enlaces que se encuentran presentes en su estructura. Estos materiales muestran una estabilidad térmica que va desde 250°C a 500°C.



## Diseño

Como se mencionó antes, uno de los aspectos más interesantes que ofrecen los PCPs en comparación con otros materiales porosos, es que en ellos se puede tener un alto grado de control en el diseño. La síntesis de estos materiales ocurre bajo condiciones en las que al elegir una combinación de “unidades moleculares” adecuada, se puede llegar a la red cristalina deseada. La integridad estructural de las “unidades” que conforman la red se mantiene a lo largo de las reacciones, lo que permite su uso como módulos en el montaje de estructuras extendidas. Este proceso, además de llevar a la formación de la arquitectura deseada para el material, puede conducir al control de las propiedades físicas y químicas de los materiales resultantes.

Este diseño controlado para los MOFs se sustenta en dos conceptos muy importantes, el primero es la **química reticular**. Se utiliza el término de química (o síntesis) reticular para referirse a un enfoque lógico para la síntesis de materiales “robustos” con unidades de construcción prediseñadas, con el fin de obtener estructuras extendidas con propiedades específicas. En esencia, la síntesis reticular se puede describir como un proceso donde “bloques de construcción molecular” rígidos, diseñados previamente, son montados en estructuras ordenadas (redes), las cuales han sido determinadas con antelación, y donde los bloques se mantienen unidos a través de enlaces fuertes. En la práctica, la síntesis reticular debe comenzar con el conocimiento de la red de destino y la identificación de los elementos necesarios para su montaje[68].

En el caso de los PCPs, los componentes básicos de construcción son, los ligantes orgánicos, típicamente (aunque no siempre) moléculas aromáticas rígidas y los centros metálicos. El control estructural en los PCPs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis, combinando los elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligantes se pueden generar diferentes clusters con una determinada geometría y conectividad. Estos agregados o clusters, forman las **unidades de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés)**, las cuales son el otro concepto bajo el cual se sustenta el diseño controlado de los polímeros de coordinación porosos. Las SBUs son figuras geométricas simples que representan no sólo a los metales que conforman el agregado sino también los grupos funcionales que dan forma al material. Así, mediante la unión de estas SBUs a través de los ligantes orgánicos, se pueden generar redes con distintas características estructurales

y topológicas, las cuales dependen de la geometría, del grado de conectividad de la SBU y del ligante orgánico. La consideración de los atributos geométricos y químicos de las SBUs y los ligantes, puede llevar a la predicción de la topología estructural, y a su vez al diseño y la síntesis de estructuras robustas con alta porosidad.

Dentro del contexto de la química reticular, el concepto de unidades de construcción secundaria (SBU) ha servido como un concepto organizador para la clasificación de las estructuras de los polímeros de coordinación porosos de acuerdo a su topología. Todo lo anterior deja de relieve que las SBU son esenciales para el diseño de las PCPs y el logro de redes robustas.

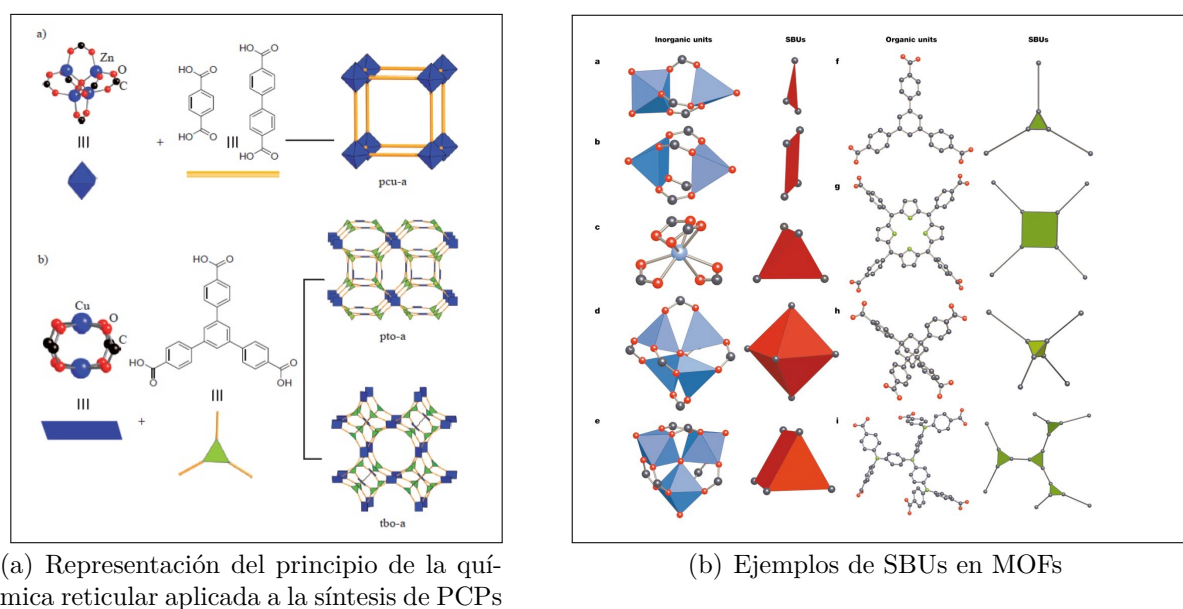


Figura 2.1: Química reticular y el concepto de las SBUs[63].

Un aspecto importante a destacar es que la modificación en el tamaño de los ligantes orgánicos no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede generarse con ligantes que son equivalentes en conectividad, pero que difieren en longitud u otra característica, con lo cual se pueden generar estructuras con las mismas características geométricas, pero con diferencias en el tamaño de poro o funcionalidad y consecuentemente, en la superficie específica y las propiedades de adsorción[21].

Por último, al diseñar un PCP, se deben considerar los siguientes puntos: **1)** es imposible sintetizar compuestos que tengan en su interior espacio vacío, debido a que esto en la

naturaleza no puede ocurrir. En otras palabras, los poros siempre serán llenados con algún tipo de “moléculas huésped”. Por lo tanto, es muy importante seleccionar moléculas adecuadas de acuerdo al tamaño de poro que se desea en el material, además estas moléculas deben ser volátiles o canjeables, **2)** ligantes grandes que extienden la distancia entre nodos (conectores) de una red, a menudo se utilizan para la preparación de poros más grandes, sin embargo, esto puede llegar a provocar el fenómeno de la interpenetración, que puede o no ser deseado[37].

## Síntesis

De manera breve, la síntesis de los Polímeros de Coordinación Porosos consiste en la reacción entre los iones o clusters metálicos y los ligantes orgánicos, lo cual conduce a la formación inicial de núcleos del PCP, seguido del proceso de crecimiento de los cristales resultantes de la formación de enlaces de coordinación adicionales en la superficie de los núcleos[22]. Al realizar la síntesis, el objetivo principal es establecer las condiciones que conducen a la definición de los bloques de construcción inorgánicos sin descomponer a los ligantes orgánicos. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada[60].

A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes métodos para lograr la síntesis de estos materiales, a continuación se hace una descripción breve de los principales:

- **Métodos Solvotermales/Hidrotermales:** La reacción solvotermal se lleva a cabo en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente. En la mayoría de los casos se usan disolventes orgánicos. Las reacciones solvotermales se pueden llevar a cabo en diferentes intervalos de temperatura, lo cual depende de la reacción[13].
- **Método de Evaporación Lenta:** Es un método convencional para preparar PCPs que en su mayoría no necesita ninguna fuente de energía externa. En el método de evaporación lenta, una solución de los materiales de partida se concentra por evaporación lenta del disolvente a una temperatura fija, sobre todo a temperatura ambiente[13].
- **Síntesis Asistida por Microondas:** En este método se calienta a la solución con microondas por un período de alrededor de una hora para producir cristales de

---

tamaño nanométrico. La calidad de los cristales obtenidos en este tipo de procesos son muy similares a los producidos por los métodos solvotermales, pero la síntesis es mucho más rápida[13].

- **Síntesis Electroquímica:** En este tipo de síntesis los iones metálicos se introducen continuamente a través de una disolución anódica al medio de reacción, que contiene las moléculas de enlace disueltas y una sal conductora[60].
- **Síntesis Mecanoquímica:** En este proceso se produce una reacción química mediante la aplicación de una fuerza mecánica, la cual al romper enlaces intermoleculares, produce el cambio químico. Para ello se utiliza un molino de bolas donde se realiza la molienda de los precursores iniciales[13].
- **Síntesis Sonoquímica:** En el método las moléculas se someten a un cambio químico debido a la aplicación de radiación ultrasónica que va de los 20 kHz a los 10 MHz. En este el ultrasonido induce cambios físicos o químicos debido a un proceso de cavitación, este implica la formación, el crecimiento y colapso instantáneo de burbujas en un líquido, lo que crea puntos calientes locales de un corto tiempo de vida con alta temperatura y presión. Las condiciones extremas pueden promover reacciones químicas, llevando a la formación inmediata de núcleos de cristalización[13].

De manera general, cuando estos materiales se sintetizan cuentan con “moléculas huésped”(provenientes de los disolventes u otras especies utilizadas durante la síntesis) en el interior de sus poros. **La activación** es el paso final para que un PCP pueda exhibir porosidad permanente, este proceso consiste en la remoción de las “moléculas huésped”de los poros sin comprometer la estructura del material. En muchos casos, las áreas superficiales y volúmenes de poros medidos experimentalmente son menores que los predichos a partir de simulaciones, a menudo una activación incompleta es la causa que se utiliza para explicar este tipo de resultados[47].



---

# Capítulo 3

## Marco Teórico

Como se mencionó anteriormente, los polímeros de coordinación porosos han surgido como materiales con características que resultan muy atractivas en diversas aplicaciones, una de ellas es la adsorción y separación de gases como el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$  y en la cual se centra el trabajo que aquí se presenta. Por ello es fundamental entender de la manera más completa los mecanismos que operan durante este tipo de procesos, pues la comprensión de las interacciones entre los polímeros de coordinación y los gases pueden conducir a una implementación más eficiente de estos materiales en aplicaciones como la captura de gases e incluso al diseño de nuevos y mejores materiales para este fin.

La enorme cantidad de Polímeros de Coordinación Porosos que pueden ser construidos gracias a la combinación ligante-metal, indica que los esfuerzos puramente experimentales no pueden ser suficientes para el diseño óptimo y la comprensión de estos materiales, por este motivo, si se desea que sean empleados de la mejor manera en las diferentes aplicaciones en las cuales han resultado ser prometedores, se deben buscar formas complementarias a la experimentación para su estudio. Es en este sentido que la simulación molecular de los PCPs juega un papel importante, ya sea usando métodos tipo Monte Carlo (MC), de Dinámica Molecular (DM) u otros, pues en conjunto con la información obtenida de los experimentos hechos en un laboratorio, puede ayudar a comprender mejor los mecanismos involucrados tanto en la formación de estos materiales como en su comportamiento e interacción con otras estructuras durante diferentes procesos.

Los estudios computacionales que pueden ser llevados a cabo para el análisis de este tipo de materiales en la adsorción de gases se pueden dividir en tres principales clases en

términos de la metodología:

- **Cálculos cuánticos.** Este tipo de estudios permiten analizar la adsorción de gases en los polímeros de coordinación porosos, obteniendo información como sitios de adsorción preferentes, energías de enlace y mecanismos de interacción.
- **Estudios con simulaciones Monte Carlo.** Las simulaciones tipo Monte Carlo están basadas en la estadística y permiten predecir propiedades macroscópicas, como puede ser la cuantificación en la captura de gases y los calores de adsorción. Por otro lado, este tipo de estudios también puede permitir la investigación de información a nivel molecular, como pueden ser los sitios de adsorción preferentes y las distancias de interacción dentro de los poros.
- **Simulaciones de Dinámica Molecular.** Este tipo de simulaciones permiten la exploración de propiedades dinámicas en el sistema gas-sólido.

De las metodologías mencionadas, este trabajo se enfocará principalmente en el uso de las simulaciones Monte Carlo para el estudio de la adsorción de gases en diferentes MOFs. Es por ello que a continuación se dará una descripción de este método. La descripción de la metodológica Monte Carlo que se muestra a continuación se encuentra basada en el libro del Dr. Frenkel “Understanding Molecular Simulation”[17], el libro del Dr. Tuckerman “Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation”[65] y en las notas del Dr. Shell [59], las cuales usa para impartir un curso de simulación molecular en la Universidad de Santa Barbara.

## Monte Carlo

Monte Carlo es un método estadístico-estocástico que trabaja con partículas, iones o moléculas que se encuentran dentro de cajas de simulación. En esencia, el método consiste en mover a las partículas dentro de las cajas de manera aleatoria, ya sea desplazándolas, rotándolas o intercambiándolas, creando así nuevas configuraciones. A continuación, mediante reglas que se derivan de la física estadística, el algoritmo computacional determina si acepta o no las nuevas configuraciones, este proceso se repite las veces que sea necesario hasta que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico. Una de las mayores ventajas que presenta el método de Monte Carlo respecto a otros, es que puede ser implementado de manera relativamente fácil en diferentes colectivos termodinámicos.

Para comprender el método, en primera instancia, supongamos que el sistema a tratar cumple con las condiciones del colectivo termodinámico canónico, es decir, un sistema donde el número de partículas o moléculas ( $N$ ), el volumen ( $V$ ) y la temperatura ( $T$ ) se mantienen constantes. En el colectivo canónico, para un sistema clásico, la distribución de microestados es proporcional al factor de Boltzman:

$$\wp(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \propto e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)} \quad (3.1)$$

Donde  $\mathbf{r}$  corresponde a las coordenadas de las  $N$  partículas y  $\mathbf{p}$  al momento de las mismas. En la ecuación,  $H$  representa el hamiltoniano del sistema, el cual expresa la energía total de un sistema aislado  $H = K + U$  y  $\beta = 1/k_B T$ . El factor de normalización para las probabilidades es la función de partición canónica:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (3.2)$$

Dado que el hamiltoniano  $H$  es la suma de las energías cinética y potencial, se tiene que la integral de momentos puede ser realizada de manera analítica. Por lo que, para partículas esféricamente simétricas:

$$Q(T, V, N) = \frac{Z(T, V, N)}{\Lambda(T)^{3N} N!}, \quad \text{donde} \quad Z \equiv \int e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^N, \quad \Lambda(T) \equiv \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$Z(N, V, T)$  se conoce como la integral configuracional y sólo depende de la función de la energía potencial de las partículas,  $\Lambda(T)$  es la longitud de onda térmica de de Broglie.

En el colectivo canónico la distribución de las partículas es separable de la distribución de momentos, por lo que se puede escribir:

$$\wp(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \wp(\mathbf{p}^N) \wp(\mathbf{r}^N) \quad (3.4)$$

$$\wp(\mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta K(\mathbf{p}^N)}}{h^{3N} \Lambda(T)^{-3N}} \quad (3.5)$$

$$\wp(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z(T, V, N)} \quad (3.6)$$



Como se puede apreciar, la distribución de momentos se puede conocer de manera analítica, mientras que la distribución configuracional o de posiciones requiere la solución de la integral  $Z(N, V, T)$ , la cual depende de la forma de la función de la energía potencial. Además por construcción se tiene que:

$$\int \varphi(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = 1 \quad \int \varphi(\mathbf{p}^N) d\mathbf{p}^N = 1 \quad (3.7)$$

Una vez que uno conoce la distribución de los microestados del sistema  $\varphi(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  se puede calcular prácticamente cualquier propiedad de interés, por ejemplo, sea  $A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  una propiedad genérica, entonces el promedio de A está dado por:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \varphi(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (3.8)$$

Es decir, se realiza el promedio sobre cada microestado usando la función de distribución de microestados. Esta expresión general aplica para cualquier propiedad de equilibrio, es decir, para aquellas propiedades que son independientes del tiempo. Por ejemplo, la energía promedio de un sistema aislado está dada por:

$$\langle E \rangle = \int E \varphi(E) dE = \int H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \varphi(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (3.9)$$

Debido a que la función de partición es separable, de la ecuación anterior se pueden separar la energía cinética de la energía potencial, teniendo así:

$$\langle E \rangle = \int K(\mathbf{p}^N) \varphi(\mathbf{p}^N) d\mathbf{p}^N + \int U(\mathbf{r}^N) \varphi(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (3.10)$$

$$= \langle K \rangle + \langle U \rangle \quad (3.11)$$

$$= \frac{3Nk_B T}{2} + \int \varphi(\mathbf{r}^N) U(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (3.12)$$

De la expresión anterior se puede apreciar que la verdadera dificultad de este tratamiento es encontrar una expresión para la parte configuracional del sistema  $\varphi(\mathbf{r}^N)$ , es decir, encontrar la manera de evaluar un promedio de la forma:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}^N) \wp(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^N} \quad (3.13)$$

El problema básico para evaluar una expresión como la anterior es que se deben resolver integrales de dimensiones muy grandes. Para integrales de este tipo, el método Monte Carlo provee una solución para calcular estos promedios.

La idea básica del método Monte Carlo es generar un número finito de configuraciones de acuerdo a la probabilidad  $\wp(\mathbf{r}^N)$ :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\mathbf{r}_i^N) \quad \mathbf{r}_i^N \text{ generados acordes a } \wp(\mathbf{r}^N) \quad (3.14)$$

Es decir, se seleccionan  $n$  configuraciones aleatorias de acuerdo con  $\wp(\mathbf{r}^N)$  y de este conjunto finito de configuraciones se toma el valor promedio (no ponderado) de  $A$ . De esta manera, la probabilidad  $\wp(\mathbf{r}^N)$  se incluye en el promedio de manera implícita, pues se han elegido las configuraciones de acuerdo con esa probabilidad.

Ahora bien, la pregunta que se debe contestar en adelante es ¿Cómo generar las configuraciones de manera aleatoria de acuerdo con  $\wp(\mathbf{r}^N)$ ?

La respuesta a esta pregunta son las cadenas de Markov, las cuales describen un proceso estocástico en el cual el estado de un sistema cambia de manera aleatoria en el tiempo y no tiene memoria de los estados previos. En el contexto del método Monte Carlo, las cadenas de Markov se generan de manera simplificada mediante el siguiente proceso:

- En el paso  $i$  el sistema tiene una configuración  $\mathbf{X}$ .
- La configuración es perturbada de manera aleatoria generando una nueva configuración  $\mathbf{Y}$ . Estas perturbaciones podrían ser el desplazamiento de una partícula de sus coordenadas  $x, y, z$  a  $x', y', z'$ , aunque también pueden ser de otro tipo. En general a estas perturbaciones se les conoce como **movimientos Monte Carlo**<sup>1</sup>.
- La nueva configuración es considerada como una propuesta de nuevo estado. Entonces la nueva configuración es evaluada y es aceptada o rechazada. La configuración  $i + 1$  es entonces la configuración que fue propuesta si está fue aceptada, mientras que si fue rechazada la configuración  $i + 1$  será la configuración original  $i$ .

---

<sup>1</sup>Monte Carlo moves

- La aceptación o el rechazo de los movimientos propuestos se realiza de manera tal que las configuraciones se generan de acuerdo con  $\wp(\mathbf{r}^N)$  cuando el límite tiende a infinito.
- El proceso se repite una y otra vez para generar una trayectoria de configuraciones.
- La trayectoria incluye los estados del sistema después de cada aceptación o rechazo.

Una propiedad importante de las cadenas de Markov es que los estados futuros del sistema sólo dependen del estado actual del sistema y no de estados previos.

La forma en que las configuraciones generadas por las cadenas de Markov son aceptadas o rechazadas debe ser tal que la trayectoria a largo plazo genere configuraciones de manera correcta de acuerdo con las probabilidades canónicas  $\wp(\mathbf{r}^N)$ . Para hacer esto, se debe considerar la evolución de las probabilidades de estado de la simulación.

Sean:

- $\wp_m(i)$  la probabilidad de que el sistema en el paso  $i$  se encuentre en el estado  $m$ .
- $\pi_{mn}$  La probabilidad de que un sistema en el estado  $m$  pase al estado  $n$ . Esta probabilidad se conoce como la **probabilidad de transición**

Dado que ambas cantidades son probabilidades cumplen con la propiedad:

$$\sum_m \wp_m = 1 \quad (3.15)$$

$$\sum_n \pi_{mn} = 1 \quad (3.16)$$

Donde las sumas se realizan sobre todos los estados disponibles para el sistema.

Si el sistema evoluciona por un tiempo considerable de acuerdo a una cadena de Markov, al final se espera que:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \wp_m(i) = \frac{e^{-\beta U_m}}{Z} \quad (3.17)$$

Es decir, se espera que las probabilidades converjan a una distribución estacionaria independiente del tiempo, que es igual a una distribución de equilibrio en el colectivo canónico.

Las probabilidades  $\wp_m$  cambian cuando se pasa del paso  $i$  al paso  $i + 1$ , para describir la manera en que estas probabilidades cambian se debe considerar tanto la disminución

asociada con la probabilidad de transición de un estado  $m$  a otro estado  $n$  como el aumento asociado con la probabilidad de que el sistema pase de un estado  $n$  al estado  $m$ .

$$\varphi_m(i+1) = \varphi_m(i) - \sum_n \pi_{mn} \varphi_m(i) + \sum_n \pi_{nm} \varphi_n(i) \quad (3.18)$$

Si se está en equilibrio, las probabilidades no cambian en el tiempo y por lo tanto se tiene que:

$$\sum_n \pi_{mn} \varphi_m = \sum_n \pi_{nm} \varphi_n \quad \text{para todo } m, n \quad (3.19)$$

Donde se ha omitido la dependencia en los pasos  $i$  para enfatizar que debido a que son estados de equilibrio, las probabilidades son independientes del tiempo. A esta ecuación se le conoce como la ecuación de balance y si nuestras probabilidades tanto de transición como de estado obedecen esta ecuación, entonces el sistema se encuentra en equilibrio.

Una manera en que la ecuación de balance puede ser cumplida, es mediante la condición del balance detallado, es decir:

$$\pi_{mn} \varphi_m = \pi_{nm} \varphi_n \quad \text{para todo } m, n \quad (3.20)$$

La condición de balance detallado aplica una restricción a las probabilidades de transición y estado para cada par de estados. Es más específico que la condición de balance. Todos los procesos de Markov que cumplen con el balance detallado obedecen automáticamente la condición de balance; sin embargo, al revés no es necesariamente cierto. La ecuación del balance detallado brinda la manera para obtener el criterio de aceptación en el método Monte Carlo. Podemos escribir la probabilidad de transición como el producto de dos cantidades.

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} P_{mn}^{acc} \quad (3.21)$$

Donde  $\alpha_{mn}$  se conoce como la probabilidad de movimiento propuesto y da la probabilidad de que propongamos un movimiento aleatorio desde el estado  $m$  hasta  $n$ , depende

por completo del tipo de movimiento Monte Carlo que realicemos. Una vez que escogemos una clase de movimiento MC, como puede ser el desplazamiento de una partícula, esta probabilidad se determina.

La cantidad  $P_{mn}^{acc}$  es la probabilidad de aceptación y da la probabilidad para que aceptemos un movimiento propuesto. Si imponemos la condición de balance detallado, la probabilidad de aceptación debe cumplir:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\alpha_{nm}\wp_n}{\alpha_{mn}\wp_m} \quad (3.22)$$

Sí además, los movimientos Monte Carlo son tales que su probabilidad de movimiento propuesto es igual para pasar de  $m$  a  $n$  que de  $n$  a  $m$ , se les conoce como movimientos simétricos Monte Carlo y claramente se cumple que:

$$\alpha_{mn} = \alpha_{nm} \quad (3.23)$$

Y por lo tanto se puede reescribir la ecuación obtenida anteriormente como:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\wp_n}{\wp_m} \quad (3.24)$$

Usando el hecho de que las probabilidades de microestado en el colectivo canónico son:

$$\wp_m = \int \wp(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^N}{Z(T, V, N)} \quad (3.25)$$

Obteniendo así que:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{e^{-\beta U_n} d\mathbf{r}^N / Z(T, V, N)}{e^{-\beta U_m} d\mathbf{r}^N / Z(T, V, N)} = e^{-\beta(U_n - U_m)} \quad (3.26)$$

Donde las funciones de partición  $Z(N, V, T)$  se cancelan debido a que se usa la misma constante de normalización de probabilidad para cada configuración en el conjunto canónico. Si se desea obtener un resultado similar en otro colectivo se debe utilizar una expresión diferente para la distribución de probabilidad  $\wp$ .

Cualquier criterio que satisfaga la ecuación anterior es adecuado para ser usado. Sin embargo, debido a diferentes aspectos, el criterio más utilizado y generalmente el más eficiente es el criterio de Metropolis, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$P_{mn}^{acc} = \min[1, e^{-\beta(U_n - U_m)}] \quad (3.27)$$

Así, sí se cumple que  $U_n < U_m$ , la probabilidad de aceptación es siempre uno, de lo contrario es menos de uno. Por lo tanto, este criterio especifica que siempre debemos movernos en busca de energías menores si podemos, un aspecto que ayuda a alcanzar el equilibrio más rápido en Monte Carlo.

Las simulaciones Monte Carlo se pueden realizar utilizando diferentes colectivos, donde ciertas cantidades permanecen constantes durante la simulación. Estos colectivos son, el **Colectivo Canónico** (NVT), donde el volumen, la temperatura y el número de partículas permanecen constantes, el **Colectivo Isobárico-Isotérmico** (NPT), en este, la presión, la temperatura y el número de partículas o moléculas permanecen constantes, el **Colectivo Gran Canónico** ( $\mu$ VT) en el cual la temperatura, el potencial químico y el volumen se mantienen constantes durante la simulación y el **Colectivo Gibbs** (Gibbs Ensemble) el cual es en cierto sentido una combinación del colectivo isobárico-isotérmico y el gran canónico y fue desarrollado por Panagiotopolous en 1987 para el estudio de la coexistencia de fases.

Dentro de las simulaciones Monte Carlo, el colectivo más usado para el estudio de adsorción de gases en materiales porosos, como los polímeros coordinación, es el Gran Canónico (GCMC) por sus siglas en ingles, ya que las simulaciones hechas en GCMC permiten de manera directa una confrontación con los datos experimentales. Es por ello que a continuación se presenta brevemente cómo cambia el criterio de Metropolis para este Colectivo. El cómo se adapta el criterio de Metropolis tanto para el colectivo Isobárico-Isotérmico como para el colectivo Gibbs puede ser consultado en el apéndice A.

#### **Colectivo Gran Canónico** ( $\mu, V, T$ ).

El colectivo gran canónico es aquel donde el volumen ( $V$ ), la temperatura ( $T$ ) y el potencial químico ( $\mu$ ) se mantienen constantes, permitiendo así que el número de moléculas en el sistema pueda variar. La función de partición para este colectivo es la siguiente:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(T, V, N) e^{\beta N \mu} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z(T, V, N)}{\Lambda(T)^{3N} N!} e^{\beta N \mu} \quad (3.28)$$

El potencial termodinámico macroscópico es:

$$PV = k_b T \ln(\Xi(\mu, V, T)) \quad (3.29)$$

En el colectivo gran canónico tanto la energía como el número de partículas fluctúan:

$$\wp(E, N) = \frac{\Omega(E, N, V) e^{-\beta E + \beta \mu N}}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.30)$$

$$\wp(N) = \int \wp(E, N) dE = \frac{Q(T, V, N) e^{\beta \mu N}}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.31)$$

Un microestado en el sistema corresponde a un conjunto de coordenadas de momentos, posiciones y a un valor para el número de partículas N. Si consideramos solo las coordenadas de posición y el número de partículas tenemos:

$$\wp_m = \wp(\mathbf{r}^N, N) d\mathbf{r}^N = \frac{e^{-\beta U + \beta \mu N}}{\Lambda(T)^{3N} N!} \times \frac{d\mathbf{r}^N}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.32)$$

En la ecuación se debe incluir la diferencial de las posiciones debido a que  $\wp_m$  es adimensional. Otra consideración importante que se debe tener en cuenta es con respecto al término N! en el denominador, este proviene de la suposición de que las partículas son indistinguibles, pero en realidad, en nuestra simulación las partículas son distinguibles, cada partícula tiene un conjunto de coordenadas y está indexada durante la simulación, por lo que la función de distribución implementada en la simulación y que considera partículas distinguibles debe ser:

$$\wp_m = \wp(\mathbf{r}^N, N) d\mathbf{r}^N = \frac{e^{-\beta U + \beta \mu N}}{\Lambda(T)^{3N}} \times \frac{d\mathbf{r}^N}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.33)$$

Ahora bien, para derivar el criterio de aceptación de un movimiento partimos de la ecuación del balance detallado:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\alpha_{nm} \wp_n}{\alpha_{mn} \wp_m} \quad (3.34)$$

Se debe mantener en mente que  $\alpha_{mn}$  da la probabilidad de que se elija un conjunto de  $(\mathbf{r}_n^N, N_n)$  dado el conjunto  $(\mathbf{r}_m^N, N_m)$ . Consideremos el caso donde se agrega una partícula al sistema, es decir se pasa de tener N a N+1 partículas o moléculas. La probabilidad de

movimiento propuesto se deriva del hecho de que se escoge de manera aleatoria un lugar en el espacio y se pone la partícula ahí:

$$\alpha_{mn} = \frac{d\mathbf{r}}{V} \quad (3.35)$$

La probabilidad para la propuesta del movimiento contrario es diferente. Este movimiento, es decir, ir de  $n \rightarrow m$  implica la eliminación de una partícula previamente insertada. Si se escoge de manera aleatoria una partícula para borrar, hay  $1/N + 1$  posibilidades de escoger una insertada, así:

$$\alpha_{nm} = \frac{1}{N+1} \quad (3.36)$$

Por lo que usando la condición de balance detallado se tiene:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\left(\frac{1}{N+1}\right)}{\left(\frac{d\mathbf{r}}{V}\right)} \left[ \frac{e^{-\beta U_n + \beta \mu(N+1)}}{\Lambda(T)^{3(N+1)}} \times \frac{d\mathbf{r}^{N+1}}{\Xi(\mu, V, T)} \right] \left[ \frac{e^{-\beta U_m + \beta \mu N}}{\Lambda(T)^3} \times \frac{d\mathbf{r}^N}{\Xi(\mu, V, T)} \right]^{-1} \quad (3.37)$$

$$= \frac{V}{(N+1)\Lambda(T)^3} e^{-\beta(U_n - U_m) + \beta \mu} = \frac{V}{(N+1)\Lambda(T)^3} e^{-\beta \Delta U + \beta \mu} \quad (3.38)$$

En la relación obtenida se incluye la longitud de onda térmica de de Broglie, pero en la práctica, para sistemas simples, esta constante es absorbida en el potencial químico. Se define al potencial químico relativo como:

$$\mu' = \mu - k_B T \ln \Lambda(T)^3 \quad (3.39)$$

Por lo que la relación de aceptación para el sistema queda de la siguiente manera:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{V}{N+1} e^{-\beta \Delta U + \beta \mu'} \quad (3.40)$$

La cual puede ser satisfecha utilizando el criterio de Metropolis para el colectivo gran canónico:

$$P_{mn}^{acc} = \min \left[ 1, \frac{V}{N+1} e^{-\beta \Delta U + \beta \mu'} \right] \quad (3.41)$$

En el caso en que se eliminen partículas del sistema, es decir, se pase de tener  $N$  a  $N-1$



partículas al pasar del estado  $m$  al  $n$ , una derivación similar se lleva a cabo. Obteniendo el criterio de Metropolis para este caso como se muestra a continuación:

$$P_{mn}^{acc} = \min \left[ 1, \frac{N}{V} e^{-\beta\Delta U - \beta\mu'} \right] \quad (3.42)$$

Ahora bien, para realizar simulaciones en Monte Carlo se necesita tener en cuenta ciertas consideraciones, una de ellas es el tamaño de la caja de simulación a utilizar y la posición de los átomos que forman el PCP. Una red cristalina como lo es un Polímero de Coordinación se construye replicando la disposición de un conjunto de átomos, llamado celda unidad, constituida por el mínimo número de partículas necesario para definir la simetría de la red. Por otro lado, un aspecto fundamental a considerar cuando se realiza una simulación es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican a varios cientos o a lo sumo unos pocos miles de átomos. El tiempo de ejecución de los programas crece rápidamente con el número de átomos del sistema, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible, sin embargo, un sistema de tamaño reducido (el número de partículas de un mol es del orden de  $10^{23}$ ) puede no ser representativo. Este problema se puede resolver mediante la utilización de las denominadas condiciones periódicas de contorno. En esta técnica la celda unidad está rodeado por réplicas exactas de sí misma (celdas imágenes) en todas las direcciones, formando una red infinita. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda unidad y durante una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda unidad. Así, si un átomo de la celda unidad la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda unidad[62].

La caja de simulación debe elegirse suficientemente grande como para que la periodicidad impuesta al sistema no afecte a sus propiedades físicas. Si consideramos un sistema cuya celda unidad contiene  $N$  moléculas y suponemos que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre parejas de moléculas, entonces existen  $N - 1$  términos en esa suma. Pero en principio hemos de incluir también las interacciones con las moléculas de las celdas imágenes. Esta suma contiene, por tanto, infinitos términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de

corto alcance, podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la molécula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las moléculas que están dentro de esta caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras  $N - 1$  moléculas. Este procedimiento se denomina criterio de la mínima imagen, y es una consecuencia natural del uso de las condiciones periódicas de contorno[62].

Un aspecto muy importante a considerar al realizar simulaciones en polímeros de coordinación porosos se refiere a la flexibilidad o rigidez en la estructura del PCP. En la mayoría de las simulaciones de adsorción de gases en PCPs se usan estructuras rígidas, es decir, en estas simulaciones los átomos de la red cristalina que forman el polímero de coordinación están fijos en las posiciones obtenidas de experimentos de rayos X. Sin embargo, muchos polímeros de coordinación han demostrado tener estructuras flexibles, que cambian debido a estímulos externos, esto puede llegar a tener un impacto en los resultados obtenidos de la simulación, por lo que este aspecto debe ser considerado al realizar la simulación.

Por otro lado, el cómo modelar las interacciones inter e intramoleculares, es un tema fundamental, pues la exactitud con la que las simulaciones moleculares realizadas puedan o no reproducir el comportamiento real de sistemas en diferentes procesos, como es el caso de la adsorción de gases en MOFs, depende de esto.

En simulaciones clásicas, la energía de un sistema se puede escribir como:

$$E = E_{intramolecular} + E_{intermolecular} \quad (3.43)$$

Donde la  $E_{intramolecular}$  comprende contribuciones directamente relacionadas con átomos enlazados y son descritos por la suma de la energía debida a enlaces, ángulos y diedros. Si bien en diferentes sistemas este término es de suma importancia, en los sistemas utilizados para el trabajo que esta tesis presenta, este término de la energía no tiene contribución debido a que tanto las estructuras de los MOFs que se estudian como las moléculas de interés ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) son modeladas con estructuras rígidas. Por otro lado, la  $E_{intermolecular}$  comprende la energía debida a átomos no enlazados y tiene la forma:

$$E_{intermolecular} = V_{L-J} + V_q \quad (3.44)$$

La  $V_{L-J}$  generalmente se describe por potenciales de Lennard-Jones, es decir:

$$V_{L-J}(r_{i,j}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (3.45)$$

Donde  $r_{i,j}$  es la distancia entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ , mientras que  $\sigma_{i,j}$  está relacionada con la distancia entre los átomos a la cual el potencial es nulo, por otro lado,  $\epsilon_{i,j}$  es la energía del mínimo del potencial. Ahora bien, la forma en la que se determina el valor de  $\sigma_{i,j}$  y  $\epsilon_{i,j}$  se conoce como regla de combinación. Existen diferentes reglas de combinación que son utilizadas en el campo de la simulación molecular, siendo las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot una de las más utilizadas en este ámbito y las cuales serán usadas en los estudios realizados en este trabajo. La forma de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot es la siguiente:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad y \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3.46)$$

Donde  $\sigma_{ii}$ ,  $\epsilon_{ii}$  y  $\sigma_{jj}$ ,  $\epsilon_{jj}$  corresponden al valor de  $\sigma$  y  $\epsilon$  para el átomo  $i$  e  $j$  respectivamente.

Como se puede apreciar, el potencial de Lennard-Jones contiene un término repulsivo de corto alcance que va como  $1/r^{12}$  y un término atractivo de más largo alcance que decae como  $1/r^6$ . En la práctica, para reducir el número de interacciones a evaluar durante la simulación molecular, se impone una distancia de corte para el potencial  $r_c$ , de manera tal que más allá de esa distancia de corte el potencial se considera despreciable o nulo. En la práctica, para distancias mayores al radio de corte  $r_c$  se agregan correcciones de largo alcance con el objetivo de que los resultados obtenidos de las simulaciones sean independientes del radio de corte.

Ahora bien, como se mencionó antes, el potencial de Lennard-Jones depende de la distancia entre las moléculas en cada configuración del sistema y de los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$ , estos parámetros se pueden obtener de campos de fuerza<sup>2</sup>, en los cuales su valor puede derivarse de experimentos en física, química o de cálculos en mecánica cuántica y en algunos casos de ambos. En la mayoría de las simulaciones realizadas hasta la fecha con polímeros de coordinación porosos se han utilizado los campos de fuerza: Universal Force Field[53] (UFF) y DREIDING[46]. Estos campos de fuerza han sido desarrollados

<sup>2</sup>Un campo de fuerza se refiere a la forma funcional y los conjuntos de parámetros utilizados para calcular la energía potencial de un sistema de átomos o partículas en simulaciones moleculares

para predecir la estructura y la dinámica de los principales grupos de moléculas orgánicas e inorgánicas y por lo tanto su aplicación a simulaciones con PCPs no ha sido del todo buena. Por lo que al realizar simulaciones se debe tener cuidado con los parámetros a utilizar, pues de ellos depende en gran medida que los resultados sean satisfactorios o no. El desarrollo de campos de fuerza particulares para PCPs sigue siendo un campo abierto a la investigación.

Por otro lado, la  $V_q$  viene dada por el potencial coulombiano entre dos cargas  $q_i$  y  $q_j$  y tiene la siguiente forma:

$$V_{q_i q_j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \quad (3.47)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $r_{i,j}$  es la distancia relativa entre la carga  $q_i$  y la carga  $q_j$ . A diferencia del potencial de Lennard-Jones, el potencial coulombiano es de largo alcance, pues decae lentamente con la distancia entre las partículas, a decir como  $1/r$ , es por ello que el alcance de este potencial es mucho mayor a la distancia de corte y no puede ser truncado, lo cual en la práctica es un problema. Sin embargo, existe un método eficiente para realizar el cálculo de las interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito, definido mediante condiciones periódicas de contorno, este método se conoce como suma de Ewald.

Así pues, si se supone un sistema periódico cuya celda unidad contenga  $N$  partículas, la energía potencial electrostática puede escribirse como:

$$V_{q_i q_j} = \frac{1}{2} \sum_n ' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{i,j} + \mathbf{n}|} \quad (3.48)$$

Donde por simplicidad se han escogido unidades gaussianas o CGS de modo que  $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$ . La suma sobre el vector  $\mathbf{n}$  se extiende a todas las imágenes periódicas, siendo  $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$  y  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  números enteros, de manera que  $|\mathbf{r}_{i,j} + \mathbf{n}|$  es la distancia relativa entre el átomo  $i$  en la celda origen y el átomo  $j$  de la celda con origen en  $\mathbf{n}$ . La prima en la suma indica que se omiten los términos  $i = j$  para  $\mathbf{n} = 0$ , de modo que cada partícula interactúa con todas sus imágenes, pero no consigo misma. Esta suma converge lentamente debido al largo alcance de las fuerzas electrostáticas, de hecho, es condicionalmente convergente, es decir, que el resultado de la suma depende del orden en el que se

sumen los términos. El método de la suma de Ewald consigue transformar esta suma, que converge lenta y condicionalmente, en dos sumas que convergen rápidamente más un término constante. En este método se considera que cada carga puntual  $q_i$  está rodeada por una distribución de carga de igual magnitud y signo opuesto que se extiende radialmente desde ella. Esta distribución de carga se toma, por conveniencia, como gaussiana.

$$\rho_i(r) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (3.49)$$

Donde  $\alpha$  es un parámetro arbitrario que determina la anchura de la distribución y  $r$  es la distancia a la partícula  $i$  en la que está centrada la distribución. Esta distribución extra de carga actúa como una nube iónica que rodea a la carga puntual y que apantalla la interacción entre cargas vecinas. Estas interacciones apantalladas son ahora de corto alcance, de modo que el valor total de las mismas puede calcularse sumando sobre todas las partículas en la celda central y sus respectivas imágenes en el espacio real. Naturalmente, esta distribución de carga apantallante ha de ser compensada por otra distribución de carga de la misma forma pero distinto signo que la anterior, de modo que la suma de estas dos distribuciones recupere la distribución original de cargas puntuales. El potencial de esta distribución compensadora se calcula en el espacio recíproco o de Fourier, en el que es también una función que converge rápidamente. Por otro lado, es necesario tener en cuenta que al introducir la distribución gaussiana hemos incluido términos de auto interacción, es decir, de la distribución compensadora con ella misma, de modo que hemos de restar este término del total. De este modo, la forma final de la energía electrostática, según el método de la suma de Ewald, viene dada por:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{n}|} + \quad (3.50)$$

$$\frac{1}{2\pi L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j (4\pi^2/k^2) e^{-k^2/4\alpha} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i,j}) - (\alpha/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (3.51)$$

Donde  $\text{erfc}(x)$  es la función de error complementaria, dada por:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.52)$$

Esta función tiende a cero conforme aumenta  $x$ .

El primer término  $V_1$  se debe al potencial del sistema de cargas puntuales apantallado, que se calcula en el espacio real. Si el valor de  $\alpha$  se elige suficientemente grande, este término converge rápidamente, de manera que el único término que contribuye a la suma en el espacio real es el correspondiente a  $\mathbf{n} = 0$ , reduciéndose así al habitual criterio de la mínima imagen. El segundo término  $V_2$  se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco, sumando sobre los vectores  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$ . La elección adecuada del parámetro  $\alpha$  permite utilizar un número moderado de vectores  $\mathbf{k}$  para modelar el espacio recíproco, manteniendo la suma en el espacio real truncada para  $\mathbf{n} = 0$ , consiguiendo así una buena y rápida convergencia de las dos sumas al mismo tiempo. En la práctica,  $\alpha$  se escoge habitualmente como  $5/L$ , empleando 100-300 vectores para la suma en el espacio recíproco. Además, la evaluación de la suma en el espacio real puede acelerarse truncándola a una cierta distancia de corte  $r_c \ll L/2$ , de manera análoga a como se define el potencial de Lennard-Jones truncado. El tercer término  $V_3$  es el término de auto interacción antes mencionado, el cual no depende de las coordenadas de las partículas del sistema, luego es una constante durante la simulación.

La determinación de las cargas  $q_i$  de los átomos que forman el sistema con el cual se va a trabajar es un aspecto de suma importancia a considerar cuando se realiza un estudio computacional utilizando simulaciones moleculares. En el caso de las moléculas que serán los adsorbatos del sistema, tanto los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  como las carga de cada átomo pueden ser tomados de campos de fuerza genéricos como los antes mencionados. Por otro lado, en el caso de los polímeros de coordinación porosos, las cargas utilizadas durante la simulación deben ser calculadas para cada material. Dado que las cargas atómicas surgen de la densidad electrónica de los sólidos, incluso pequeñas diferencias químicas entre los MOFs conducen a diferencias en las cargas. Existen diversos métodos para determinar el valor de las cargas a utilizar en un PCP durante una simulación molecular y su valor puede variar dependiendo del método utilizado. En los sistemas que el trabajo de este texto presenta, se utilizó el método conocido como “*Electrostatic potential derived charges (ESP)*”.

Para comprender este método primero tenemos que, para sistemas moleculares, el potencial electrostático en un punto  $\mathbf{r}$  que resulta de un conjunto de cargas puntuales,  $\{q_j\}$ , está dado por:

$$\phi_q(\mathbf{r}) = \sum_j^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (3.53)$$

Donde  $r_j$  representa la posición de cada una de las cargas puntuales.

Así pues, en primera instancia se calcula un potencial electrostático de referencia  $\phi_{MC}(\mathbf{r})$  alrededor de la molécula de interés utilizando algún método de mecánica cuántica. Una vez que se conoce el potencial para cada punto del espacio, se asigna un conjunto de cargas atómicas iniciales  $q_j$  a cada átomo. A continuación, se calcula el potencial en una malla de puntos colocados en una superficie alrededor de la molécula de interés. El conjunto de cargas puntuales  $\{q_j\}$  se ajusta luego mediante un método iterativo para minimizar las diferencias entre el potencial electrostático de referencia,  $\phi_{MC}(\mathbf{r})$  y el potencial electrostático debido a las cargas atómicas  $q_i$ , para los puntos de la malla que rodean los átomos en la molécula. Esto generalmente se realiza utilizando el método de mínimos cuadrados de manera que se minimiza la siguiente función[8]:

$$F(\{q_j\}) = \sum_{\text{malla}} (\phi_{MC}(\mathbf{r}_{\text{malla}}) - \phi_q(r_{\text{malla}}))^2 + \lambda \left( \sum_j q_j - q_{\text{tot}} \right) \quad (3.54)$$

El segundo término de esta ecuación es un multiplicador de Lagrange que asegura que la suma de cargas atómicas  $q_j$  sea igual a la carga total del sistema,  $q_{\text{tot}}$ . Los puntos de la malla utilizados para el procedimiento de ajuste se eligen de manera tal que queden fuera de los radios de van der Waals (VDW) (o similares) de los átomos de la molécula. El algoritmo para elegir los puntos de la cuadrícula varía entre los diferentes métodos y varias técnicas de ajuste de carga ESP se utilizan ampliamente, como los enfoques CHELPG y RESP[8].

El principal inconveniente de este método es que permite el cálculo de cargas para sistemas no periódicos. Para los cristales, estos métodos no se pueden aplicar, ya que el potencial electrostático en los sistemas periódicos no está determinado de forma única porque hay una variación constante en cada punto del espacio. Este problema se ha solucionado utilizando la denominada aproximación de cluster (ver Fig. 3.1). Este enfoque consiste en utilizar un cluster del cristal, es decir, se cortan trozos representativos del cristal esperando que las cargas ESP derivadas de esta aproximación sean las mismas que para el cristal. El inconveniente de esta aproximación es que cuando se corta el cristal

para crear el cluster, se romperán varios enlaces, dejando enlaces sueltos. En la práctica, esto se resuelve saturando estos enlaces sueltos con átomos de H o con grupos metilo (ver Fig. 3.1b y 3.1c). Evidentemente tanto los átomos de H como los grupos metilo introducidos para saturar los cluster obtenidos del cristal no son parte del mismo y pueden tener influencia en las cargas obtenidas. No obstante, las cargas derivadas del método ESP de esta forma han sido de las más utilizadas para obtener cargas atómicas con gran éxito en el modelado de MOFs[27].

Por último, uno de los problemas más críticos, cuando se realizan los experimentos de captura en polímeros de coordinación porosos, se encuentra relacionado con la pureza de los materiales. Como se mencionó en la sección referente a Polímeros de Coordinación Porosos, usualmente después de la síntesis de estos materiales, algunas moléculas de los disolventes usados durante la síntesis quedan ocluidos en los poros del PCP y un proceso de activación debe ser llevado a cabo para eliminarlos de los poros. La suposición de la pureza en los experimentos simulados puede llevar a discrepancias con los datos obtenidos experimentalmente, sobre todo cuando el proceso de activación no ha sido llevado a cabo de manera adecuada.



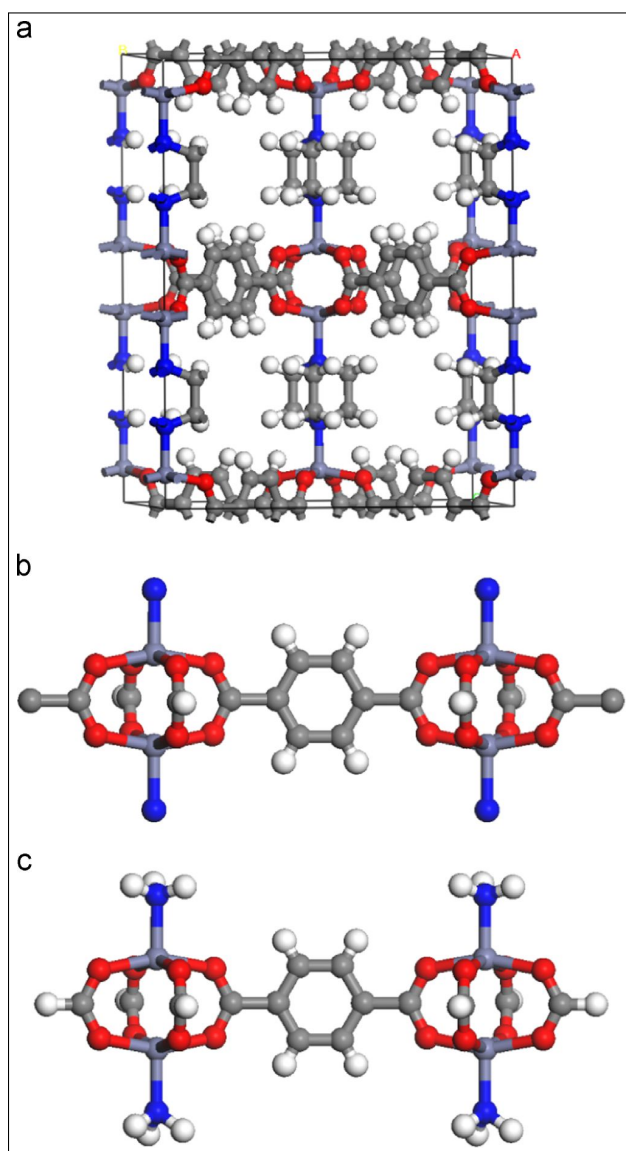


Figura 3.1: (a) Representación de los átomos de la celda unidad del DMOF-1 (Los átomos Zn, O, N, C están representados por los colores lila, rojo, azul, gris y blanco respectivamente). (b) Clusters creados directamente por cortes en la estructura del MOF (c) Clusters creados de los cortes hechos en (b), pero que han sido saturados con átomos de H para un cálculo adecuado de las cargas utilizando el método ESP[27].



---

## Capítulo 4

### Captura de H<sub>2</sub>S en el PCP MIL–53(Al)–TDC

El polímero de coordinación MIL-53(Al)-TDC (MIL=Materials Institute Lavoisier) demostró propiedades que lo hacen destacar en la adsorción de H<sub>2</sub>S, exhibiendo una captura sin precedentes junto con una excelente ciclabilidad a una baja temperatura de regeneración. Este capítulo explora el comportamiento de este polímero de coordinación poroso en el proceso de adsorción de H<sub>2</sub>S.

#### MIL-53(Al)-TDC

El MOF conocido como MIL-53(Al)-TDC [Al(OH)TDC], TDC = Tiofenodicarboxilato, es un polímero de coordinación que cristaliza en el grupo espacial *Pmna* formando una estructura 3D construida por cadenas infinitas de estructuras octaédricas de [AlO<sub>4</sub>trans-( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>] en las cuales, dos octaedros comparten en una esquina un grupo  $\mu$ -OH. A su vez, estas cadenas se encuentran interconectadas por medio de los ligantes 2,5-TDC conduciendo a canales cuadrados. En la estructura cada centro de aluminio Al(III) está octaédricamente coordinado a seis donadores de oxígeno, cuatro de estos provienen del ligante TDC y dos surgen de dos grupos  $\mu$ -OH diferentes. Este polímero de coordinación fue sintetizado por primera vez por el grupo del Dr. Stock[64] y muestra una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 8 × 8.2 Å, un área superficial 1150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0.48 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

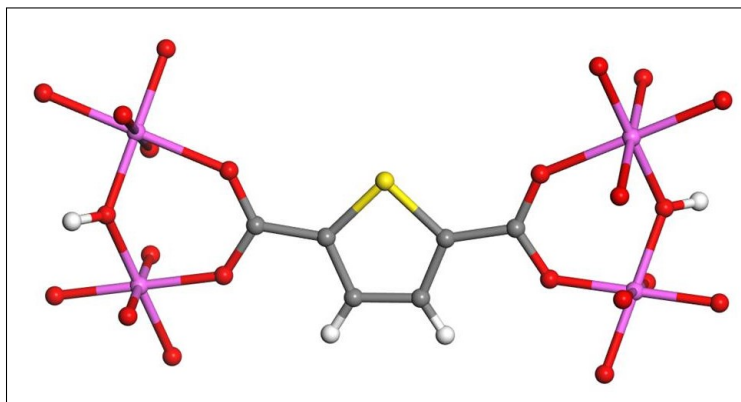


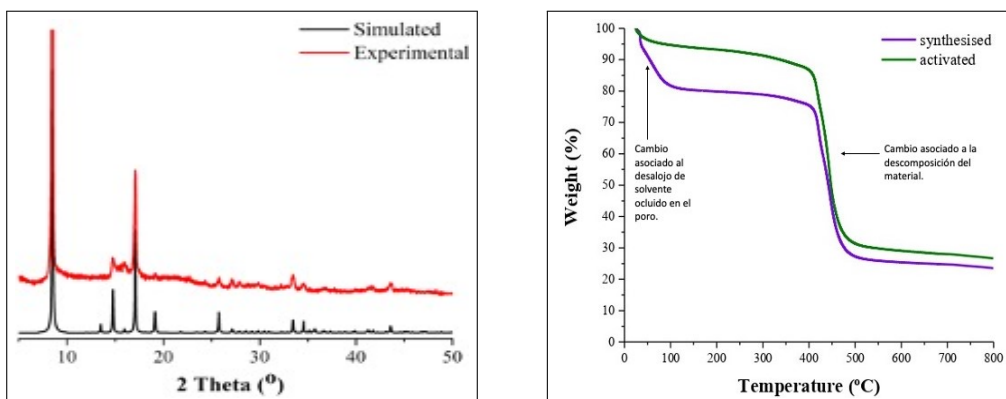
Figura 4.1: Vista del MIL-53(Al)-TDC donde se puede apreciar al aluminio coordinado con los ligantes TDC y los grupos  $\mu - OH$  (Al: rosa, O: rojo, S: amarillo, C: gris y H: blanco).

## Estudios Realizados

Se realizaron estudios experimentales y simulados del proceso de adsorción de  $H_2S$  en el material MIL-53(Al)-TDC. A continuación se muestran en primera instancia los estudios experimentales, los cuales fueron realizados por nuestro grupo de trabajo en colaboración con el grupo de la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre. Seguido de ello, se presentan los estudios hechos a partir de simulaciones moleculares para llegar a una mejor comprensión de los mecanismos de adsorción en el material y los cuales son el tema principal de este trabajo.

## Estudios Experimentales

El MOF fue sintetizado de acuerdo a lo reportado por grupo del Dr. Stock[64]. El material obtenido de la síntesis fue sometido a un estudio de difracción de rayos X de polvos recolectado en un difractómetro Rigaku Ultima IV con filtro de níquel,  $Cu K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ) (Fig. 4.2(a)). Aunado a esto se realizó un análisis termogravimétrico bajo un flujo de  $N_2$  con un intervalo de escaneo de  $2 \text{ }^\circ C/min$  en un intervalo que fue de la temperatura ambiente hasta los  $800 \text{ }^\circ C$  utilizando el TA Instruments Q500 HR analyser (Fig. 4.2(b)).



(a) Difractograma obtenido para el material sintetizado.

(b) Análisis termogravimétrico realizado en el material sintetizado.

Figura 4.2: Gráficas obtenidas de los estudios de difracción de rayos X de polvos y del análisis termogravimétrico realizados en el material MIL-53(Al)-TDC sintetizado.[3]

Como siguiente paso se realizó un intercambio de solventes con acetona en el material y se activó la muestra a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $3 \times 10^{-4}$  bar durante 4 horas. Con la muestra activada se realizó una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  para determinar el área superficial(Fig. 4.3).

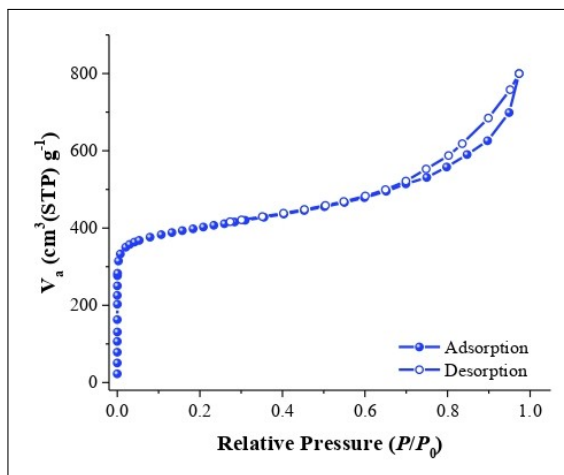


Figura 4.3: Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  para el material activado MIL-53(Al)-TDC[3].

---

A continuación, se realizaron los estudios para observar el comportamiento del polímero de coordinación en el proceso de adsorción de sulfuro de hidrógeno. Para ello, en primera instancia se realizó un experimento de adsorción de H<sub>2</sub>S para obtener una curva de rompimiento (El esquema utilizado en este experimento puede ser consultado en el Apéndice B), con este objetivo una muestra del material fue activada a una temperatura de 200 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> seco. Con la muestra activada, la temperatura se llevó a los 30 °C, luego la concentración de H<sub>2</sub>S era ajustada con un controlador de flujo másico alimentado con dos líneas, una que sólo contiene N<sub>2</sub> y otra con una combinación de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 15% vol. Al terminar este proceso la muestra era reactivada a una temperatura de 200 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> seco por dos horas.

Por otro lado, se realizaron pruebas de adsorción gravimétrica con el fin de confirmar los resultados obtenidos en la curva de rompimiento. En estos experimentos el H<sub>2</sub>S era generado *in situ* como se explica en el Apéndice B. Se utilizó una muestra de MIL-53(Al)-TDC activada aplicando vacío durante cuatro horas a una temperatura de 200 °C. La adsorción de H<sub>2</sub>S fue monitoreada gravimétricamente con una balanza digital en función del tiempo hasta alcanzar la saturación en el material. Después de los experimentos de adsorción de H<sub>2</sub>S se realizaron estudios de difracción de rayos X de polvos con el objetivo de confirmar que la estructura no hubiese sido afectada.

Para completar el análisis y explorar tanto la estabilidad como la capacidad de regeneración del material ante la captura de sulfuro de hidrógeno, se realizaron una serie de 5 ciclos de adsorción-desorción de H<sub>2</sub>S. Para ello, después del primer ciclo de adsorción en el material, la muestra fue reactivada a una temperatura de 200 °C por dos horas bajo un flujo de N<sub>2</sub>. Después de los 5 ciclos se realizaron estudios de difracción de rayos X de polvos y una isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para probar que tanto la estructura como el área superficial del material no habían sido afectadas por estos. Además se realizó un estudio TGA de alta resolución con el objetivo de explorar el costo energético que tiene la regeneración en el material.

Por último, se realizaron experimentos DRIFT *in situ* tanto con una muestra activada del material como con una muestra saturada con H<sub>2</sub>S para estudiar las interacciones que se presentan entre el MIL-53(Al)-TDC y las moléculas del gas.

## Estudios Computacionales

Las coordenadas para la estructura utilizada en los estudios computacionales fueron tomadas del trabajo realizado por Stock *et al.*[64]. Los átomos fueron etiquetados como se muestra en la Fig.4.4, estas etiquetas se usaran para identificar las interacciones a nivel molecular entre el MIL-53(Al)-TDC y las moléculas de H<sub>2</sub>S.

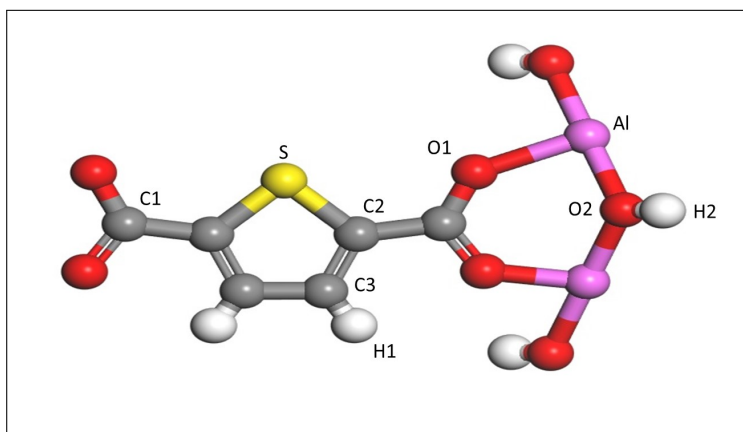


Figura 4.4: Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del MIL-53(Al)-TDC.(Al: rosa, O: rojo, S: amarillo, C: gris y H: blanco)

Los parámetros de Lennard-Jones utilizados para la parte orgánica e inorgánica del material fueron tomadas de DREIDING[46] y de UFF[53] respectivamente. Por otro lado, las cargas atómicas parciales para cada átomo del PCP MIL-53(Al)-TDC fueron extraídas utilizando cálculos periódicos de teoría del funcional de la densidad (DFT), para lo cual se usó el método ESP[27] implementado en Dmol<sup>3</sup> con el funcional PBE[49] y la base DNP[29]. Las cargas y los parámetros Lennard-Jones se muestran a continuación en la tabla 4.1.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
Al	0	4.0081	1.7800
S	137.8800	3.5948	0.0800
C1	47.8560	3.4729	0.5800
C2	47.8560	3.4729	-0.1100
C3	47.8560	3.4729	-0.1600
H1	7.6489	2.8464	0.1450
H2	0	2.5711	0.4200
O1	48.1580	3.0331	-0.5400
O2	30.1930	3.1181	-1.0300

Tabla 4.1: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del polímero de coordinación poroso MIL-53(Al)-TDC.

Las interacciones entre el polímero de coordinación y las moléculas de sulfuro de hidrógeno fueron descritas usando un potencial de Lennard-Jones como el descrito en el marco teórico, se utilizó una contribución de potencial coulombiano. Para el cálculo de los parámetros cruzados de L-J entre el material y las moléculas huésped se utilizaron las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. Se utilizó una distancia de corte de 12 Å para las contribuciones de Lennard-Jones, mientras que las interacciones electrostáticas de largo alcance se manejaron con la técnica de suma de Ewald. Por otro lado, se utilizó un enfoque desarrollado en diversos trabajos previos[12, 57, 58] por el grupo de trabajo del Dr. Guillaume Maurin de la Université de Montpellier, donde los átomos de H del grupo  $\mu$ -OH y los átomos de Al interactúan con las moléculas huésped únicamente a través de interacciones electrostáticas, esto se puede apreciar al revisar sus parámetros de L-J en la tabla 4.1.

En todas las simulaciones realizadas se utilizó una caja de simulación construida con dieciséis celdas unidad ( $2 \times 4 \times 2$ ), los átomos del PCP se mantuvieron fijos en sus posiciones durante las simulaciones. Todas las simulaciones se realizaron con el código de simulación CADSS (Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite) utilizando  $2 \times 10^7$  ciclos en cada simulación.



Las moléculas de H<sub>2</sub>S fueron representadas usando el modelo desarrollado por Kamath *et. al.*[34], consiste en un modelo rígido de tres sitios con carga centrada en las posiciones atómicas de cada átomo, donde sólo el átomo de azufre interactúa a través de parámetros L-J. Los enlaces S-H tienen una longitud de 1.340 Å y un ángulo de enlace H-S-H de 92.5°. Los parámetros de Lennard-Jones y las cargas atómicas parciales utilizados en este modelo se encuentran en la tabla 4.2.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
S_h2s	278.000	3.7100	-0.2520
H_h2s	0	0	0.1260

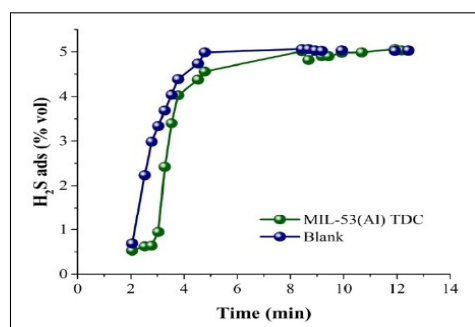
Tabla 4.2: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del H<sub>2</sub>S.

Se realizaron simulaciones moleculares en el colectivo canónico (NVT) para explorar los sitios de adsorción preferenciales junto a las distancias características de las interacciones a nivel molecular. Para estos trabajos se utilizaron diferentes cargas de moléculas en la caja de simulación, las cuales fueron consideradas de acuerdo a la información experimental previamente obtenida. De estas simulaciones se obtiene el análisis de las funciones de distribución radial entre diferentes pares de átomos del MIL-53(Al)-TDC y de las moléculas huésped, las cuales son calculadas para cientos de configuraciones Monte Carlo. Además, se calculó el calor isostérico de adsorción para cargas bajas de moléculas en la caja de simulación utilizando el método de inserción de Widom[66].

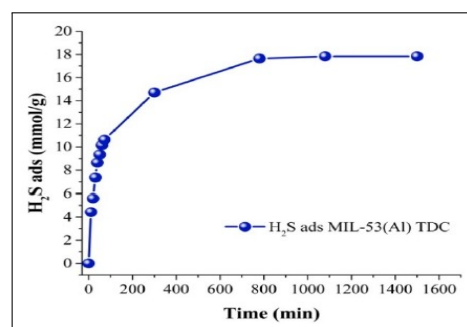
## Resultados y Análisis

Los estudios de difracción de Rayos X de polvos (Fig. 4.2(a)) muestran que la correlación entre el difractograma calculado y el obtenido experimentalmente es alta. Por otro lado, de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> el área superficial BET medida en el material activado fue de aproximadamente 1400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por último, el análisis termogravimétrico se encuentra en excelente concordancia con lo reportado en la literatura[64]. Es por ello que de estos estudios se puede confirmar que el material sintetizado corresponde al MOF MIL-53(Al)-TDC.

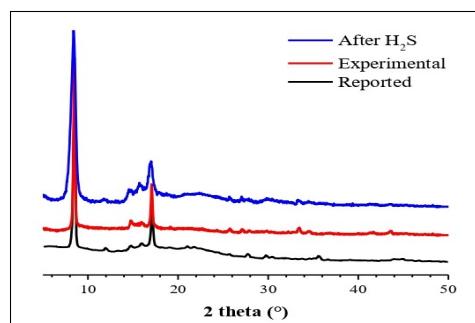
Ahora bien, la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  que el material muestra en la curva de rompimiento es de  $18.3 \text{ mmol g}^{-1}$  (Fig. 4.5(a)). Este resultado se vio confirmado en los experimentos cinéticos de adsorción gravimétrica (Fig. 4.5(b)), donde en una primera prueba se obtuvo una captura de sulfuro de hidrógeno en el material de  $18.1 \text{ mmol g}^{-1}$ , mientras que en un segundo experimento del mismo tipo, en el cual se reactivó la muestra saturada y se repitió el proceso de captura, se obtuvo en esta ocasión una captura de  $18.6 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  en el MIL-53(Al)-TDC. Como se puede apreciar en la Fig. 4.5 la estructura del polímero de coordinación no se vio afectada en el proceso de adsorción de sulfuro de hidrógeno.



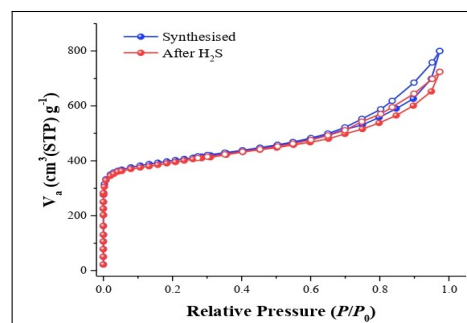
(a) Curvas de rompimiento para MIL-53(Al)-TDC y el blanco.



(b) Adsorción gravimétrica de  $\text{H}_2\text{S}$  para MIL-53(Al)-TDC.



(c) Patrón PXRD reportado para el MIL-53(Al)-TDC (negro), patrón del material sintetizado(rojo) y el patrón de MIL-53(Al)-TDC después de la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  (azul).

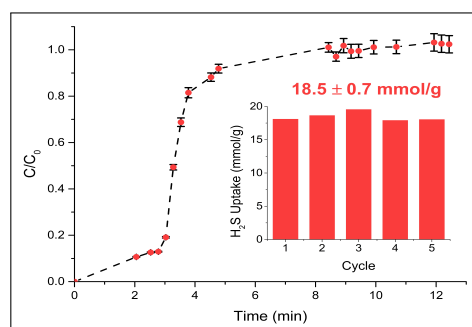


(d) Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  para el MIL-53(Al)-TDC. Material sintetizado (azul), después de la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  (rojo).

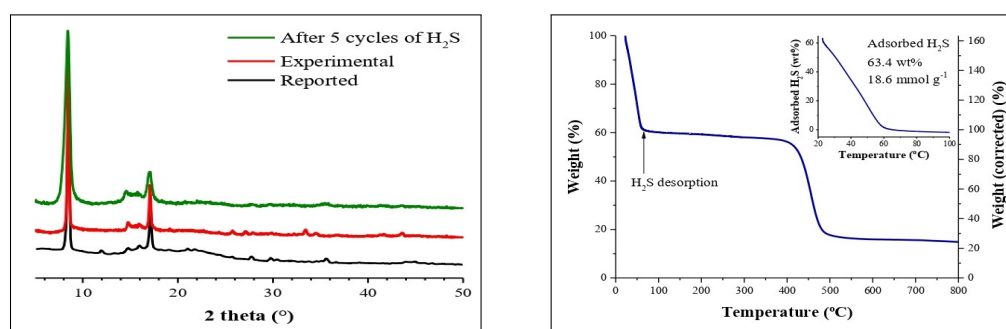
Figura 4.5: Gráficas obtenidas de los estudios referentes a la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el material MIL-53(Al)-TDC[3].

Por otro lado, en los ciclos de adsorción-desorción de sulfuro de hidrógeno llevados a cabo en el material, se puede apreciar que el MOF mantiene intacta su capacidad de adsorción, obteniendo un valor de 18.5 mmol g<sup>-1</sup> (Fig. 4.6(a)), lo cual sugiere que el H<sub>2</sub>S es totalmente desorbido cuando la muestra es reactivada. Como se puede apreciar en la Fig.4.6(b) la estructura del material no se ve afectada por los ciclos de adsorción-desorción, exhibiendo así una excelente regeneración y una gran estabilidad. Además, del estudio TGA de alta resolución hecho en una muestra saturada con sulfuro de hidrógeno se puede apreciar que el material exhibe una pérdida de peso desde la temperatura ambiente y hasta los 65 °C correspondiente a 18.6 mmol g<sup>-1</sup> (Fig.4.6(c)), confirmando no solamente la regeneración exhibida por el material, sino además el bajo costo de la misma, ya que sólo se necesita llegar a una temperatura de 65 °C para que el H<sub>2</sub>S sea completamente desorbido del mismo.

Aunado a los experimentos antes mencionados, los estudios *in situ* DRIFT (Fig.4.7) exhiben que la muestra activada tiene una banda de absorción típica en 3698 cm<sup>-1</sup> relacionada a un modo de vibración de tensión O-H de los grupos  $\mu$ -OH, además se pueden apreciar bandas de absorción características de los grupos carboxilatos entre los 1600-1300 cm<sup>-1</sup> y en los 3097 cm<sup>-1</sup> debido al modo de vibración de tensión de los C-H del tiofeno. Después de la adsorción de sulfuro de hidrógeno aparece una banda intensa en 3491 cm<sup>-1</sup>, lo cual sugiere la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno entre las moléculas de H<sub>2</sub>S confinadas dentro de los poros del MIL-53(Al)-TDC. Además, apareció una banda adicional débil en números de onda más bajos, a decir 2588 cm<sup>-1</sup>, que se asignó al modo de vibración  $\nu$ (S-H). Por otro lado, se identificó una banda característica del modo de vibración de tensión debida a los enlaces C-S en el anillo de tiofeno en un valor de aproximadamente 1113 cm<sup>-1</sup>. La banda en 3698 cm<sup>-1</sup>, atribuida al grupo  $\mu$ -OH, mostró una pequeña disminución de intensidad, precisamente las interacciones entre los grupos  $\mu$ -OH y las moléculas de H<sub>2</sub>S conducen a un cambio del máximo de la banda asociada al modo de vibración de tensión de O-H (aproximadamente 3700 cm<sup>-1</sup>) a un número de onda más bajo (3618 cm<sup>-1</sup>) así como el cambio de su ensanchamiento. Por último, al tomar la diferencia de espectros, el espectro sustraído mostró una pequeña banda negativa (desplazamiento al rojo de aproximadamente 80 cm<sup>-1</sup>) que corresponde sólo a una interacción relativamente débil entre las moléculas de H<sub>2</sub>S y los grupos  $\mu$ -OH. Esta observación puede surgir de la interacción de las moléculas adsorbidas con otros grupos funcionales



(a) Curva de rompimiento de la adsorción de H<sub>2</sub>S en el MIL-53(Al)-TDC a 30 °C y 1 bar. El recuadro muestra la adsorción comparativa para cada ciclo.



(b) Patrón PXRD reportado para el MIL-53(Al)-TDC (negro), patrón del material sintetizado(rojo) y el patrón de MIL-53(Al)-TDC después de los ciclos adsorción de H<sub>2</sub>S (verde).

(c) TGA de alta resolución de una muestra MIL-53(Al)-TDC saturada con H<sub>2</sub>S. El recuadro muestra la desorción de H<sub>2</sub>S a baja temperatura (La escala es cero cuando el H<sub>2</sub>S está completamente desorbido).

Figura 4.6: Gráficas obtenidas de los estudios referentes a los ciclos adsorción-desorción de H<sub>2</sub>S en el material MIL-53(Al)-TDC[3].

del material MOF. Finalmente, las bandas correspondientes al H<sub>2</sub>S adsorbido ( $3491\text{ cm}^{-1}$  y  $1113\text{ cm}^{-1}$ ), desaparecieron después del flujo de gas de N<sub>2</sub> seco (dentro de la cámara DRIFT) a temperatura ambiente. Esto indica que las moléculas de sulfuro de hidrógeno se adsorbieron débilmente dentro de los poros del MIL-53(Al)-TDC. De hecho, después del flujo de N<sub>2</sub> seco dentro de la cámara DRIFT, el espectro obtenido fue muy similar al del material original activado, lo que soporta la aseveración de una evacuación completa de H<sub>2</sub>S.

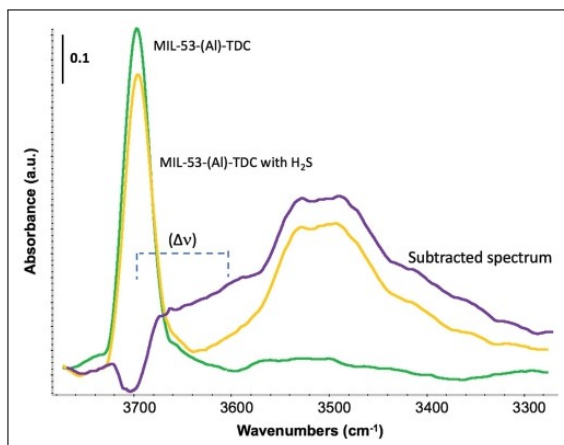


Figura 4.7: Espectro DRIFT realizado a 30 °C del MIL-53(Al)-TDC(verde), MIL-53(Al)-TDC después de la adsorción de H<sub>2</sub>S (amarillo) y espectro sustraído N<sub>2</sub> (morado).

Ahora bien, como se mencionó anteriormente, las simulaciones moleculares realizadas en el colectivo canónico se hicieron para diferentes cargas de moléculas de sulfuro de hidrógeno en la caja de simulación formada por la estructura utilizada durante las mismas. Las cantidades utilizadas fueron: 0.5 mmol g<sup>-1</sup>, 2.3 mmol g<sup>-1</sup>, 4.6 mmol g<sup>-1</sup>, 9.2 mmol g<sup>-1</sup> y 18.5 mmol g<sup>-1</sup>. De estas simulaciones se obtuvieron una serie de imágenes representativas para cada una de las cantidades de H<sub>2</sub>S estudiadas en el material. Estas imágenes se presentan en la Fig. 4.8.

En las imágenes se presenta información importante sobre el cómo se acomodan las moléculas dentro de los poros del PCP, sugiriendo cuales son los sitios preferenciales de interacción. Podemos apreciar que para todas las cargas de moléculas de H<sub>2</sub>S estudiadas en el material, las imágenes sugieren que las moléculas del gas interactúan preferentemente con el grupo  $\mu$ -OH y con el ligante a través de su átomo de carbono, se puede apreciar también cómo cambia la interacción entre las moléculas de H<sub>2</sub>S conforme aumenta el número de las mismas en los poros. Respecto a este punto, las imágenes nos indican que para cargas altas de sulfuro de hidrógeno, las moléculas tienden a organizarse a lo largo del canal de manera tal que forman dímeros. Aunado a esto, en las imágenes se puede apreciar cómo la interacción entre el átomo de azufre del sulfuro de hidrógeno (S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) y el átomo de hidrógeno del grupo  $\mu$ -OH (H <sub>$\mu$ -OH</sub>) se puede dar en un intervalo de distancias que van de 2.25 a 2.87 Å, se propone también que los átomos de hidrógeno del H<sub>2</sub>S (H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) interaccionan con el ligante a través de su átomo de carbono (C<sub>org</sub>) en un intervalo de

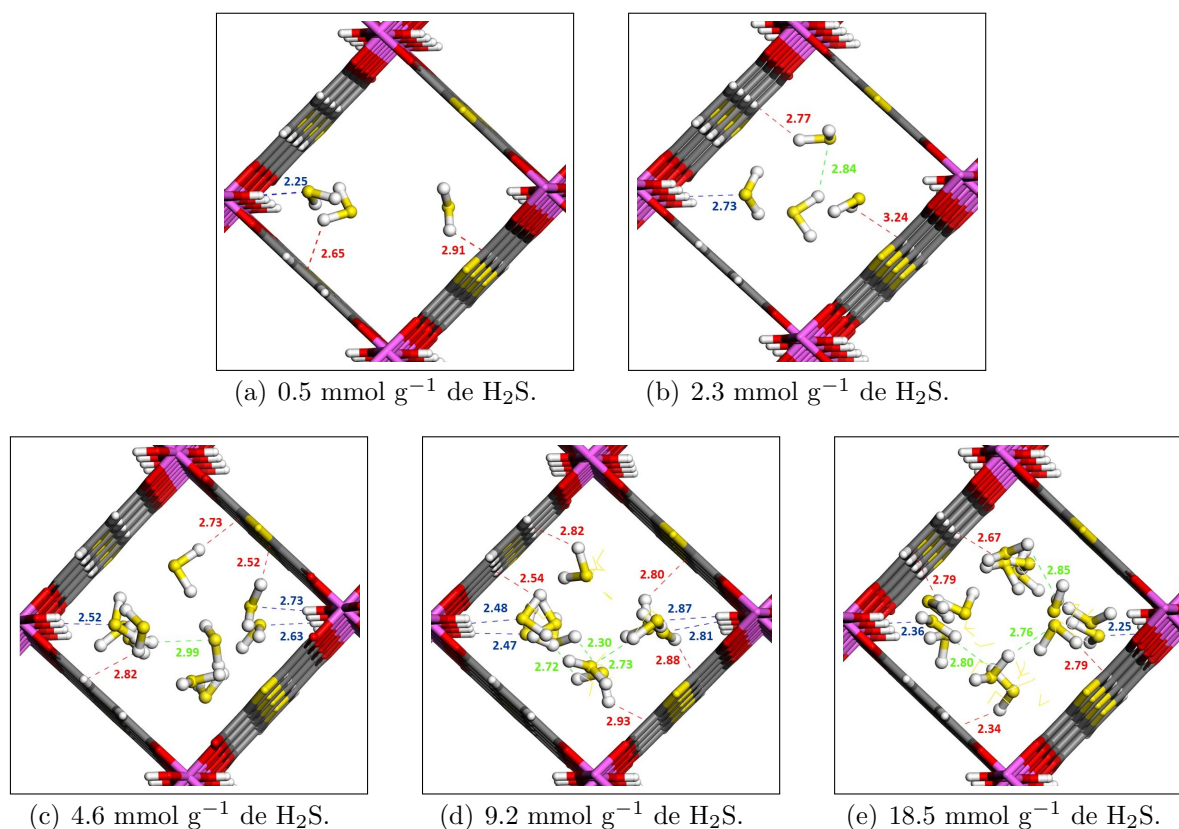


Figura 4.8: Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de H<sub>2</sub>S en el material MIL-53(Al)-TDC. Las distancias se reportan en Å. (Al, rosa; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco). (Interacciones (líneas punteadas): S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>μ-OH</sub> (azul), H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-C<sub>org</sub> (rojo), S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> (verde))[3].

distancias que va de los 2.34 a los 3.24 Å, por último, se plantea que los átomos S (S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) y H (H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) del sulfuro de hidrógeno interactúan en el intervalo de 2.30 a 2.99 Å. Cabe destacar que las distancias que se presentan en las imágenes para los pares C<sub>org</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> y S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> fueron escogidas de manera tal que sólo se muestran las distancias más pequeñas que pudieron ser localizadas en las imágenes.

Para completar el análisis hecho con las imágenes obtenidas de las simulaciones moleculares, se obtuvieron las funciones de distribución radial para los pares de interacción antes mencionados. Los cálculos realizados sugieren que para las diferentes cargas de H<sub>2</sub>S en el material, los átomos de azufre de las moléculas de sulfuro de hidrógeno (S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) interactúan con los grupos μ-OH a través de su átomo de hidrógeno (H<sub>μ-OH</sub>) con una distancia

característica media de 2.68 Å excepto para el material saturado donde esta distancia se reduce a un valor alrededor de 2.45 Å como se puede apreciar en la Fig. 4.9(a), esta imagen muestra la gráfica obtenida para la función de distribución radial del par de interacción S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>μ</sub>-OH para las diferentes cargas de gas en el material. Este escenario sugiere una interacción de puente de hidrógeno relativamente débil, lo cual ya ha sido reportado en otros trabajos con MOFs[58, 70] que también contienen grupos hidroxilo y lo cual es consistente con lo encontrado en los estudios de IR. Los cálculos también indican que el H<sub>2</sub>S interactúa a través de su átomo de hidrógeno (H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) con el ligante de tiofeno a través de sus átomos de carbono (C<sub>org</sub>) con distancias de separación que se encuentran principalmente por encima de los 3 Å como se puede apreciar Fig. 4.9(b) donde se presentan las gráficas para las funciones de distribución radial para el par H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-C<sub>org</sub> en las diferentes cargas. Finalmente, de las funciones de distribución radial obtenidas para la interacción entre las moléculas de sulfuro de hidrógeno a través de sus átomos de H y S, se plantea que los puentes de hidrógeno entre las moléculas de H<sub>2</sub>S son similares a los observados en estudios anteriores[58, 70], exhibiendo distancias de interacción medias por arriba de los 3 Å principalmente (Fig. 4.9(c)).

Por último, de las simulaciones moleculares para cargas bajas en el material se realizó el cálculo para el calor isostérico de adsorción, obteniendo un valor de 23.2 kJ mol<sup>-1</sup>. Este valor corresponde a una fuerza de interacción moderada entre las moléculas del gas y el PCP, este comportamiento energético se encuentra en concordancia con las observaciones encontradas en los estudios IR y la capacidad de regeneración del material después de la captura de H<sub>2</sub>S.

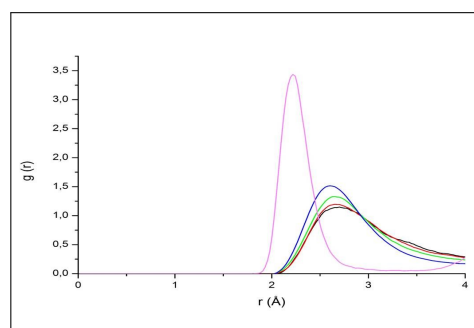
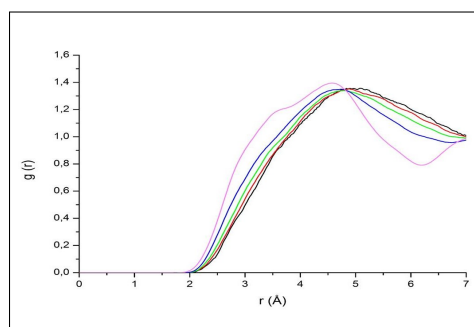
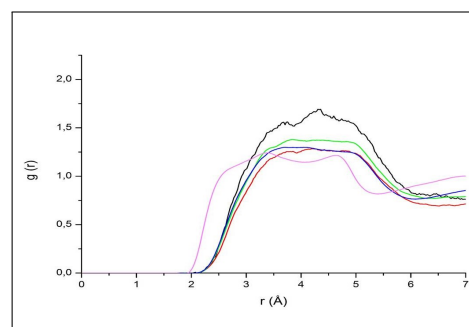
(a)  $H_{\mu}-OH-S_{H_2S}$ .(b)  $C_{org}-H_{H_2S}$ .(c)  $S_{H_2S}-H_{H_2S}$ .

Figura 4.9: Funciones de distribución radial para los pares de interacción  $C_{org}-H_{H_2S}$ ,  $S_{H_2S}-H_{H_2S}$  y  $H_{\mu}-OH-S_{H_2S}$  calculadas para diferentes cargas de  $H_2S$  en el material MIL-53(Al)-TDC. (0.5 mmol g<sup>-1</sup>, negro; 2.3 mmol g<sup>-1</sup>, rojo; 4.6 mmol g<sup>-1</sup>, verde; 9.2 mmol g<sup>-1</sup>, azul y 18.5 mmol g<sup>-1</sup>, rosa).



## 4.1. Conclusiones

El polímero de coordinación poroso MIL-53(Al)-TDC muestra la captura más alta de H<sub>2</sub>S a una temperatura de 30 °C reportada hasta este momento para un material microporoso con un valor de 18.6 mmol g<sup>-1</sup>. Además, el material exhibe una excelente regeneración desorbiendo por completo el sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 65 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> seco. Aunado a esto, el material no exhibe una disminución en la captura de H<sub>2</sub>S al ser sometido a una serie de 5 ciclos de adsorción-desorción. Por otro lado, se calculó a través de las simulaciones moleculares el calor isostérico de adsorción obteniendo un valor de 23.2 kJ mol<sup>-1</sup> el cual corresponde a una fuerza de interacción moderada entre las moléculas del gas y el PCP, lo cual explica la capacidad de regeneración del material después de la captura de H<sub>2</sub>S.

Las simulaciones moleculares encontraron una buena correlación con los estudios DRIFT, sugiriendo que en el proceso de adsorción de sulfuro de hidrógeno en el material los mecanismos de interacción más importantes son, la interacción entre las moléculas del gas a través de su átomo de S y el átomo de H del grupo  $\mu$ -OH, además de la interacción del átomo H del H<sub>2</sub>S y el átomo de carbono del ligante. Proponiendo así que estos son los sitios preferenciales de adsorción en el material, mostrando distancias de interacción en el intervalo de 2.68 Å a 2.45 Å para el primero de ellos y por encima de 3 Å para el segundo.

Así pues, las simulaciones moleculares realizadas para el estudio del proceso de adsorción de H<sub>2</sub>S en el MOF MIL-53(Al)-TDC permitieron elaborar un análisis del proceso de adsorción del sulfuro de hidrógeno en el material a nivel molecular, pues a partir de ellas se pueden sugerir cuáles son las interacciones más importantes en el proceso junto con una descripción de las mismas.



---

## Capítulo 5

### Captura de SO<sub>2</sub> en el PCP CAU–10 :

### Una optimización de los parámetros.

El polímero de coordinación poroso basado en iones de Al(III) conocido como CAU-10 (CAU= Christian-Albrechts-University) ha mostrado propiedades interesantes en la adsorción de CO<sub>2</sub> y una gran estabilidad frente a la presencia de agua. En este capítulo se explora el comportamiento de este polímero de coordinación poroso en el proceso de adsorción de SO<sub>2</sub>.

#### CAU-10

El CAU-10 [Al(OH)(1,3–BDC)], BDC = Ácidobencenodicarboxílico, es un polímero de coordinación que cristaliza en el grupo espacial  $I4_1$  formando una estructura 3D abierta construida por una cadena infinita de estructuras octaédricas de [AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] conectadas a través de grupos  $\text{cis-}\mu\text{-OH}$ . Estas cadenas combinadas con los ligantes 1,3-BDC girados 90° conducen a canales cuadrados con grupos  $\mu\text{-OH}$  apuntando al centro del poro en cuatro posiciones diferentes. Cada centro de aluminio Al(III) está octaédricamente coordinado a seis donadores de oxígeno, cuatro de estos provienen del ligante BDC y dos surgen de dos grupos  $\mu\text{-OH}$  diferentes. Este material fue sintetizado por primera vez por el grupo del Dr. Stock[54] y muestra una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 7 Å, un área superficial 635 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0.25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

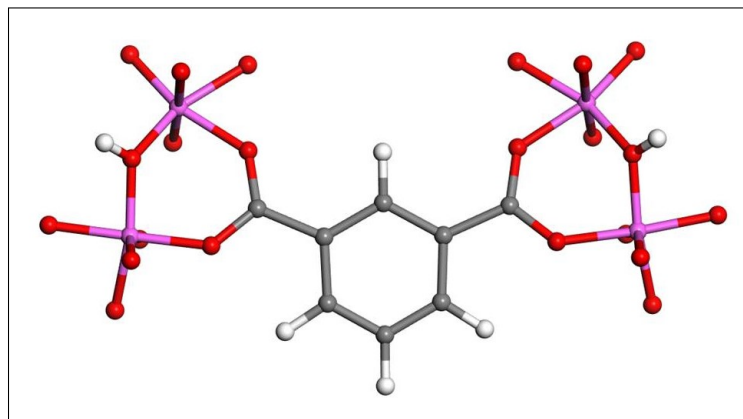


Figura 5.1: Vista del CAU-10 donde se puede apreciar al aluminio coordinado con los ligantes BDC y los grupos funcionales  $\mu$ -OH (Al: rosa, O: rojo, C: gris y H: blanco).

## Estudios Realizados

Se realizaron estudios experimentales y simulados del proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el material CAU-10. En primera instancia se mostrarán los estudios experimentales, los cuales fueron realizados por nuestro grupo de trabajo, a continuación se presentan los estudios realizados utilizando simulaciones moleculares para llegar a una mejor comprensión de los mecanismos de adsorción en el material y los cuales son el tema principal de este trabajo.

## Estudios Experimentales

El MOF fue sintetizado de acuerdo a lo reportado por grupo del Dr. Stock. El material obtenido de la síntesis fue sometido a un estudio de difracción de rayos X de polvos recolectado en un difractómetro Bruker AXD D8 Advance, operado a 160 W (40 kV, 40 mA)  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (Fig. 5.2) mediante el cual se confirmó la pureza del material.

A continuación, se realizó un intercambio de solventes con acetona en el material y se activó la muestra a 423 K y  $1 \times 10^{-3}$  bar durante 70 minutos. Con la muestra activada se realizó una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para determinar tanto el área superficial como el volumen de poro de la muestra (Fig 5.3).

Como siguiente paso, se realizaron los estudios referentes al comportamiento del polímero de coordinación en el proceso de adsorción de dióxido de azufre. Para ello, en una muestra del material activada a una temperatura de 423 K y una presión de  $1 \times 10^{-6}$  bar

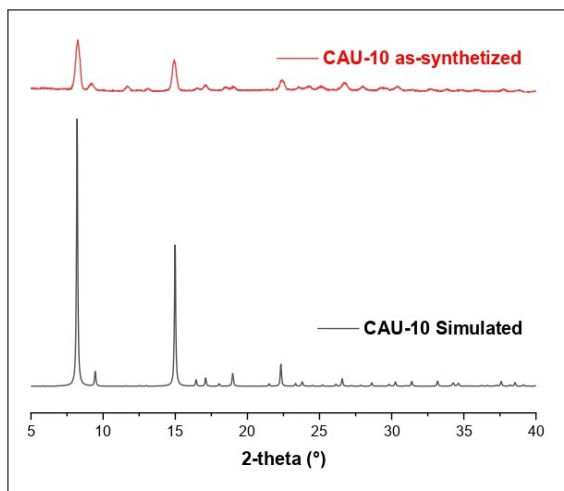


Figura 5.2: Difractogramas obtenidos del estudio de difracción de rayos X de polvos para el material CAU-10 sintetizado (Rojo: experimental; negro:simulado)[72].

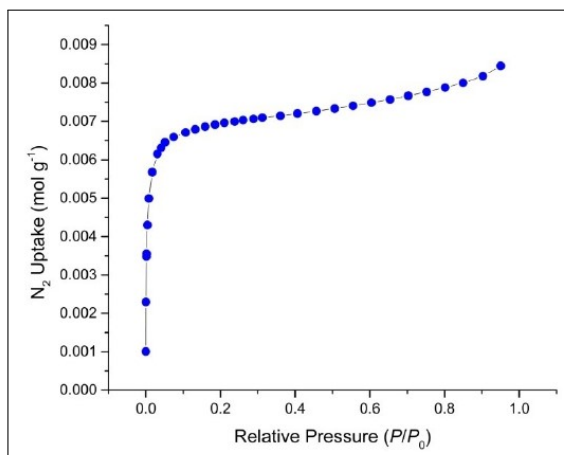


Figura 5.3: Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para el material activado CAU-10[72].

se realizó una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  a 298 K en el intervalo de presión de 0 a 1 bar. Después, mediante estudios de difracción de rayos X de polvos y una isoterma de adsorción  $\text{N}_2$  a 77 K se estudió la estabilidad del material frente a la captura de  $\text{SO}_2$  realizada.

Para terminar se realizó una serie de 50 ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  en el CAU-10, esto con el propósito de probar la capacidad de regeneración del mismo ante la captura de dióxido de azufre, para ello, después del primer ciclo de adsorción-desorción en el material, la muestra fue reactivada solamente aplicando vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  bar) por 30 minutos a 298 K. Después de los 50 ciclos de adsorción-desorción se volvieron a realizar estudios de difracción de rayos X de polvos y nuevamente una isoterma de adsorción  $\text{N}_2$  a 77 K para probar que tanto la estructura como el área superficial del material no hayan sido afectadas por estos ciclos.

## Estudios Computacionales

Las coordenadas para la estructura utilizada en los estudios computacionales fueron tomadas del trabajo realizado por Fröhlich *et al.*[18]. Los átomos fueron etiquetados como se muestra en la Fig. 5.4, estas etiquetas se usaran para identificar las interacciones a nivel molecular entre el CAU-10 y las moléculas de  $\text{SO}_2$ .

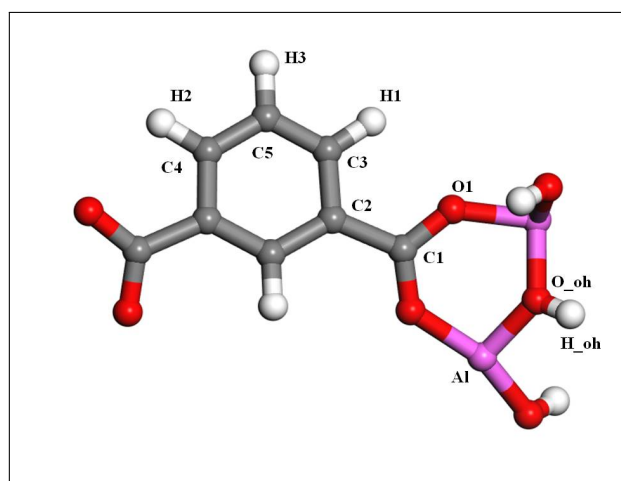


Figura 5.4: Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del CAU-10(Al: rosa, O: rojo, C: gris y H: blanco).

Los parámetros de Lennard-Jones utilizados para la parte orgánica e inorgánica del material fueron tomadas de DREIDING[46] y de UFF[53] respectivamente en una primera instancia. Por otro lado, las cargas atómicas parciales para cada átomo del MOF CAU-10 fueron extraídos utilizando cálculos periódicos de teoría del funcional de la densidad

(DFT) para lo cual se usó el método ESP[27] implementado en Dmol<sup>3</sup> con el funcional PBE[49] y la base DNP[29]. Las cargas y los parámetros L-J se muestran a continuación en la tabla 5.1.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
Al	0	4.0081	1.3500
C1	47.8560	3.4729	0.4020
C2	47.8560	3.4729	0.1380
C3	47.8560	3.4729	-0.3590
C4	47.8560	3.4729	-0.1640
C5	47.8560	3.4729	-0.1540
H1	7.6489	2.8464	0.1980
H2	7.6489	2.8464	0.1450
H3	7.6489	2.8464	0.1430
H_oh	0	2.5711	0.4750
O1	48.1580	3.0331	-0.4150
O_oh	30.1930	3.1181	-0.9640

Tabla 5.1: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del PCP CAU-10.

Las interacciones entre el polímero de coordinación CAU-10 y las moléculas de dióxido de azufre fueron descritas usando un potencial de Lennard-Jones como el descrito en el marco teórico, además se utilizó una contribución de potencial coulombiano. Para el cálculo de los parámetros cruzados de L-J entre el material y las moléculas huésped se utilizaron las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. Además, se utilizó una distancia de corte de 12 Å para las contribuciones de Lennard-Jones, mientras que las interacciones electrostáticas de largo alcance se manejaron con la técnica de suma de Ewald. Por otro lado, se utilizó un enfoque desarrollado por el grupo de trabajo del Doctor Guillaume Maurin de la Université de Montpellier en diversos trabajos previos[12, 57, 58], donde los átomos de H del grupo  $\mu$ -OH y los átomos de Al interactúan con las moléculas huésped únicamente a través de interacciones electrostáticas, esto se puede apreciar al revisar sus parámetros de L-J en la tabla 5.1.

En todas las simulaciones realizadas se utilizó una caja de simulación construida con doce celdas unidad ( $2 \times 2 \times 3$ ), durante las simulaciones los átomos del PCP se mantuvieron fijos en sus posiciones. Todas las simulaciones se realizaron con el código de simulación CADSS (Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite) utilizando  $2 \times 10^7$  ciclos en cada simulación.

Las moléculas de  $\text{SO}_2$  fueron representadas usando el modelo desarrollado por Ketko *et al.*[36], este es un modelo rígido que consiste en tres sitios de Lennard-Jones con carga centrados en las posiciones atómicas de cada átomo, los enlaces S-O tienen una longitud de 1.432 Å y un ángulo de enlace O-S-O de  $119.30^\circ$ . Los parámetros de Lennard-Jones y las cargas atómicas parciales utilizados en este modelo se encuentran en la tabla 5.2.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
S_so2	73.800	3.3900	0.5900
O_so2	79.000	3.0500	-0.2950

Tabla 5.2: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del  $\text{SO}_2$ .

Se realizaron simulaciones tipo Monte Carlo en el colectivo gran canónico ( $\mu\text{VT}$ ) a una temperatura de 298 K para describir el comportamiento de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el material, los cálculos fueron realizados en el intervalo de presión de 0 a 1 bar. De manera complementaria, se realizaron simulaciones en el colectivo canónico (NVT) para explorar los sitios de adsorción preferenciales. Para estos trabajos se utilizaron diferentes cargas de moléculas en la caja de simulación. De estas simulaciones se obtiene el análisis de las funciones de distribución radial entre diferentes pares de átomos del CAU-10 y los átomos de las moléculas huésped, las cuales son calculadas para cientos de configuraciones Monte Carlo. Además, se calculó el calor isostérico de adsorción para cargas bajas de moléculas en la caja de simulación utilizando el método de inserción de Widom[66].

## Resultados y Análisis

En los estudios de difracción de Rayos X de polvos (Fig.5.2) se puede ver que existe una gran correlación entre el difractograma calculado y el obtenido experimentalmente. Por otro lado, de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  el área superficial BET medida en el material activado fue de aproximadamente  $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , obteniendo además un volumen



de poro de  $0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , estos resultados se encuentran en excelente concordancia con lo reportado en la literatura[54]. Es por ello, que tanto los estudios de difracción de rayos X de polvos como los valores obtenidos tanto para el área superficial BET y el volumen de poro confirman que el material sintetizado corresponde al polímero de coordinación CAU-10.

Ahora bien, el PCP CAU-10 exhibe una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  a una temperatura de 298 K en el intervalo de presión de 0 a 1 bar de tipo I. La captura en el polímero de coordinación poroso en el intervalo de 0 a 0.1 bar crece rápidamente hasta los  $3.9 \text{ mmol g}^{-1}$ , donde a partir de 0.1 bar y hasta el alcanzar el valor de 0.3 bar la captura exhibe un incremento mucho más lento de dióxido de azufre hasta llegar a una cantidad de aproximadamente  $4.3 \text{ mmol g}^{-1}$ , por último, de 0.3 bar hasta el valor de presión final de 1 bar se alcanza una captura máxima de  $4.47 \text{ mmol g}^{-1}$ . Este proceso se puede apreciar en la Fig. 5.5.

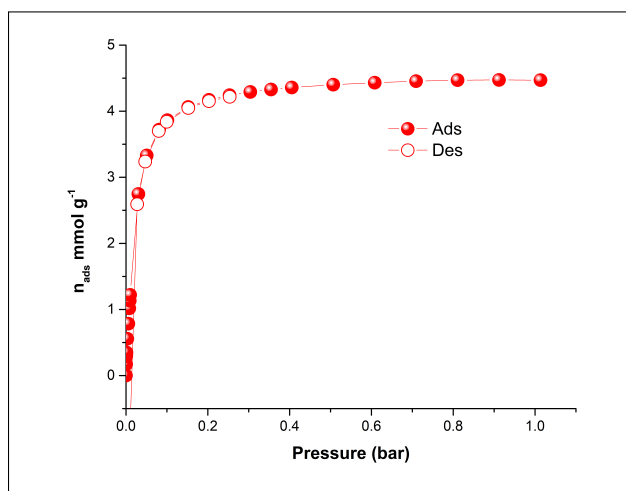


Figura 5.5: Isoterma de adsorción-desorción experimental para la captura de  $\text{SO}_2$  en el PCP CAU-10 a una temperatura de 298 K[72].

Después de obtener la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  en el polímero de coordinación, se estudió la estabilidad y regeneración del material frente a la captura de dióxido de azufre, para ello como se mencionó anteriormente, se realizaron cincuenta ciclos de captura a 298 K en el intervalo de 0 a 1 bar. Para ello, después de un primer ciclo de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  en una muestra previamente activada, se realizaba una reactivación en el mismo aplicando un vacío de  $1.7 \times 10^{-6}$  bar a 298 K por treinta minutos.

Los resultados muestran que durante los ciclos el material mantuvo una capacidad de  $4.48 \text{ mmol g}^{-1}$  (Fig. 5.6).

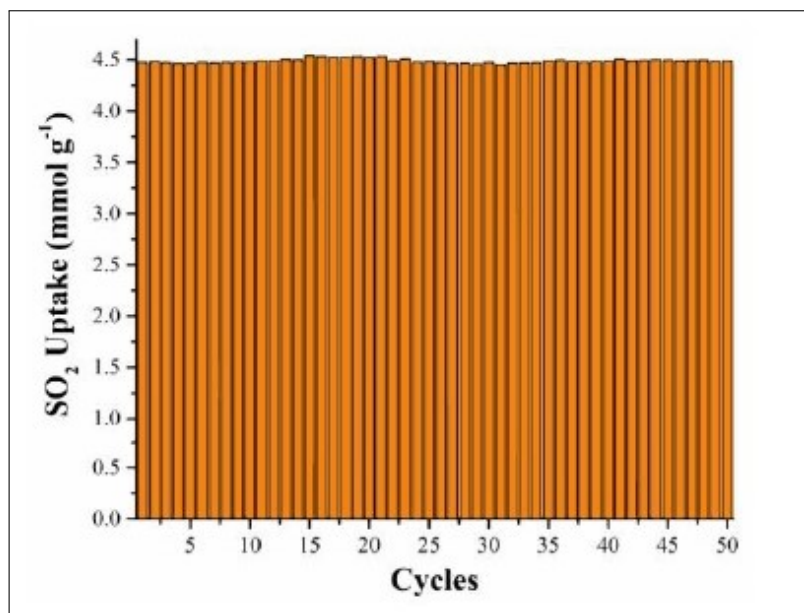
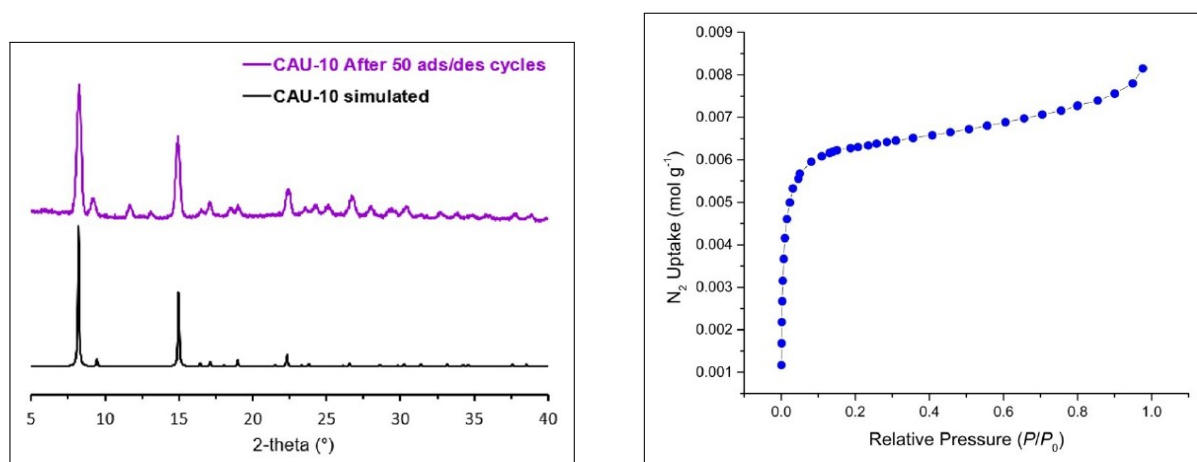


Figura 5.6: Ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  en el PCP CAU-10 a una temperatura de 298 K [72].

Al concluir los ciclos de adsorción-desorción, se realizaron estudios de difracción de rayos X de polvos (Fig. 6.6(a)) y de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (Fig. 6.6(b)) para corroborar que la estructura y la porosidad en el material permanecen estables. Estos estudios muestran en primera instancia que el difractograma obtenido después de los ciclos coincide con el del material activado, lo cual es evidencia de la retención de la estructura cristalina por parte del material después de la captura de dióxido de azufre. Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se obtuvo un valor de área BET  $632 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este par de resultados nos permiten afirmar que la muestra permanece estable después de la captura de dióxido de azufre.



(a) Difractogramas recolectados para el CAU-10 después de cincuenta ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$

(b) Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para el polímero de coordinación CAU-10 a 77 K después de cincuenta ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$

Figura 5.7: Gráficas obtenidas de los estudios realizados en el material CAU-10 después de cincuenta ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$ [72].

Si bien, el CAU-10 no exhibe una captura demasiado grande en comparación con otros MOFs reportados hasta el momento[73], este polímero de coordinación poroso exhibe una estabilidad notable y una regeneración con un costo energético bastante bajo, lo cual lo convierte en un fuerte candidato para su aplicación en la captura de  $\text{SO}_2$ .

Ahora bien, al realizar las simulaciones en el colectivo gran canónico para obtener la isoterma de adsorción de  $\text{SO}_2$  a 298 K y hacer una comparación con la obtenida experimentalmente se obtuvo la gráfica que se expone en la Fig. 5.8.

Como se puede apreciar en la imagen, los resultados obtenidos en las simulaciones moleculares muestran una gran concordancia para valores de captura a presiones menores a 0.1 bar, pero para presiones más altas los resultados son sistemáticamente más elevados que los experimentales, llegando a un valor de  $5.15 \text{ mmol g}^{-1}$  en 1 bar de presión, teniendo así un error del 15%.

Esta sobre estimación por parte de las simulaciones moleculares en la captura de dióxido de azufre para el CAU-10 puede tener su explicación en el hecho de que como se mencionó en el marco teórico los resultados que puedan obtenerse de una simulación molecular dependen en gran medida de los campos de fuerza de los cuales se obtienen los

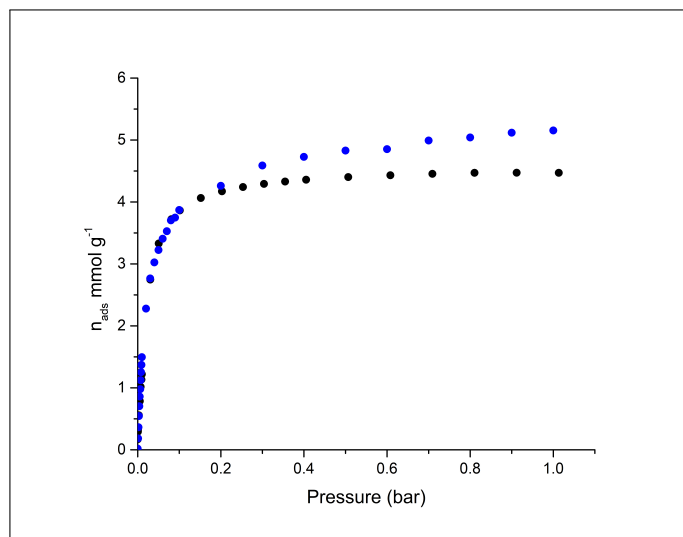


Figura 5.8: Comparación entre la isoterma de adsorción de SO<sub>2</sub> a 298 K obtenida experimentalmente y la obtenida haciendo uso de simulaciones moleculares Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura con los parámetros obtenidos directamente de los campos de fuerza UFF y DREIDING (Círculos negros: experimental; círculos azules: simulada).

parámetros utilizados durante la simulación. Muchos de estos campos de fuerza han sido parametrizados para moléculas pequeñas en la fase líquida[2, 33] y luego estos mismos parámetros se transfieren para simular moléculas más grandes con varios componentes químicos, fases físicas y estados termodinámicos. Evaluaciones recientes de estos campos de fuerza muestran que no logran reproducir propiedades como la constante dieléctrica de componentes puros o la solubilidad de moléculas polares en soluciones acuosas, importantes propiedades relacionadas con interacciones electrostáticas. Algunos grupos de investigación como el del Dr. Alejandro en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa han desarrollado procedimientos sistemáticos para campos de fuerza no polarizables con el objetivo de mejorar los parámetros inter-moleculares de sistemas con diferentes grados de polaridad[16, 48, 50, 56]. Si bien este tema ha tenido un desarrollo que presenta avances importantes en las simulaciones con líquidos, los trabajos publicados para evaluar campos de fuerza utilizados para simular materiales como los polímeros de coordinación porosos han tenido menos atención.

En trabajos recientes[48, 50, 56] se ha encontrado que la falla de un campo de fuerza para reproducir la solubilidad de un soluto en soluciones acuosas se debe a un desequilibrio entre las interacciones de Van der Waals y las electrostáticas. Así pues, el fallo de los parámetros utilizados en principio para reproducir la adsorción de SO<sub>2</sub> en CAU-10 a altas presiones también puede estar relacionado con este desequilibrio. Es por ello que para lograr una mejor correlación entre los datos obtenidos experimentalmente y los datos de las simulaciones moleculares se procedió a la realización de un escalamiento lineal de todos los parámetros L-J en los átomos del CAU-10, haciendo esto de manera sistemática basados en una metodología desarrollada por el grupo de investigación del Dr. Alejandro[56]. Después de diversas pruebas, se pudo determinar que un valor de 1.1 veces el valor original de  $\sigma$  y de 1.07 veces para  $\epsilon$  reproducen de manera excelente los resultados obtenidos experimentalmente. Los parámetros utilizados con este nuevo escalamiento pueden ser consultados en la tabla 5.3, mientras que la gráfica obtenida para la isoterma de SO<sub>2</sub> calculada con estos nuevos parámetros y su comparación con la isoterma experimental se muestran en la Fig. 5.9.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)
Al	0	4.4089
C1	51.2060	3.8202
C2	51.2060	3.8202
C3	51.2060	3.8202
C4	51.2060	3.8202
C5	51.2060	3.8202
H1	8.1843	3.1310
H2	8.1843	3.1310
H3	8.1843	3,1310
H_oh	0	2.8582
O1	51.5290	3.3364
O_oh	32.3060	3.4299

Tabla 5.3: Parámetros de L-J para los átomos del CAU-10 con un valor de 1.1 veces el valor original de  $\sigma$  y de 1.07 veces para  $\epsilon$ .

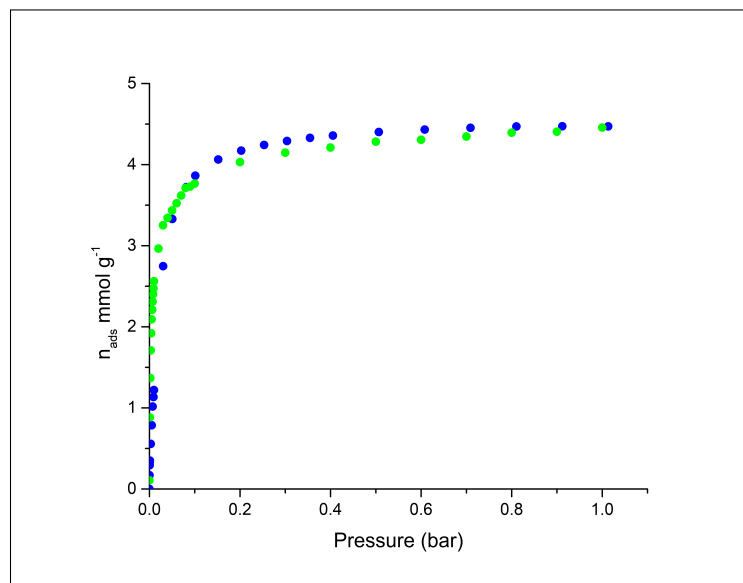
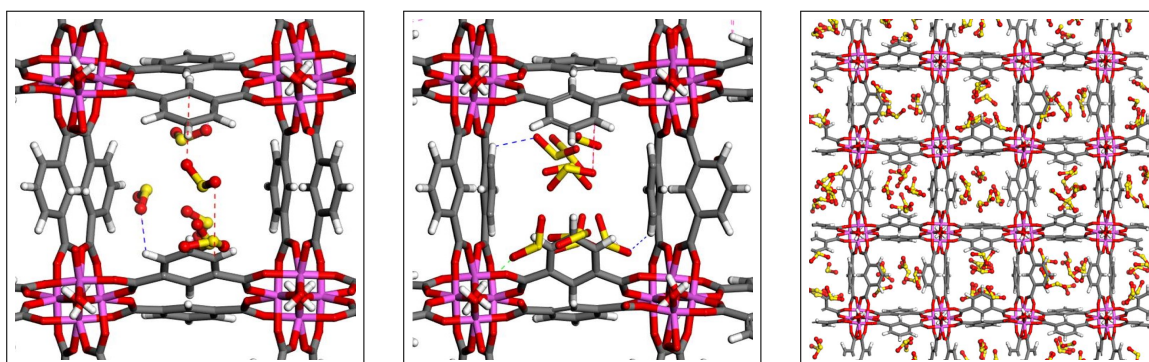


Figura 5.9: Comparación entre la isoterma de adsorción de  $\text{SO}_2$  a 298 K obtenida experimentalmente y la obtenida haciendo uso de simulaciones moleculares Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura con los parámetros modificados con un valor de 1.1 veces el valor original de  $\sigma$  y de 1.07 veces para  $\epsilon$ . (Círculos azules: experimental; círculos verdes: simulada).

Ahora bien, al evaluar el calor isostérico de adsorción tanto de manera experimental como en las simulaciones moleculares realizadas, se obtuvo un valor para el mismo de  $42.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y de  $41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente, mostrando una buena correlación entre la parte experimental y las simulaciones moleculares. Después de realizar un análisis de los mecanismos de adsorción a partir de las simulaciones moleculares hechas, los resultados obtenidos sugieren que las moléculas de  $\text{SO}_2$  tienen una fuerte interacción con los anillos aromáticos que se orientan hacia el centro del poro, esta posición permitiría una interacción más fácil en comparación con los anillos que no se encuentran orientados de esta forma, como consecuencia las moléculas de dióxido de azufre formarían arreglos de cadenas que dejan espacios vacíos dentro del poro. Esto se puede apreciar en la Fig. 5.10 donde se muestran las imágenes obtenidas a partir de las simulaciones Monte Carlo realizadas en el colectivo canónico para diferentes cantidades de  $\text{SO}_2$  en el polímero de coordinación.



(a) Acercamiento a un poro del polímero de coordinación poroso CAU-10 con una carga baja de moléculas de  $\text{SO}_2$ .

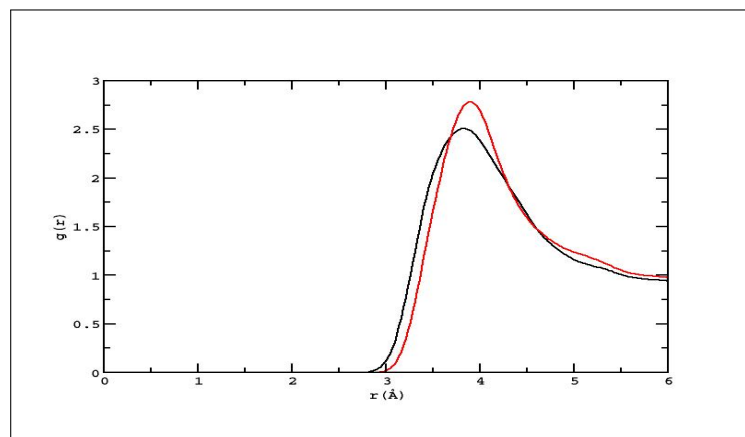
(b) Acercamiento a un poro del polímero de coordinación poroso CAU-10 con una carga alta de moléculas de  $\text{SO}_2$ .

(c) Vista del CAU-10 saturado de moléculas de  $\text{SO}_2$ .

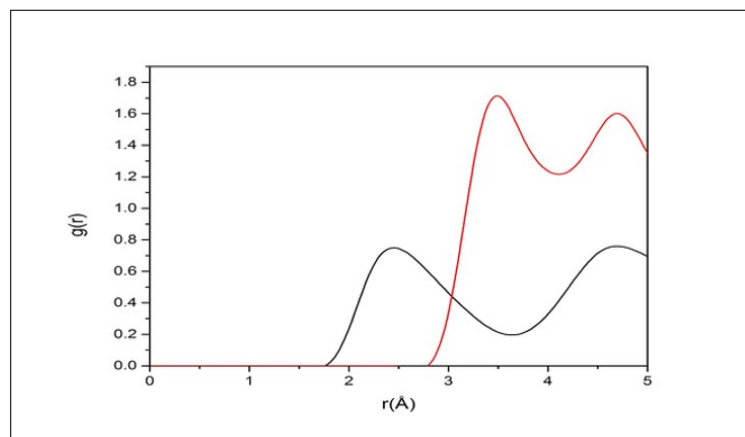
Figura 5.10: Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de  $\text{SO}_2$  en el Polímero de Coordinación Poroso CAU-10. (Al, rosa; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco).

Al realizar un análisis de las funciones de distribución radial se encontró concordancia con lo sugerido en el análisis de los mecanismos de adsorción, donde las interacciones más importantes corresponden en primera instancia al par de interacción entre los átomos de O de las moléculas de  $\text{SO}_2$  ( $\text{O}_{\text{SO}_2}$ ) y uno de los átomos de C del ligante ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) del CAU-10, seguida de la interacción entre los átomos  $\text{O}_{\text{SO}_2}$  y el átomo de azufre de las moléculas de dióxido de azufre ( $\text{S}_{\text{SO}_2}$ ). Las gráficas para las RDF pertenecientes al primer par de interacción mencionado sugieren que esta comienza a darse por arriba de los 3 Å con una distancia media de 3.9 Å. Las gráficas obtenidas para ambos pares de interacción se muestran en la Fig. 5.11. En ellas se puede apreciar como cambia la interacción para los pares antes mencionados al usar los parámetros originales o los modificados, es notorio que la interacción con los parámetros de L-J modificados es más fuerte.

Por último, es importante hacer notar que no hay moléculas de  $\text{SO}_2$  cercanas a los átomos de hidrógeno pertenecientes a los grupos  $\mu - \text{OH}$  del material, esto se puede apreciar en la Fig. 5.10(c), por lo que está claro que la adsorción de dióxido de azufre en el MOF CAU-10 no es producida por interacciones del tipo puente de hidrógeno entre las moléculas de  $\text{SO}_2$  y el grupo  $\mu - \text{OH}$ .



(a) Funciones de distribución radial calculadas para los pares de interacción entre los átomos  $O_{SO_2}$  y los átomos  $C_{org}$ .



(b) Funciones de distribución radial calculadas para los pares de interacción entre los átomos  $O_{SO_2}$  y los átomos  $S_{SO_2}$ .

Figura 5.11: Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de  $SO_2/MOF$ : Parámetros Originales(Negro); Parámetros Modificados(Rojo)[72].



## 5.1. Conclusiones

El polímero de coordinación conocido como CAU-10 muestra una captura de SO<sub>2</sub> a una temperatura de 298 K con un valor de 4.47 mmol g<sup>-1</sup>. Además, el material exhibe una excelente regeneración aplicando un vacío de  $1.7 \times 10^{-6}$  bar a 298 K por treinta minutos, lo cual implica un avance significativo al compararlo con otros materiales que presentan capturas similares e incluso superiores, debido a que el proceso energético de regeneración del material tiene un costo más bajo en comparación. Además, la capacidad de captura de dióxido de azufre del material se mantuvo después de cincuenta ciclos de adsorción-desorción mostrando una cantidad de 4.48 mmol g<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub> adsorbida por el PCP al concluir con los ciclos.

Al optimizar los parámetros obtenidos inicialmente de los campos de fuerza genéricos UFF y DREIDING, la isoterma de adsorción experimental y la isoterma simulada en el colectivo gran canónico mostraron una gran concordancia. Por otro lado, el material exhibe un valor para el calor isostérico de adsorción de 42.8 kJ mol<sup>-1</sup> experimental y de 41.8 kJ mol<sup>-1</sup> en los estudios computacionales mostrando de nuevo una buena relación entre los experimentos y las simulaciones.

Las simulaciones moleculares sugieren que el mecanismo de interacción más importante en el proceso de adsorción de SO<sub>2</sub> en el MOF CAU-10 es el que se da entre las moléculas de SO<sub>2</sub> a través de su átomo de O y uno de los átomos de C del ligante con distancias de interacción por arriba de los 3 Å y con una distancia media de 3.9 Å. Proponiendo así, que este es el sitio preferencial de adsorción para este sistema.

Las simulaciones moleculares realizadas para el estudio del proceso de adsorción de SO<sub>2</sub> en este sistema permitieron elaborar un análisis a partir del cual se pueden sugerir cuáles son las interacciones más importantes en el proceso junto con una descripción de las mismas a nivel molecular.



---

## Capítulo 6

### Captura de SO<sub>2</sub> en el PCP MFM–300(Sc)

Dentro de los polímeros de coordinación porosos que han mostrado resultados prometedores en la captura de moléculas tóxicas como el SO<sub>2</sub> se encuentran los MOFs pertenecientes a la familia MFM-300 (MFM=Manchester Framework Materials). En particular, este capítulo se explora el comportamiento del material MFM-300(Sc) conocido también como NOTT-400 en el proceso de adsorción de SO<sub>2</sub>.

#### MFM-300(Sc)

El MFM-300(Sc) [Sc<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(BPTC)], (BPTC = bifenil – 3,3',5,5' – tetracarboxilato = C<sub>16</sub>O<sub>8</sub>H<sub>6</sub>), es un MOF que cristaliza en el grupo espacial quiral *I*4<sub>1</sub>22 dando lugar a una estructura 3D abierta formada por una cadena infinita de estructuras octaédricas de [ScO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] puenteadas por grupos  $\mu$ –OH y que se encuentran unidos por los ligantes tetradentados BPTC. Cada centro de escandio Sc(III) está octaédricamente coordinado a seis donadores de oxígeno, cuatro de estos provienen del ligante BPTC y dos que surgen de dos grupos  $\mu$ –OH diferentes. Este material fue sintetizado por primera vez por el grupo de Dr. Schröder[30] y muestra una distribución de tamaño de poro de 8.1 Å, un área superficial de 1350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0.56 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

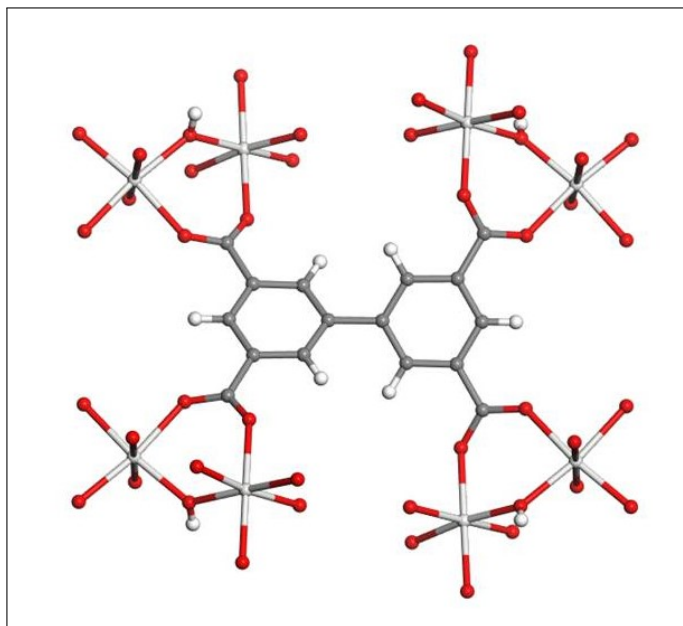


Figura 6.1: Vista del MFM-300(Sc) donde se puede apreciar al escandio coordinado con los ligantes BPTC y los grupos  $\mu - \text{OH}$  (Sc: gris claro, O: rojo, C: gris y H: blanco).

## Estudios Realizados

Se realizaron estudios experimentales y simulados del proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el material MFM-300(Sc). A continuación se muestran en primera instancia los resultados experimentales, los cuales fueron realizados por nuestro grupo de trabajo, para continuar con los estudios realizados mediante simulaciones moleculares y los cuales son el tema principal de este trabajo.

## Estudios Experimentales

En primera instancia el material fue sintetizado de acuerdo a lo reportado por Schröder *et al.*[30]. A continuación, mediante un estudio de difracción de rayos X de polvos recolectado en un difractómetro Bruker AXD D8 Advance, operado a 160 W (40 kV, 40 mA)  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (Fig. 6.2(a)) y un análisis termogravimétrico realizado bajo un flujo de  $\text{N}_2$  con un intervalo de escaneo de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  utilizando el TA Instruments Q500 HR analyser. (Fig. 6.2(b)) se confirmó la pureza del material.

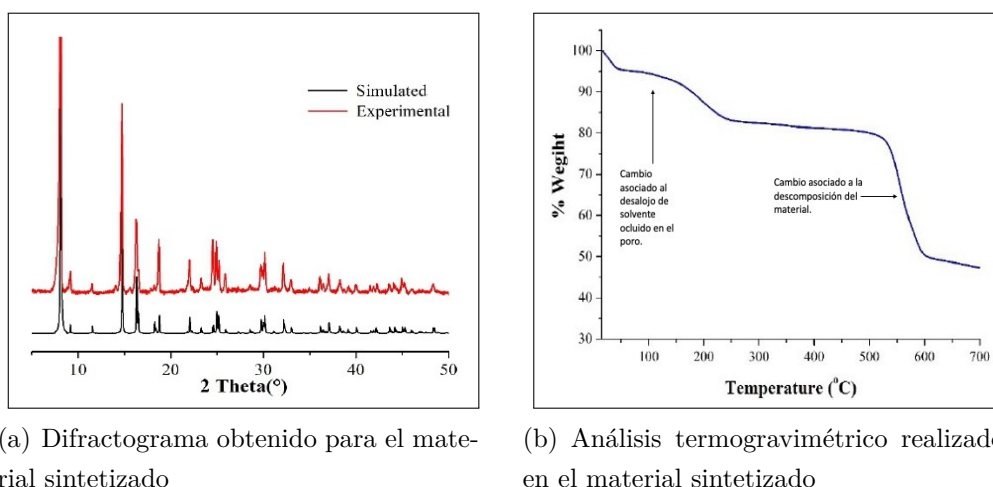


Figura 6.2: Gráficas obtenidas de los estudios de difracción de rayos X de polvos y del análisis termogravimétrico realizados en el material sintetizado[73].

Como siguiente paso, se realizó un intercambio de solventes con acetona y se activó la muestra a  $453\text{ K}$  y  $1.7 \times 10^{-3}\text{ Torr}$  durante 100 minutos, con la muestra activada se realizó una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  para determinar tanto el área superficial como el volumen de poro de la misma.

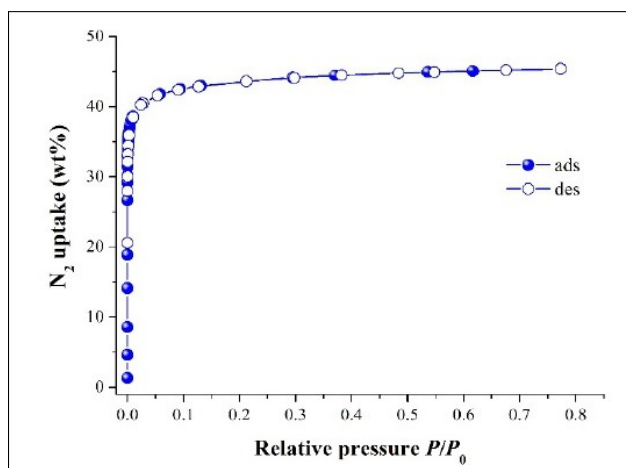


Figura 6.3: Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  para el material activado MFM-300(Sc).[73].

Por último, se realizaron los estudios referentes al comportamiento del PCP en el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$ . Para ello, en una muestra activada del material se realizó una isoterma de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  a 298 K en el intervalo de presión de 0 a 1 bar. Después, se realizó una serie de ciclos de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  en el material, esto con el propósito de probar la capacidad de regeneración del material ante la captura de dióxido de azufre, con este fin, después del primer ciclo de adsorción-desorción en el material, la muestra fue reactivada solamente aplicando vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) por 30 minutos a 298 K.

## Estudios Computacionales

Para los estudios computacionales, en primera instancia, se tomaron las coordenadas para el polímero de coordinación poroso del estudio realizado por Schröder *et al.*[30]. Los átomos fueron etiquetados como se muestra en la Fig. 6.4, estas etiquetas se usarán más adelante para identificar las interacciones a nivel molecular entre el MOF y las moléculas de  $\text{SO}_2$ .

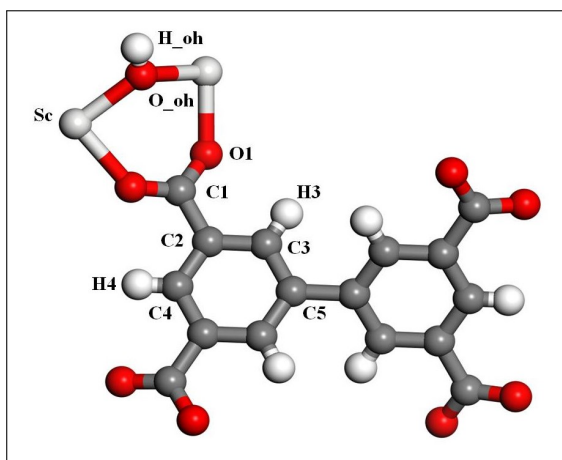


Figura 6.4: Etiquetas de los átomos para la parte orgánica e inorgánica del MF300(Sc) (Sc: gris claro, O: rojo, C: gris y H: blanco).

Los parámetros de Lennard-Jones para la parte orgánica e inorgánica del material fueron tomadas de DREIDING[46] y de UFF[53] respectivamente. Por otro lado, las cargas atómicas parciales para cada átomo del MF300(Sc) fueron extraídos utilizando cálculos periódicos de teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el método ESP[27]

implementado en Dmol<sup>3</sup> con el funcional PBE[49] y la base DNP[29]. Las cargas y los parámetros L-J se muestran a continuación en la tabla 6.1.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
Sc	0	2.9357	1.5350
C1	47.8560	3.4732	0.4820
C2	47.8560	3.4732	0.0290
C3	47.8560	3.4732	-0.1850
C4	47.8560	3.4732	-0.1860
C5	47.8560	3.4732	0.0820
H3	7.6489	2.8466	0.1380
H4	7.6489	2.8466	0.1420
H_oh	0	2.5713	0.4820
O1	48.1580	3.0333	-0.4560
O_oh	92.1230	3.1183	-1.1590

Tabla 6.1: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del MFM-300(Sc).

Las interacciones entre el polímero de coordinación MFM-300(Sc) y los adsorbatos fueron descritas usando un potencial de Lennard-Jones como el mencionado en el marco teórico, además se utilizó una contribución de potencial coulombiano. Para el cálculo de los parámetros cruzados de L-J entre el material y las moléculas huésped se utilizaron las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. Además, se utilizó una distancia de corte de 12 Å para las contribuciones de Lennard-Jones, mientras que las interacciones electrostáticas de largo alcance se manejaron con la técnica de suma de Ewald. Por otro lado, se utilizó un enfoque desarrollado por el grupo de trabajo del Dr. Guillaume Maurin de la Université de Montpellier en diversos trabajos previos[12, 57, 58], donde los átomos de H del grupo  $\mu$ -OH y los átomos de Sc interactúan con las moléculas huésped únicamente a través de interacciones electrostáticas, esto se puede apreciar al revisar sus parámetros de L-J en la tabla 6.1.

En todas las simulaciones realizadas se utilizó una caja de simulación construida con cuatro celdas unidad ( $2 \times 2 \times 1$ ), los átomos del polímero de coordinación se mantuvieron

fijos en sus posiciones durante las simulaciones. Todas las simulaciones se realizaron con el código de simulación CADSS (Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite) utilizando  $2 \times 10^7$  ciclos en cada simulación.

Para explorar el comportamiento del MFM-300(Sc) en el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  se trabajó con tres diferentes sistemas. En primera instancia, se estudió la adsorción como componente simple de  $\text{SO}_2$ , a continuación se realizó el estudio simulado de la captura de  $\text{SO}_2$  en presencia de moléculas de agua y por último se realizaron estudios de co-adsorción del sistema binario  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ .

Las moléculas de  $\text{SO}_2$  fueron representadas usando un modelo desarrollado por Ketko *et al.*[36], este es un modelo rígido que consiste en tres sitios de Lennard-Jones con carga centrados en las posiciones atómicas de cada átomo, los enlaces S-O tienen una longitud de 1.432 Å y un ángulo de enlace O-S-O de 119.30°. Por otro lado, las moléculas de  $\text{CO}_2$  se representaron usando un modelo de TraPPE[52], este consta de tres sitios de L-J cargados y centrados en las posiciones atómicas de cada átomo, el enlace C-O es de una longitud de 1.160 Å y presenta un ángulo de enlace O-C-O 180.00°. Por último, la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  fue tratada usando el modelo TIP4P/2005[1], el cual consta de cuatro sitios, donde sólo hay un sitio Lennard-Jones centrado en el átomo de oxígeno, mientras que los otros tres son sitios que solo tienen carga, dos de estos sitios se encuentran centrados en los átomos de hidrógeno y un sitio llamado M que se encuentra a una distancia de 0.1546 Å del átomo de oxígeno en el eje bisector de la molécula, la distancia del enlace O-H es de 0.9572 Å y el ángulo de enlace O-H-O tiene un valor de 104.52°. Los parámetros de Lennard-Jones y las cargas atómicas parciales utilizados en estos modelos se encuentran en la tabla 6.2.

Átomo	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	Carga
S_so2	73.800	3.3900	0.5900
O_so2	79.000	3.0500	-0.2950
C_co2	28.129	3.3900	0.6512
O_co2	80.507	3.0330	-0.3256
O_h2o	93.200	3.1589	0
H_h2o	0	0	0.5564
M_h2o	0	0	-1.1128

Tabla 6.2: Parámetros de L-J y cargas atómicas parciales para los átomos del  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



Se realizaron simulaciones tipo Monte Carlo en el colectivo gran canónico ( $\mu$ VT) a una temperatura de 298 K para predecir el comportamiento de adsorción de SO<sub>2</sub> como componente único, se trabajó en un intervalo de presión de 0 a 1 bar. Para las simulaciones en presencia de agua, se utilizaron valores de humedad relativa de 10% y 20% correspondientes a 2.1 y 4.5 moléculas de H<sub>2</sub>O por celda unidad respectivamente. Mientras que para la mezcla con CO<sub>2</sub> se utilizó una composición molar de SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> : 80/20. Tanto para las simulaciones en presencia de humedad relativa como con el CO<sub>2</sub>, los trabajos fueron realizadas en un intervalo de presión de 0 a 1 bar a una temperatura de 298 K.

De manera complementaria, se realizaron simulaciones en el colectivo canónico (NVT) para explorar los sitios de adsorción preferenciales, esto se hizo tanto para los estudios de componente único como en la mezcla de SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Para los trabajos con la mezcla con dióxido de carbono y en componente simple de dióxido de azufre se trabajó con cargas bajas, medias y altas de moléculas en la caja de simulación. De estas simulaciones se obtiene el análisis de las funciones de distribución radial entre diferentes pares de átomos del MOF y los átomos de las moléculas huésped, las cuales son calculadas para cientos de configuraciones Monte Carlo. Además, se calculó el calor isostérico de adsorción para cargas bajas de moléculas en la caja de simulación, utilizando el método de inserción de Widom[66].

## Resultados y Análisis

De los estudios de difracción de rayos X de polvos, los cuales se muestran en la Fig.6.2(a), se puede ver que existe una gran correlación entre el difractograma calculado y el obtenido experimentalmente. Por otro lado, del análisis termogravimétrico, el cual se puede ver en la Fig. 6.2(b), se puede apreciar que la temperatura de descomposición del material sintetizado es de alrededor de 500°C lo cual es consistente con lo reportado en la literatura[30].

Ahora bien, de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, el área superficial BET medida en el material activado fue de aproximadamente 1360 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, además se obtuvo un volumen de poro de 0.56 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, este resultado se encuentra en excelente concordancia con un cálculo realizado a partir de la estructura cristalina mediante un método geométrico, donde se obtuvo un valor de 1390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y 0.58 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>[73].

De los resultados obtenidos en los estudios de difracción de rayos X de polvos, el análisis termogravimétrico y los valores obtenidos tanto para el área superficial BET como para el volumen de poro se puede decir con certeza que el material sintetizado corresponde al MOF MFM-300(Sc).

Al realizar la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{SO}_2$  a 298 K en el MFM-300(Sc), se puede apreciar que es de tipo I y muestra una captura de  $7.0 \text{ mmol g}^{-1}$  en el intervalo de 0 a 0.05 bar, a partir de 0.05 bar a 0.2 bar, la captura exhibe un incremento gradual hasta alcanzar  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$  en 1 bar. Como muestra la Fig. 6.5 la isoterma obtenida de las simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico reproducen de manera excelente el comportamiento de la isoterma experimental.

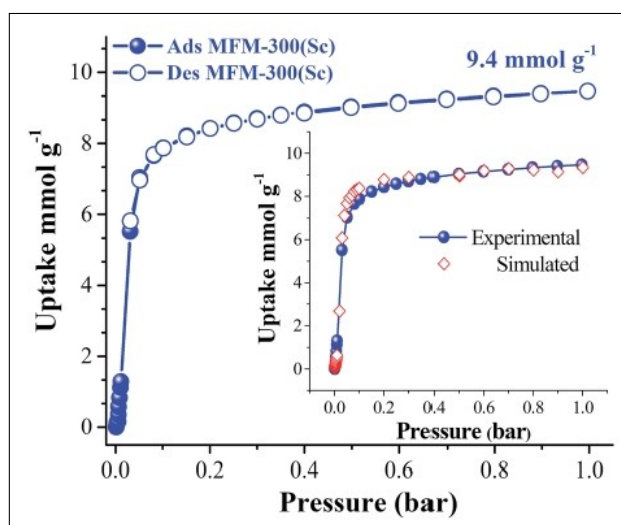


Figura 6.5: Isotherma de adsorción-desorción experimental para la captura de  $\text{SO}_2$  en el material MFM-300(Sc) a una temperatura de 298 K. En el recuadro se muestra la comparación con la isoterma obtenida mediante simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico a la misma temperatura[73].

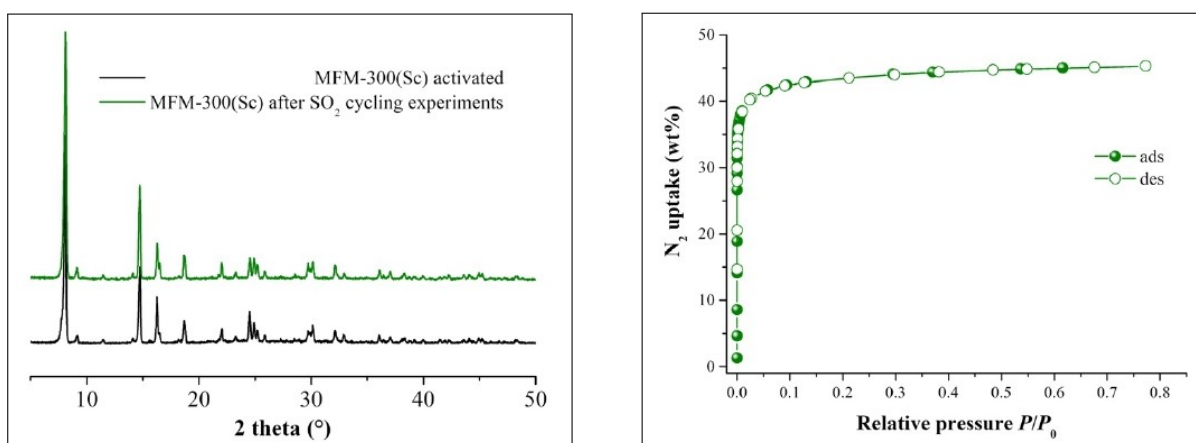
La captura de dióxido de azufre que muestra el polímero de coordinación MFM-300(Sc) es la más alta entre la familia MFM-300, los resultados para cada miembro de esta familia de PCPs se presentan en la tabla 6.3.

Polímero de Coordinación Poroso	Captura de SO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
MFM-300(Sc)	9.4
MFM-300(In)	8.3
MFM-300(Al)	7.1

Tabla 6.3: Captura de SO<sub>2</sub> en la familia MFM-300 a una temperatura de 298 K y 1 bar[73].

Después de obtener la isoterma de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> en el material MFM-300(Sc), se exploró la estabilidad y la regeneración del material frente a la captura de dióxido de azufre, pues este es un tema de suma importancia en lo referente a la captura de gases como el SO<sub>2</sub>. Así pues, se realizaron diez ciclos de captura a 298 K en el intervalo de 0 a 1 bar en el material, para ello, después de un primer ciclo de adsorción-desorción de dióxido de azufre en una muestra previamente activada, se realizaba una reactivación en el mismo aplicando un vacío de  $1.7 \times 10^{-6}$  Torr a 298 K por treinta minutos. Así, durante los ciclos el material mostró mantener una capacidad de 9.45 mmol g<sup>-1</sup>.

Para comprobar que el PCP es estable ante estos ciclos de adsorción-desorción, se realizaron estudios de difracción de rayos X de polvos (Fig. 6.6(a)) y de adsorción de N<sub>2</sub>(Fig. 6.6(b)) al terminar los ciclos, esto con la intención de corroborar que tanto la estructura como la porosidad en el material se mantienen estables. Se puede apreciar en la Fig. 6.6(a) que el difractograma obtenido después de los ciclos coincide con el de la muestra activada. Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se obtuvo un valor de área BET 1349 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Este par de resultados nos permiten afirmar que la muestra permanece estable después de la captura de dióxido de azufre.



(a) Difracción de rayos X de polvos recolectada para el MFM-300(Sc) después de diez ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>.

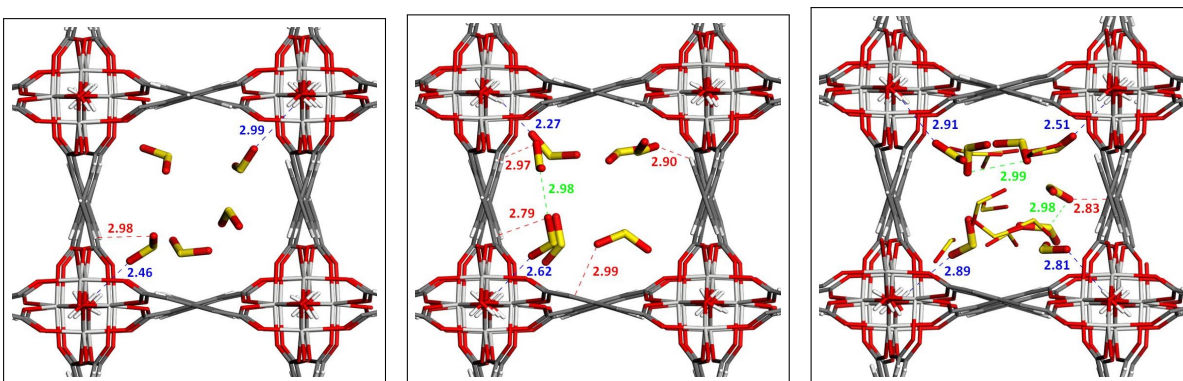
(b) Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el PCP MFM-300(Sc) a 77 K después de diez ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>.

Figura 6.6: Gráficas obtenidas de los estudios realizados en el material MFM-300(Sc) después de diez ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>[73].

De hecho, si bien se ha reportado una captura mayor en el MOF basado en Zn conocido como MFM-601[9], el cual presenta una captura máxima de 12.3 mmol g<sup>-1</sup>, se debe destacar que este material muestra un proceso de regeneración bastante costoso (393 K a una presión de  $1 \times 10^{-10}$  bar) comparado con el presentado por el MFM-300(Sc). Además, se debe mencionar que para los otros miembros de la familia MFM-300, a decir, MFM-300(Al) y MFM-300(In), esta propiedad no ha sido evaluada como en el caso del MFM-300(Sc).

Aunado a esto, se evaluó el calor isostérico de adsorción tanto de manera experimental como en las simulaciones moleculares realizadas, se obtuvo un valor para el mismo de 36.2 kJ mol<sup>-1</sup> y de 33.6 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente, mostrando de nuevo una buena correlación entre la parte experimental y las simulaciones moleculares. Esta energía relativamente alta para la interacción entre las moléculas de dióxido de azufre y el polímero de coordinación poroso es coherente con la cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbida de manera rápida en presiones muy bajas (Intervalo de 0 a 0.05 bar). Se realizó un análisis de los mecanismos de adsorción a partir de las simulaciones moleculares hechas, el cual sugiere que la alta afinidad del SO<sub>2</sub> hacia el MFM-300 (Sc) proviene principalmente de una fuerte interacción entre las moléculas de gas a través de su átomo de O y el Átomo de H del grupo  $\mu - \text{OH}$  de la parte

inorgánica, seguida de la interacción entre los átomos de carbono del ligante y el átomo de oxígeno del dióxido de azufre, una muestra de ambas interacciones junto a sus distancias se pueden apreciar en la Fig. 6.7 donde se muestran las imágenes obtenidas a partir de las simulaciones Monte Carlo realizadas en el colectivo canónico para diferentes cantidades de  $\text{SO}_2$  en el polímero de coordinación.



(a) 12.5 moléculas de  $\text{SO}_2$  por celda unidad.

(b) 25 moléculas de  $\text{SO}_2$  por celda unidad.

(c) 50 moléculas de  $\text{SO}_2$  por celda unidad.

Figura 6.7: Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de  $\text{SO}_2$  en el polímero de coordinación poroso MFM-300(Sc). La distancia está reportada en Å. (Sc, gris claro; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco) (Interacciones (Líneas punteadas):  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$  (Azul),  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Rojo),  $\text{S}_{\text{SO}_2} - \text{O}_{\text{SO}_2}$  (Verde))[73].

Para complementar este análisis, se obtuvieron las funciones de distribución radial para los pares de interacción entre el átomo de oxígeno del dióxido de azufre ( $\text{O}_{\text{SO}_2}$ ) y el átomo H del grupo  $\mu - \text{OH}$  ( $\text{H}_{\mu-\text{OH}}$ ), al igual que para el par de interacción del átomo O del  $\text{SO}_2$  y el átomo de carbono del ligante  $\text{C}_{\text{org}}$ . Las gráficas realizadas para las funciones de distribución radial mencionadas se muestran en la Fig. 6.8.

De la figura 6.7 se puede notar que las simulaciones moleculares sugieren que las distancias características para la interacción entre el átomo  $\text{O}_{\text{SO}_2}$  y el átomo  $\text{H}_{\mu-\text{OH}}$  van desde valores de 2.27 Å a valores de 2.99 Å, mientras que los valores obtenidos para la interacción entre el átomo  $\text{C}_{\text{org}}$  y el átomo  $\text{O}_{\text{SO}_2}$  exhiben distancias entre 2.79 y 2.99 Å. Estos valores se ven confirmados en las gráficas para las funciones de distribución radial de la figura 6.8, pues en ella se puede apreciar claramente que las interacciones entre el átomo de oxígeno del  $\text{SO}_2$  y el átomo de H del grupo  $\mu - \text{OH}$  inician en valores para la

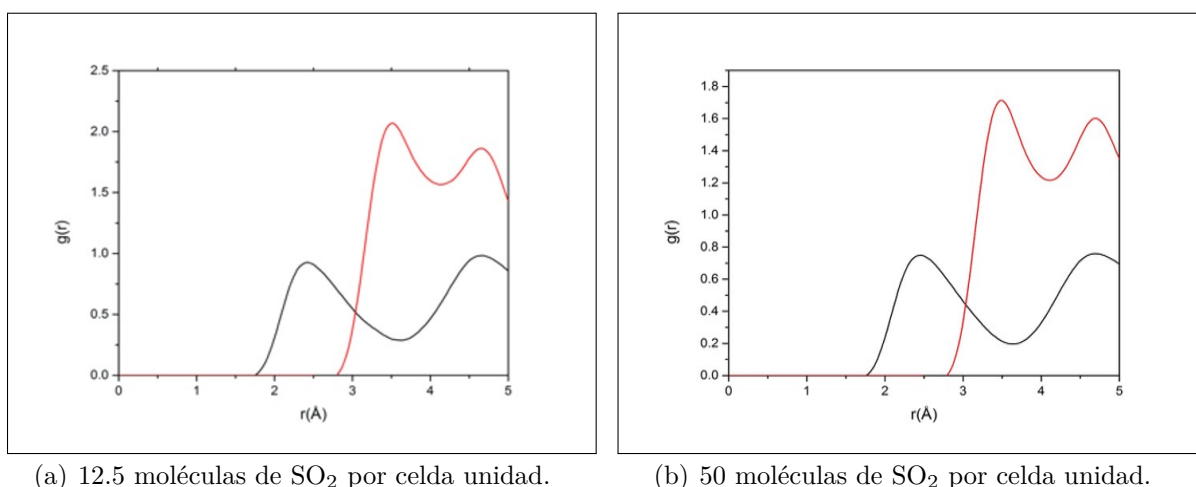


Figura 6.8: Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de  $\text{SO}_2/\text{MOF}$ :  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$  (Negro);  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Rojo)[73].

distancia mucho menores que los exhibidos para los pares de interacción entre los átomos de carbono del ligante y el átomo  $\text{O}_{\text{SO}_2}$ . Lo cual sugiere claramente, como se mencionó anteriormente, que la interacción que contribuye principalmente a los valores mostrados por el calor isotérico de adsorción es la que se da a través del átomo de O de las moléculas de dióxido de azufre y el átomo de H del grupo  $\mu - \text{OH}$ .

Para comprender de mejor manera como interacciona el  $\text{SO}_2$  con el MFM-300(Sc) en el proceso de adsorción, se utilizaron simulaciones moleculares tipo Monte Carlo en dos sistemas adicionales al componente simple. A decir, en presencia de moléculas de agua y en el proceso de coadsorción con  $\text{CO}_2$ . Esto se hizo con la intención de predecir el comportamiento del material al interactuar con estas moléculas en posibles aplicaciones donde se encuentren presentes.

En primera instancia, los trabajos realizados con moléculas de agua se hicieron con la intención de simular la adsorción de dióxido de azufre en presencia de humedad relativa. En particular, como se mencionó anteriormente, se utilizaron dos valores para la misma, a decir 10 y 20% de humedad relativa. Las isothermas realizadas a 298 K en presencia de moléculas de agua junto a la obtenida para el componente simple  $\text{SO}_2$  se muestra en la Fig. 6.9.

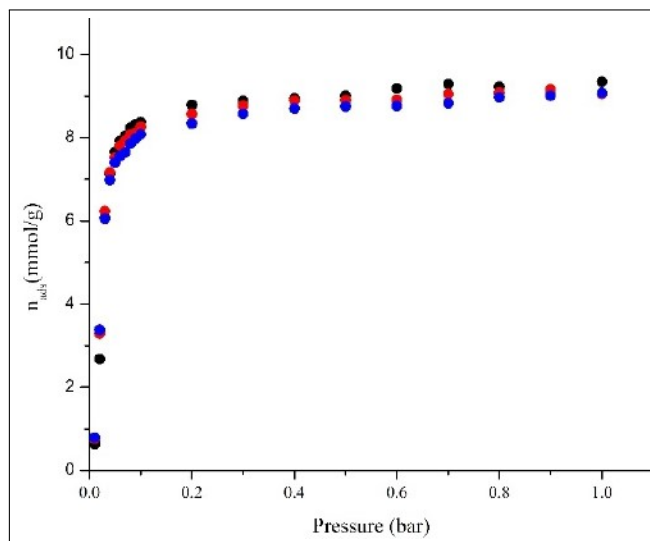


Figura 6.9: Isoterma de adsorción de  $\text{SO}_2$  simuladas en el colectivo gran canónico para una muestra en condiciones anhidras (Círculos negros), para el material MFM-300(Sc) en presencia de 10% de HR (Círculos rojos) y para el MFM-300(Sc) en presencia de 20% de HR (Círculos azules). Todas las simulaciones se realizaron a una temperatura de 298 K[73].

Como se puede apreciar en las diferentes isotermas de adsorción de  $\text{SO}_2$  obtenidas con o sin presencia de humedad relativa, estas sugieren que la capacidad del material para capturar dióxido de azufre prácticamente no se ve disminuida por la presencia del agua. Así pues, el valor obtenido para la captura de  $\text{SO}_2$  en presencia de los valores de humedad relativa de 10 y de 20% es de  $9.16 \text{ mmol g}^{-1}$  y  $9.08 \text{ mmol g}^{-1}$  respectivamente.

Por otro lado, al explorar el comportamiento del material en la captura de dióxido de azufre en presencia de  $\text{CO}_2$ , se obtuvo la siguiente isoterma de coadsorción (Fig. 6.10),

La isoterma de coadsorción obtenida de las simulaciones moleculares indica que el material tiene una afinidad mucho más grande hacia el  $\text{SO}_2$  en comparación con la afinidad mostrada hacia el dióxido de carbono.

Para realizar un análisis más completo de este comportamiento primero se realizaron simulaciones moleculares Monte Carlo en el colectivo canónico para el componente simple  $\text{CO}_2$  con el fin de obtener las funciones de distribución radial más importantes para los pares de interacción del sistema  $\text{CO}_2/\text{MOF}$  y apreciar si estas afectan de manera significativa o no a lo encontrado anteriormente para los pares de interacción del sistema  $\text{SO}_2/\text{MOF}$ .

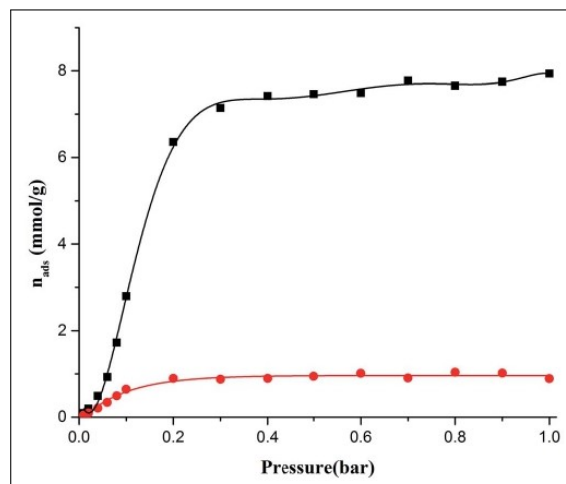
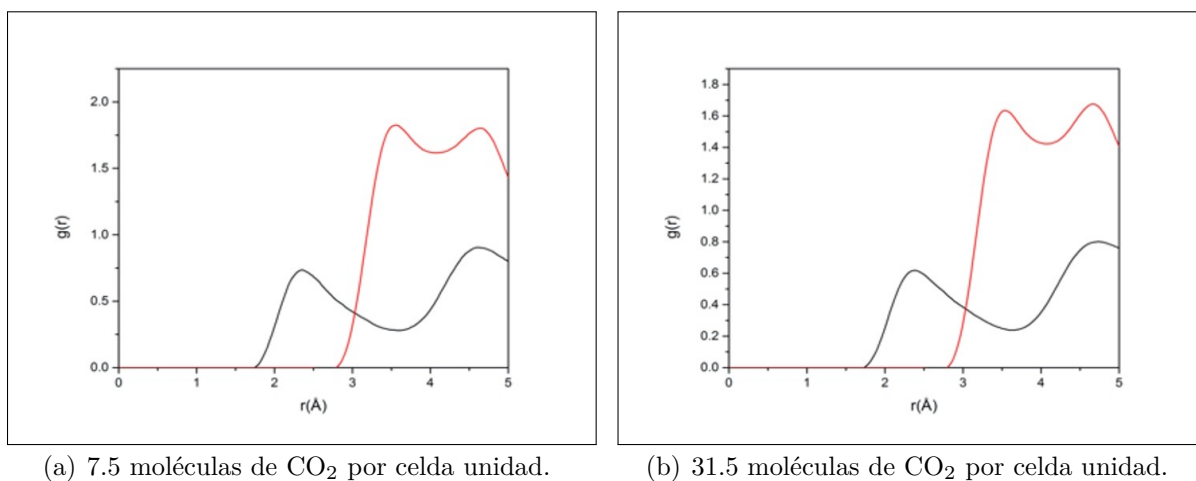


Figura 6.10: Isotherma de coadsorción de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  simuladas en el colectivo gran canónico para una composición molar de 20:80 a una temperatura de 298 K ( $\text{SO}_2$ : Cuadrados negros;  $\text{CO}_2$ : Círculos rojos)[73].

Las gráficas obtenidas para las funciones de distribución radial de los pares de interacción más importantes para el sistema  $\text{CO}_2/\text{MOF}$  se muestran en la Fig.6.11.



(a) 7.5 moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad.

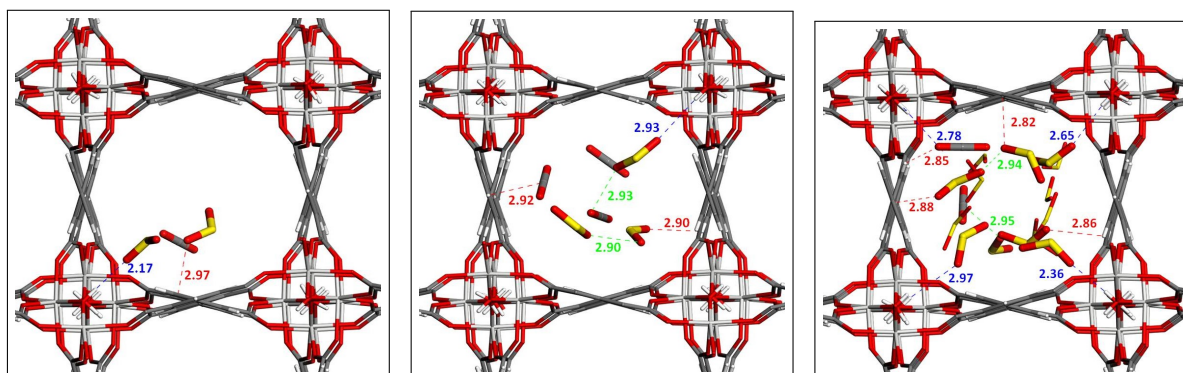
(b) 31.5 moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad.

Figura 6.11: Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para los pares de  $\text{CO}_2/\text{MOF}$ :  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu} - \text{OH}$  (Negro);  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Rojo)[73].



Del análisis hecho se obtuvo, de manera similar a lo ocurrido con el dióxido de azufre, que las simulaciones moleculares realizadas sugieren que las interacciones más importantes entre el material y el gas de CO<sub>2</sub> son las correspondientes a los pares O<sub>CO<sub>2</sub></sub> - H<sub>μ-OH</sub> y O<sub>CO<sub>2</sub></sub> - C<sub>org</sub>. Así pues, las gráficas realizadas para las funciones de distribución radial correspondientes a los pares de interacción mencionados muestran distribuciones muy similares a las obtenidas en el caso del componente simple para el dióxido de azufre.

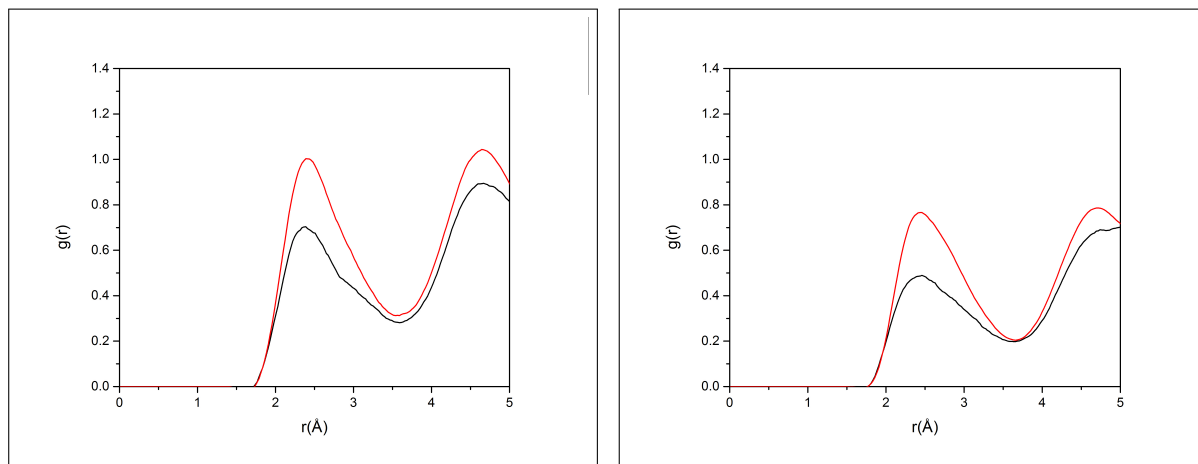
Ahora bien, para seguir con el análisis correspondiente al proceso de coadsorción, se realizaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo canónico para diferentes cantidades, las cuales fueron obtenidas a partir de la isoterma de coadsorción simulada previamente, esto se hizo conservando la composición molar 80:20 de SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. En la Fig. 6.12 se muestran las imágenes conseguidas a partir de estas simulaciones moleculares, en ellas se puede apreciar el acomodo que toman tanto las moléculas de SO<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub> en el interior de los poros del material. Se puede observar cuales son los sitios preferenciales de interacción sugeridos por las simulaciones moleculares junto con sus distancias. Así pues, las imágenes indican que las moléculas de SO<sub>2</sub> siguen interactuando de manera preferencial con el átomo H<sub>μ-OH</sub> vía el átomo O<sub>SO<sub>2</sub></sub>. Las imágenes muestran que estas observaciones se cumplen para las diferentes cantidades estudiadas en las simulaciones, incluso en la saturación, donde existe una mayor presencia de moléculas de CO<sub>2</sub>, las simulaciones moleculares plantean que son las moléculas de dióxido de azufre las que interactúan preferentemente con el grupo μ - OH.



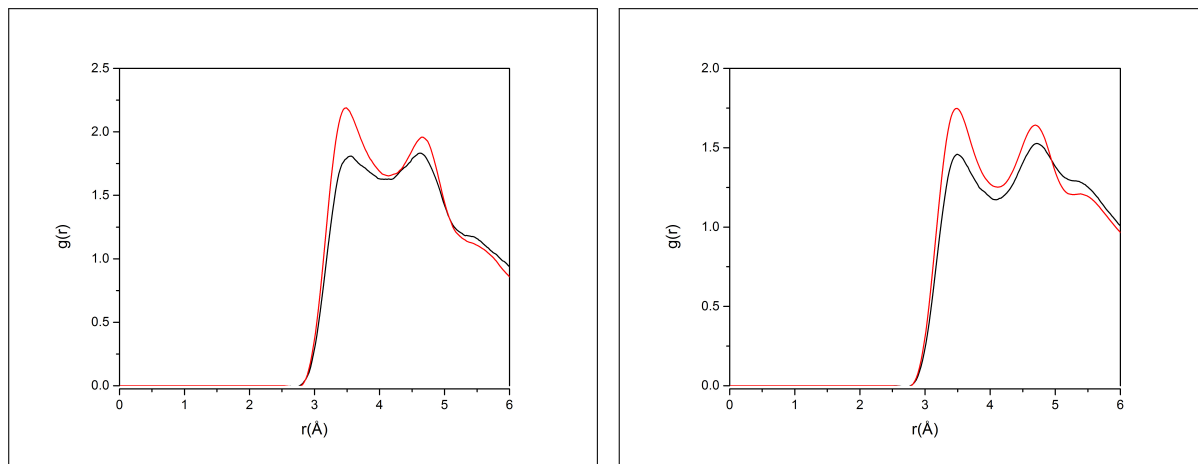
(a) 5 moléculas de  $\text{SO}_2$  y 1 molécula de  $\text{CO}_2$  por celda unidad. (b) 15 moléculas de  $\text{SO}_2$  y 3.5 moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad. (c) 42.5 moléculas de  $\text{SO}_2$  y 5.25 moléculas de  $\text{CO}_2$  por celda unidad.

Figura 6.12: Imágenes extraídas de las simulaciones Monte Carlo para diferentes cargas de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  en el polímero de coordinación poroso MFM-300(Sc). La distancia está reportada en Å. (Sc, gris claro; O, rojo; S, amarillo; C, gris; H, blanco) (Interacciones (Líneas punteadas):  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$  (Azul),  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$  (Azul);  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Rojo),  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Rojo);  $\text{S}_{\text{SO}_2} - \text{O}_{\text{SO}_2}$  (Verde),  $\text{C}_{\text{CO}_2} - \text{O}_{\text{CO}_2}$  (Verde)) [73].

Las observaciones hechas sobre las imágenes obtenidas de las simulaciones moleculares realizadas en el colectivo canónico se ven respaldadas por las gráficas para las funciones de distribución radial de los pares de interacción  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$ ,  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\mu-\text{OH}}$ ,  $\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  y  $\text{O}_{\text{SO}_2} - \text{C}_{\text{org}}$  (Fig. 6.13). En ellas se puede apreciar que si bien tanto el átomo  $\text{O}_{\text{SO}_2}$  como el átomo  $\text{O}_{\text{CO}_2}$  comienzan a interactuar con el átomo  $\text{H}_{\mu-\text{OH}}$  aproximadamente a la misma distancia, sin importar si es en un ambiente donde existen pocas moléculas en el poro (Fig. 6.13(a)) o donde el poro se encuentra saturado (Fig. 6.13(b)), la interacción entre las moléculas de dióxido de azufre y el grupo  $\mu - \text{OH}$  es mayor respecto a la interacción con las moléculas de dióxido de carbono en todo el intervalo de distancia mostrado en las gráficas. Un caso similar se presenta en la interacción entre las moléculas de  $\text{SO}_2$  y de  $\text{CO}_2$  y los átomos de carbono del ligante (Fig. 6.13(c) y Fig. 6.13(d)) donde el comportamiento se mantiene con la misma tendencia difiriendo solo en distancias mayores a 5 Å.



(a) 5 moléculas de SO<sub>2</sub> y 1 molécula de CO<sub>2</sub> por celda unidad. (b) 42.5 moléculas de SO<sub>2</sub> y 5.25 moléculas de CO<sub>2</sub> por celda unidad.



(c) 5 moléculas de SO<sub>2</sub> y 1 molécula de CO<sub>2</sub> por celda unidad. (d) 42.5 moléculas de SO<sub>2</sub> y 5.25 moléculas de CO<sub>2</sub> por celda unidad.

Figura 6.13: Funciones de distribución radial calculadas en las simulaciones Monte Carlo para la coadsorción de SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (composición binaria molar de 20:80) para los pares de CO<sub>2</sub>/MOF y SO<sub>2</sub>/MOF: (a) O<sub>CO2</sub> - H<sub>μ-OH</sub>(Negro), O<sub>SO2</sub> - H<sub>μ-OH</sub>(Rojo), (b) O<sub>CO2</sub> - H<sub>μ-OH</sub>(Negro), O<sub>SO2</sub> - H<sub>μ-OH</sub>(Rojo), (c) O<sub>CO2</sub> - C<sub>org</sub>(Negro), O<sub>SO2</sub> - C<sub>org</sub>(Rojo), (d) O<sub>CO2</sub> - C<sub>org</sub>(Negro), O<sub>SO2</sub> - C<sub>org</sub>(Rojo)-

## 6.1. Conclusiones

El polímero de coordinación poroso MFM-300(Sc) muestra la captura más alta de  $\text{SO}_2$  a una temperatura de 298 K y 1 bar reportada hasta este momento con un valor de  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$ , en comparación a otros materiales, incluidos los otros miembros de la familia MFM-300, a decir, MFM-300(Al) y MFM300(In). Además, el material exhibe una excelente regeneración aplicando un vacío de  $1.7 \times 10^{-6}$  Torr a 298 K por treinta minutos, lo cual implica un avance significativo al compararlo con otros materiales que presentan capturas similares e incluso superiores, pues estos materiales[9] muestran un costo energético bastante elevado en su proceso de regeneración.

La isoterma de adsorción experimental y la isoterma simulada en el colectivo gran canónico muestran una gran concordancia. Además, el material exhibe un valor para el calor isostérico de adsorción de  $36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  experimental y de  $33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  en las simulaciones moleculares mostrando de nuevo una buena correlación entre los experimentos y los estudios computacionales.

Las simulaciones moleculares tipo Monte Carlo sugieren que el mecanismo más importante en el proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  es el que se debe a la interacción entre las moléculas de gas a través de su átomo de O y el átomo de H del grupo  $\mu\text{-OH}$ . Proponiendo así que este es el sitio preferencial de adsorción en el material con distancias de interacción que van de  $2.27 \text{ \AA}$  a  $2.99 \text{ \AA}$ .

Por otro lado, al explorar la captura de dióxido de azufre en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , las simulaciones moleculares indican que el polímero de coordinación poroso no disminuye de manera significativa su captura de  $\text{SO}_2$  en presencia de moléculas de agua, exhibiendo una de captura de  $9.16 \text{ mmol g}^{-1}$  y  $9.08 \text{ mmol g}^{-1}$  para valores de humedad relativa de 10 y 20% respectivamente.

En el proceso de coadsorción de  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  las simulaciones moleculares sugieren que el material exhibe una clara afinidad hacia el dióxido de azufre por encima del  $\text{CO}_2$  a través de la interacción entre el átomo  $\text{O}_{\text{SO}_2}$  y el átomo  $\text{H}_{\mu\text{-OH}}$ , proponiendo así que la presencia del dióxido de carbono no cambia de manera significativa la forma en la que interactúan el  $\text{SO}_2$  y el MFM-300(Sc).

Así pues, las simulaciones moleculares realizadas para el estudio del proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el MOF MFM-300(Sc) permitieron elaborar un análisis del proceso de

adsorción del dióxido de azufre en el material a nivel molecular, pues a partir de ellas se pueden sugerir cuáles son las interacciones más importantes en el proceso junto con una descripción de las mismas. Aunado a esto, los estudios computacionales permitieron la exploración de escenarios que no se encontraban disponibles de forma experimental en ese momento.



---

# Capítulo 7

## Perspectivas a futuro

La diversidad que los polímeros de coordinación pueden presentar, como se mencionó en el capítulo titulado Polímeros de Coordinación Porosos, ofrece diferentes oportunidades para su estudio en un futuro próximo, algunas de los proyectos que se pueden desarrollar utilizando simulaciones moleculares tipo Monte Carlo son:

- Si bien, como se mencionó, las simulaciones Monte Carlo realizadas en este proyecto, trabajan con estructuras rígidas, existen varios ejemplos de MOFs que exhiben estructuras que cambian con estímulos externos como pueden ser la presión o la temperatura. Uno de estos ejemplos es el MOF conocido como MIL-53(Al)-BDC, el cual ante la captura de gases como el  $\text{CO}_2$  o el  $\text{SO}_2$  exhibe diferentes pasos en la isoterma de adsorción experimental los cuales están asociados cambios en la estructura. Así pues, se propone el análisis del proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el material MIL-53(Al)-BDC obteniendo a través de estudios computacionales las estructuras necesarias para la correcta descripción del proceso donde se puedan apreciar los cambios en la estructura y como estos cambios afectan la manera en la que el material interacciona con el gas.<sup>1</sup>
- Otro sistema que resulta de interés para su estudio en un futuro próximo es el formado por el MOF conocido como NiBDP en su proceso de adsorción de dióxido de azufre. Al igual que en el caso del MIL-53(Al)-BDC, el MOF NiBDP exhibe diferentes pasos en la isoterma de adsorción, los cuales están asociados con cambios en su estructura al adsorber  $\text{SO}_2$ . Por otro lado, cuando el material presenta cier-

---

<sup>1</sup>Este trabajo ya se encuentra avanzado y se espera pronto pueda publicarse.

tos defectos estructurales, su comportamiento se ve modificado de manera favorable aumentando la captura en el material pero exhibiendo aún un cambio en la estructura. Así pues, se propone el análisis del proceso de adsorción de  $\text{SO}_2$  en el material NiBDP obteniendo a través de estudios computacionales las estructuras necesarias para la correcta descripción del proceso donde se pueda apreciar como los cambios en la estructura afectan la manera en la que el material interacciona con el gas.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Este trabajo se encuentra en una etapa temprana de desarrollo.



---

## Referencias

- [1] J. L.F. Abascal y C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 123(23):1–12, 2005. ISSN 00219606. doi:10.1063/1.2121687.
- [2] Abdul-rahman Allouche. Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *J. Comput. Chem.*, 32:174–182, 2012. ISSN 1096-987X. doi:10.1002/jcc.
- [3] J. Antonio Zárate, Elí Sánchez-González, Tamara Jurado-Vázquez, Aída Gutiérrez-Alejandre, Eduardo González-Zamora, Ivan Castillo, Guillaume Maurin, y Ilich A. Ibarra. Outstanding reversible H<sub>2</sub>S capture by an Al(iii)-based MOF. *Chem. Commun.*, 55(21):3049–3052, 2019. ISSN 1364548X. doi:10.1039/c8cc09379b.
- [4] Elisa Barea, Carmen Montoro, y Jorge A.R. Navarro. Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16):5419–5430, 2014. ISSN 14604744. doi:10.1039/c3cs60475f.
- [5] Michael N Bates, Nick Garrett, y Phil Shoemack. Archives of Environmental Health : An International Investigation of Health Effects of Hydrogen Sulfide from a Geothermal Source Investigation of Health Effects of Hydrogen Sulfide from a Geothermal Source. *Arch. Environ. Heal. An Int. J.*, 57 No. 5(June 2013):404–411, 2002.
- [6] Youssef Belmabkhout, Renjith S. Pillai, Dalal Alezi, Osama Shekhah, Prashant M. Bhatt, Zhijie Chen, Karim Adil, Sebastien Vaesen, Guy De Weireld, Maolin Pang, Mikhail Suetin, Amy J. Cairns, Vera Solovyeva, Aleksander Shkurenko, Omar El Tall, Guillaume Maurin, y Mohamed Eddaoudi. Metal-organic frameworks to satisfy

- gas upgrading demands: fine-tuning the soc-MOF platform for the operative removal of H<sub>2</sub>S. *J. Mater. Chem. A*, 5(7):3293–3303, 2017. ISSN 20507496. doi:10.1039/c6ta09406f.
- [7] J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemienińska, y J. Bimer. Adsorption of H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub> on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon N. Y.*, 41(10):1999–2007, 2003. ISSN 00086223. doi:10.1016/S0008-6223(03)00210-0.
- [8] Carlos Campaña, Bastien Mussard, y Tom K. Woo. Electrostatic potential derived atomic charges for periodic systems using a modified error functional. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(10):2866–2878, 2009. ISSN 15499618. doi:10.1021/ct9003405.
- [9] Joseph H. Carter, Xue Han, Florian Y. Moreau, Ivan Da Silva, Adam Nevin, Harry G.W. Godfrey, Chiu C. Tang, Sihai Yang, y Martin Schröder. Exceptional Adsorption and Binding of Sulfur Dioxide in a Robust Zirconium-Based Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, 140(46):15564–15567, 2018. ISSN 15205126. doi:10.1021/jacs.8b08433.
- [10] Seth M. Cohen. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks. *Chem. Rev.*, 112(2):970–1000, 2012. ISSN 00092665. doi:10.1021/cr200179u.
- [11] Patricia Córdoba. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel*, 144:274–286, 2015. ISSN 00162361. doi:10.1016/j.fuel.2014.12.065.
- [12] Daiane Damasceno Borges, Périne Normand, Anastasia Permiakova, Ravichandar Babarao, Nicolas Heymans, Douglas S. Galvao, Christian Serre, Guy De Weireld, y Guillaume Maurin. Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal-Organic Framework MIL-160. *J. Phys. Chem. C*, 121(48):26822–26832, 2017. ISSN 19327455. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08856.
- [13] Chandan Dey, Tanay Kundu, Bishnu P. Biswal, Arijit Mallick, y Rahul Banerjee. Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 70(1):3–10, 2014. ISSN 20525192. doi:10.1107/S2052520613029557.

- [14] Omar K. Farha, Ibrahim Eryazici, Nak Cheon Jeong, Brad G. Hauser, Christopher E. Wilmer, Amy A. Sarjeant, Randall Q. Snurr, Sonbinh T. Nguyen, A. Özgür Yazaydin, y Joseph T. Hupp. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *J. Am. Chem. Soc.*, 134(36):15016–15021, 2012. ISSN 00027863. doi:10.1021/ja3055639.
- [15] Gérard Férey. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1):191–214, 2008. ISSN 14604744. doi:10.1039/b618320b.
- [16] Nina M. Fischer, Paul J. Van Maaren, Jonas C. Ditz, Ahmet Yildirim, y David Van Der Spoel. Properties of Organic Liquids when Simulated with Long-Range Lennard-Jones Interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(7):2938–2944, 2015. ISSN 15499626. doi:10.1021/acs.jctc.5b00190.
- [17] Daan Frenkel, Berend Smit, Jan Tobochnik, Susan R. McKay, y Wolfgang Christian. *Understanding Molecular Simulation*. 1997. doi:10.1063/1.4822570.
- [18] Dominik Fröhlich, Evangelia Pantatosaki, Panagiotis D. Kolokathis, Karen Markey, Helge Reinsch, Max Baumgartner, Monique A. Van Der Veen, Dirk E. De Vos, Norbert Stock, George K. Papadopoulos, Stefan K. Henninger, y Christoph Janiak. Water adsorption behaviour of CAU-10-H: A thorough investigation of its structure-property relationships. *J. Mater. Chem. A*, 4(30):11859–11869, 2016. ISSN 20507496. doi:10.1039/c6ta01757f.
- [19] Sylwester Furmaniak, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, Piotr Kowalczyk, y Grzegorz S. Szymański. Influence of activated carbon surface oxygen functionalities on SO<sub>2</sub> physisorption - Simulation and experiment. *Chem. Phys. Lett.*, 578:85–91, 2013. ISSN 00092614. doi:10.1016/j.cplett.2013.05.060.
- [20] Hiroyasu Furukawa, Kyle E. Cordova, Michael O’Keeffe, y Omar M. Yaghi. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science (80-. )*, 341(6149), 2013. ISSN 10959203. doi:10.1126/science.1230444.
- [21] Hiroyasu Furukawa, Yong Bok Go, Nakeun Ko, Young Kwan Park, Fernando J. Uribe-Romo, Jaheon Kim, Michael O’Keeffe, y Omar M. Yaghi. Isoreticular expansion of

- metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals. *Inorg. Chem.*, 50(18):9147–9152, 2011. ISSN 00201669. doi:10.1021/ic201376t.
- [22] Shuhei Furukawa, Julien Reboul, Stéphane Diring, Kenji Sumida, y Susumu Kitagawa. Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macroscopic scale. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16):5700–5734, 2014. ISSN 14604744. doi:10.1039/c4cs00106k.
- [23] J. N. Galloway. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air, Soil Pollut.*, 85(1):15–24, 1995. ISSN 00496979. doi:10.1007/BF00483685.
- [24] Sebastian Glomb, Dennis Woschko, Gamall Makhloufi, y Christoph Janiak. Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(42):37419–37434, 2017. ISSN 19448252. doi:10.1021/acsami.7b10884.
- [25] Nili Greenberg, Rafael S. Carel, Estela Derazne, Haim Bibi, Manor Shpriz, Dorit Tzur, y Boris A. Portnov. Different effects of long-term exposures to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> air pollutants on asthma severity in young adults. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A Curr. Issues*, 79(8):342–351, 2016. ISSN 10872620. doi:10.1080/15287394.2016.1153548.
- [26] Tee L. Guidotti. Hydrogen sulfide: Advances in understanding human toxicity. *Int. J. Toxicol.*, 29(6):569–581, 2010. ISSN 10915818. doi:10.1177/1091581810384882.
- [27] Said Hamad, Salvador R.G. Balestra, Rocio Bueno-Perez, Sofia Calero, y A. Rabdel Ruiz-Salvador. Atomic charges for modeling metal-organic frameworks: Why and how. *J. Solid State Chem.*, 223:144–151, 2015. ISSN 1095726X. doi:10.1016/j.jssc.2014.08.004.
- [28] Sangil Han, Yougui Huang, Taku Watanabe, Sankar Nair, Krista S. Walton, David S. Sholl, y J. Carson Meredith. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.*, 173:86–91, 2013. ISSN 13871811. doi:10.1016/j.micromeso.2013.02.002. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.002>.

- [29] W. J. Hehre, K. Ditchfield, y J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 56(5):2257–2261, 1972. ISSN 00219606. doi:10.1063/1.1677527.
- [30] Ilich A. Ibarra, Sihai Yang, Xiang Lin, Alexander J. Blake, Pierre J. Rizkallah, Harriott Nowell, David R. Allan, Neil R. Champness, Peter Hubberstey, y Martin Schröder. Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Chem. Commun.*, 47(29):8304–8306, 2011. ISSN 1364548X. doi:10.1039/c1cc11168j.
- [31] M. Jarraud y A. Steiner. *Summary for policymakers*, tomo 9781107025. 2012. ISBN 9781139177245. doi:10.1017/CBO9781139177245.003.
- [32] Lai Jin, Hao wen Xiao, Xiao yu Lai, Gong qiang Wu, Y. Luo, Ji min Shi, Ya min Tan, y H. Huang. Relationship of tumor necrosis factor gene polymorphism and acute graft-versus-host disease after unrelated allogeneic hematopoietic stem cell transplantation. *Zhonghua Nei Ke Za Zhi*, 49(4):320–324, 2010. ISSN 05781426.
- [33] William L. Jorgensen, David S. Maxwell, y Julian Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(45):11225–11236, 1996. ISSN 00027863. doi:10.1021/ja9621760.
- [34] Ganesh Kamath, Nusrat Lubna, y Jeffrey J. Potoff. Effect of partial charge parametrization on the fluid phase behavior of hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.*, 123(12), 2005. ISSN 00219606. doi:10.1063/1.2049278.
- [35] Marilena Kampa y Elias Castanas. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.*, 151(2):362–367, 2008. ISSN 02697491. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [36] Marybeth H. Ketko, Ganesh Kamath, y Jeffrey J. Potoff. Development of an optimized intermolecular potential for sulfur Dioxide. *J. Phys. Chem. B*, 115(17):4949–4954, 2011. ISSN 15205207. doi:10.1021/jp2010524.

- [37] Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, y Shin Ichiro Noro. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 43(18):2334–2375, 2004. ISSN 14337851. doi:10.1002/anie.200300610.
- [38] Lioudmila A. Komarnisky, Robert J. Christopherson, y Tapan K. Basu. Sulfur: Its clinical and toxicologic aspects. *Nutrition*, 19(1):54–61, 2003. ISSN 08999007. doi:10.1016/S0899-9007(02)00833-X.
- [39] Joo Youp Lee, Tim C. Keener, y Y. Jeffery Yang. Potential flue gas impurities in carbon dioxide streams separated from coal-fired power plants. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 59(6):725–732, 2009. ISSN 21622906. doi:10.3155/1047-3289.59.6.725.
- [40] Marvin S. Legator, Debra L. Morris, Donna L. Philips, y Chantele R. Singleton. Health Effects from Chronic Low-Level Exposure to Hydrogen Sulfide. *Arch. Environ. Health*, 56(2):123–131, 2001. ISSN 00039896. doi:10.1080/00039890109604063.
- [41] J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, y A. Pozzer. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525(7569):367–371, 2015. ISSN 14764687. doi:10.1038/nature15371.
- [42] Chunguang Liu, Rui Zhang, Song Wei, Jing Wang, Yang Liu, Man Li, y Rutao Liu. Selective removal of H<sub>2</sub>S from biogas using a regenerable hybrid TiO<sub>2</sub>/zeolite composite. *Fuel*, 157:183–190, 2015. ISSN 00162361. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.003. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.003>.
- [43] Gongping Liu, Valeriya Chernikova, Yang Liu, Kuang Zhang, Youssef Belmabkhout, Osama Shekhah, Chen Zhang, Shouliang Yi, Mohamed Eddaoudi, y William J. Koros. Mixed matrix formulations with MOF molecular sieving for key energy-intensive separations. *Nat. Mater.*, 17(3):283–289, 2018. ISSN 14764660. doi:10.1038/s41563-017-0013-1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-017-0013-1>.
- [44] Jia Liu, Yajuan Wei, Peizhou Li, Yanli Zhao, y Ruqiang Zou. Selective H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Separation by Metal-Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption. *J. Phys. Chem. C*, 121(24):13249–13255, 2017. ISSN 19327455. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04465.

- [45] J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores, y E. J. Bottani. SO<sub>2</sub> physisorption on exfoliated graphite. *J. Phys. Chem. B*, 107(33):8448–8453, 2003. ISSN 15206106. doi:10.1021/jp0273981.
- [46] Stephen L. Mayo, Barry D. Olafson, y William A. Goddard. DREIDING: A generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.*, 94(26):8897–8909, 1990. ISSN 00223654. doi:10.1021/j100389a010.
- [47] Joseph E. Mondloch, Olga Karagiari, Omar K. Farha, y Joseph T. Hupp. Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm*, 15(45):9258–9264, 2013. ISSN 14668033. doi:10.1039/c3ce41232f.
- [48] Edgar Núñez-Rojas, Valeria García-Melgarejo, Alexander Pérez de la Luz, y José Alejandro. Systematic parameterization procedure to develop force fields for molecular fluids using explicit water. *Fluid Phase Equilib.*, 490:1–12, 2019. ISSN 03783812. doi:10.1016/j.fluid.2019.02.018.
- [49] John P. Perdew, Kieron Burke, y Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996. ISSN 10797114. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [50] Alexander Pérez De La Luz, Jorge Alberto Aguilar-Pineda, José Guillermo Méndez-Bermúdez, y José Alejandro. Force Field Parametrization from the Hirshfeld Molecular Electronic Density. *J. Chem. Theory Comput.*, 14(11):5949–5958, 2018. ISSN 15499626. doi:10.1021/acs.jctc.8b00554.
- [51] Camille Petit, Barbara Mendoza, y Teresa J. Bandosz. Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/Graphite oxide composites. *ChemPhysChem*, 11(17):3678–3684, 2010. ISSN 14397641. doi:10.1002/cphc.201000689.
- [52] Jeffrey J. Potoff y J. Ilja Siepmann. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE J.*, 47(7):1676–1682, 2001. ISSN 00011541. doi:10.1002/aic.690470719.
- [53] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, y W. M. Skiff. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics

- Simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(25):10024–10035, 1992. ISSN 15205126. doi:10.1021/ja00051a040.
- [54] Helge Reinsch, Monique A. Van Der Veen, Barbara Gil, Bartosz Marszalek, Thierry Verbiest, Dirk De Vos, y Norbert Stock. Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs. *Chem. Mater.*, 25(1):17–26, 2013. ISSN 08974756. doi:10.1021/cm3025445.
- [55] Fateme Rezaei y Christopher W. Jones. Stability of supported amine adsorbents to SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in postcombustion CO<sub>2</sub> capture. 1. single-component adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(34):12192–12201, 2013. ISSN 08885885. doi:10.1021/ie4019116.
- [56] Frank José Salas, G. Arlette Méndez-Maldonado, Edgar Núñez-Rojas, Gabriel Eloy Aguilar-Pineda, Hector Domínguez, y José Alejandre. Systematic procedure to parametrize force fields for molecular fluids. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(2):683–693, 2015. ISSN 15499626. doi:10.1021/ct500853q.
- [57] Elí Sánchez-González, Paulo G.M. Mileo, J. Raziel Álvarez, Eduardo González-Zamora, Guillaume Maurin, y Ilich A. Ibarra. Confined methanol within InOF-1: CO<sub>2</sub> capture enhancement. *Dalt. Trans.*, 46(44):15208–15215, 2017. ISSN 14779234. doi:10.1039/c7dt02709e.
- [58] Elí Sánchez-González, Paulo G.M. Mileo, Mónica Sagastuy-Breña, J. Raziel Álvarez, Joseph E. Reynolds, Aline Villarreal, Aída Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ramírez, Jorge Balmaseda, Eduardo González-Zamora, Guillaume Maurin, Simon M. Humphrey, y Ilich A. Ibarra. Highly reversible sorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> by an environmentally friendly Mg-based MOF. *J. Mater. Chem. A*, 6(35):16900–16909, 2018. ISSN 20507496. doi:10.1039/c8ta05400b.
- [59] M. S. Shell. Monte Carlo methods Simple example of canonical Monte Carlo. *Independent*, págs. 1–19, 2012.
- [60] Norbert Stock y Shyam Biswas. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.*, 112(2):933–969, 2012. ISSN 00092665. doi:10.1021/cr200304e.



- [61] Praveen K. Thallapally, Radha Kishan Motkuri, Carlos A. Fernandez, B. Peter McGrail, y Ghorishi S. Behrooz. Prussian Blue Analogues for CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> Capture and Separation Applications. *Inorg. Chem.*, 49(11):4909–4915, 2010. ISSN 00201669. doi:10.1021/ic902397w.
- [62] Panagiotis E. Theodorakis, Hsiao Ping Hsu, Wolfgang Paul, y Kurt Binder. Computer simulation of bottle-brush polymers with flexible backbone: Good solvent versus theta solvent conditions. 2011. doi:10.1063/1.3656072.
- [63] David J. Tranchemontagne, José L. Tranchemontagne, Michael O’keeffe, y Omar M. Yaghi. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38(5):1257–1283, 2009. ISSN 14604744. doi:10.1039/b817735j.
- [64] Carsten B.L. Tschense, Nele Reimer, Ching Wen Hsu, Helge Reinsch, Renée Siegel, Wen Jin Chen, Chia Her Lin, Amadine Cadiau, Christian Serre, Jürgen Senker, y Norbert Stock. New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 643(21):1600–1608, 2017. ISSN 15213749. doi:10.1002/zaac.201700260.
- [65] Mark E. Tuckerman. Statistical mechanics: Theory and molecular simulation. 2010.
- [66] T. J.H. Vlucht, E. García-Pérez, D. Dubbeldam, S. Ban, y S. Calero. Computing the heat of adsorption using molecular simulations: The effect of strong Coulombic interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(7):1107–1118, 2008. ISSN 15499618. doi:10.1021/ct700342k.
- [67] World Health Organization (WHO). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. *Oms*, pág. 9, 2005. ISSN 1079-2104. doi:10.1016/0030-4220(92)90003-9.
- [68] Omar M. Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, y Jaheon Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941):705–714, 2003. ISSN 00280836. doi:10.1038/nature01650.

- [69] Rong Yan, David Tee Liang, Leslie Tsen, y Joo Hwa Tay. Kinetics and mechanisms of H<sub>2</sub>S adsorption by alkaline activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 36(20):4460–4466, 2002. ISSN 0013936X. doi:10.1021/es0205840.
- [70] Qingyuan Yang, Sébastien Vaesen, Muthusamy Vishnuvarthan, Florence Ragon, Christian Serre, Alexandre Vimont, Marco Daturi, Guy De Weireld, y Guillaume Maurin. Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): A synergic combination of experimental and modelling tools. *J. Mater. Chem.*, 22(20):10210–10220, 2012. ISSN 13645501. doi:10.1039/c2jm15609a.
- [71] Sihai Yang, Leifeng Liu, Junliang Sun, K. Mark Thomas, Andrew J. Davies, Michael W. George, Alexander J. Blake, Adrian H. Hill, Andrew N. Fitch, Chiu C. Tang, y Martin Schröder. Irreversible network transformation in a dynamic porous host catalyzed by sulfur dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(13):4954–4957, 2013. ISSN 00027863. doi:10.1021/ja401061m.
- [72] J. Antonio Zárate, Eduardo Domínguez-Ojeda, Elí Sánchez-González, Eva Martínez-Ahumada, Valeria B. López-Cervantes, Daryl R. Williams, Vladimir Martis, Ilich A. Ibarra, y José Alejandro. Reversible and efficient SO<sub>2</sub> capture by a chemically stable MOF CAU-10: Experiments and simulations. *Dalt. Trans.*, 49(27):9203–9207, 2020. ISSN 14779234. doi:10.1039/d0dt01595d.
- [73] J. Antonio Zárate, Elí Sánchez-González, Daryl R. Williams, Eduardo González-Zamora, Vladimir Martis, Ana Martínez, Jorge Balmaseda, Guillaume Maurin, y Ilich A. Ibarra. High and energy-efficient reversible SO<sub>2</sub> uptake by a robust Sc(III)-based MOF. *J. Mater. Chem. A*, 7(26):15580–15584, 2019. ISSN 20507496. doi:10.1039/c9ta02585e.
- [74] Ping Zhang, Helmut Wanko, y Joachim Ulrich. Adsorption of SO<sub>2</sub> on activated carbon for low gas concentrations. *Chem. Eng. Technol.*, 30(5):635–641, 2007. ISSN 09307516. doi:10.1002/ceat.200600360.



---

# Apéndice A

## Monte Carlo en el colectivo Isobárico – Isotérmico y en el colectivo Gibbs

### Colectivo Isobárico-Isotérmico (N, P, T)

En el colectivo isobárico-isotérmico se mantienen constantes el número de moléculas (N), la presión (P) y la temperatura (T). En este colectivo la función de partición está dada por:

$$\Delta(T, P, N) = \int_0^\infty e^{-\beta PV} Q(T, V, N) dV = \frac{1}{\Lambda(T)^{3N} N!} \int_0^\infty e^{-\beta PV} Z(T, V, N) dV$$

Un microestado en el sistema corresponde a un conjunto de coordenadas de momentos, posiciones y a un valor del volumen del sistema. Si consideramos solo las coordenadas de posición y volumen tenemos:

$$\wp_m = \wp(\mathbf{r}^N, V) d\mathbf{r}^N dV = \frac{e^{-\beta U - \beta PV}}{\Lambda(T)^{3N} N!} \times \frac{d\mathbf{r}^N dV}{\Delta(T, P, N)}$$

Donde las diferenciales de posición y volumen se deben de incluir para que  $\wp_m$  sea adimensional. Si imponemos el balance detallado:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\alpha_{nm} P_n}{\alpha_{mn} P_m}$$

Se debe mantener en mente que  $\alpha_{mn}$  da la probabilidad de que se elija un conjunto de

$(\mathbf{r}_n^N, V_n)$  dado el conjunto  $(\mathbf{r}_m^N, V_m)$ , por lo que  $\alpha_{mn}$  consta de dos partes:

La probabilidad de elegir  $V_n$  dado  $V_m$  está dada por:

$$\alpha(V_m \rightarrow V_n) = \frac{1}{2\delta V_{max}}$$

Mientras que la probabilidad de elegir  $\mathbf{r}_n^N$  dado  $\mathbf{r}_m^N$  está dada por:

$$\frac{\alpha(\mathbf{r}_m^N \rightarrow \mathbf{r}_n^N)}{\alpha(\mathbf{r}_n^N \rightarrow \mathbf{r}_m^N)} = \frac{d\mathbf{r}_n^N}{d\mathbf{r}_m^N}$$

Que se puede escribir como:

$$\frac{\alpha(\mathbf{r}_m^N \rightarrow \mathbf{r}_n^N)}{\alpha(\mathbf{r}_n^N \rightarrow \mathbf{r}_m^N)} = \frac{V_n^N ds_n^N}{V_m^N ds_m^N} = \left(\frac{V_n}{V_m}\right)^N$$

Con lo cual al incluir ambas probabilidades en el balance detallado se obtiene:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \frac{\alpha_{nm}\varphi_n}{\alpha_{mn}\varphi_m} = \frac{(1/2\delta V_{max})}{(1/2\delta V_{max})} \left(\frac{V_n}{V_m}\right)^N \frac{\varphi_n}{\varphi_m}$$

Además se tiene que:

$$\frac{\varphi_n}{\varphi_m} = \left[ \frac{e^{-\beta U_n - \beta P V_n}}{\Lambda(T)^{3N} N!} \times \frac{d\mathbf{r}^N dV}{\Delta(T, P, N)} \right] \left[ \frac{e^{-\beta U_m - \beta P V_m}}{\Lambda(T)^{3N} N!} \times \frac{d\mathbf{r}^N dV}{\Delta(T, P, N)} \right] = e^{-\beta \Delta U - \beta P \Delta V}$$

Por lo tanto:

$$\frac{P_{mn}^{acc}}{P_{nm}^{acc}} = \left(\frac{V_n}{V_m}\right)^N e^{-\beta \Delta U - \beta P \Delta V}$$

Al igual que en el colectivo canónico, lo anterior se puede satisfacer utilizando el criterio de Metropolis para el colectivo Isaobarico-isotermico:

$$P_{mn}^{acc} = \min \left[ 1, \left(\frac{V_n}{V_m}\right)^N e^{-\beta \Delta U - \beta P \Delta V} \right]$$

### Gibbs Ensemble

Considere dos fases A y B que se encuentran en equilibrio la una con la otra y que pueden intercambiar energía, volumen y partículas. Cuando se cumple esto, las condiciones

de equilibrio están dadas por el principio de máxima entropía, que para dos fases se puede escribir como:

$$\max[S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E_B, V_B, N_B)]$$

En general en el equilibrio se cumple que:

$$dS_A + dS_B = 0$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Dado que  $dE_A + dE_B = 0$ ,  $dV_A + dV_B = 0$  y  $dN_A + dN_B = 0$  se puede reescribir la ecuación anterior como:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)dE_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right)dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right)dN_A = 0$$

Obteniendo así que en el equilibrio se cumple que:

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Si se mantiene la temperatura constante en los dos sistemas al ponerlos en contacto con un baño térmico, se puede escribir a la función de partición del sistema conjunto como el producto de la función de partición de los subsistemas que lo componen.

$$Q(T, V_A, V_B, N_A, N_B) = Q_A(T, V_A, N_A)Q_B(T, V_B, N_B)$$

Si las fases están sujetas al intercambio de moléculas y volumen, se debe sumar la función de partición total del sistema sobre todos los posibles valores del volumen y partículas entre las dos fases, teniendo en cuenta que  $V = V_A + V_B$  y  $N = N_A + N_B$ , entonces:

$$\begin{aligned}
 Q(T, V, N) &= \sum_{N_A=0}^N \int_0^V Q_A(T, V_A, N_A) Q_B(T, V - V_A, N - N_A) \\
 &= \sum_{N_A=0}^N \int_0^V \left[ \frac{1}{N_A \Lambda(T)^{3N_A}} \int_{V_A} e^{-\beta U(\mathbf{r}_A^{N_A})} d\mathbf{r}_A^{N_A} \right] \left[ \frac{1}{(N - N_A) \Lambda(T)^{3(N - N_A)}} \int_{V - V_A} e^{-\beta U(\mathbf{r}_B^{N_B})} d\mathbf{r}_B^{N_B} \right] dV_A
 \end{aligned}$$

Combinando las integrales y simplificando se tiene:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{\Lambda(T)^{3N}} \sum_{N_A=0}^N \int_0^V \frac{1}{N_A! (N - N_A)!} \left[ \int_{V_A} e^{-\beta U(\mathbf{r}_A^{N_A})} d\mathbf{r}_A^{N_A} \right] \left[ \int_{V - V_A} e^{-\beta U(\mathbf{r}_B^{N_B})} d\mathbf{r}_B^{N_B} \right] dV_A$$

En el sistema completo, un microestado corresponde a la especificación de todas las partículas en cada sistema  $(\mathbf{r}_A^N, \mathbf{r}_B^N)$  y los valores de  $N_A$  y  $V_A$ .

$$\wp(\mathbf{r}_A^N, \mathbf{r}_B^N, N_A, V_A) \approx \frac{1}{N_A! (N - N_A)!} e^{-\beta U(\mathbf{r}_A^{N_A})} e^{-\beta U(\mathbf{r}_B^{N_B})}$$

Utilizando las ideas desarrolladas en los colectivos anteriores se puede llegar al criterio de Metropolis para el Gibbs ensemble, el cual queda como:

$$P_{mn}^{acc} = \min \left[ 1, \frac{N_A V_B}{(N_B + 1) V_A} e^{-\beta \Delta U_A - \beta \Delta U_B} \right] \quad \text{partícula transferida de A} \rightarrow \text{B}$$

$$P_{mn}^{acc} = \min \left[ 1, \frac{N_B V_A}{(N_A + 1) V_B} e^{-\beta \Delta U_A - \beta \Delta U_B} \right] \quad \text{partícula transferida de B} \rightarrow \text{A}$$

---

## Apéndice B

### Experimentos de adsorción de H<sub>2</sub>S

#### Experimento para obtener la curva de rompimiento.

Los experimentos de adsorción para obtener la curva de rompimiento se llevaron a cabo en un sistema casero (Fig. B.1). La columna de adsorción fue hecha en vidrio de cuarzo con un diámetro interno de 7 mm, con un lecho de vidrio poroso para contener la muestra. La columna de adsorción se cubrió con una chaqueta de calentamiento con temperatura controlada. La columna de corriente se controló con un cromatógrafo de gases (HP-5890) equipado con una columna HP-PLOT 1 y un detector de conductividad térmica (TCD). El GC está equipado con una válvula de inyección automática.

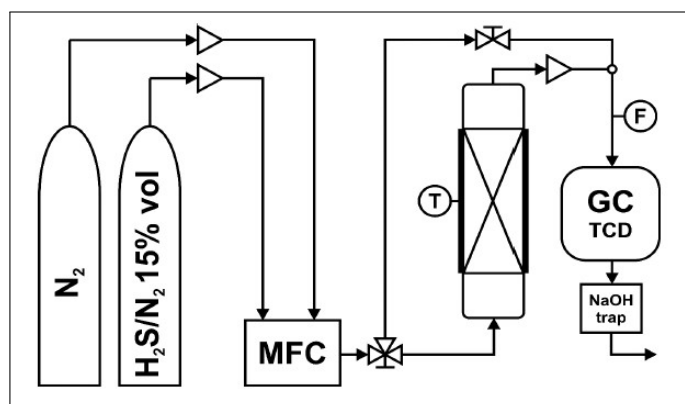


Figura B.1: Sistema utilizado en los experimentos para la adsorción de H<sub>2</sub>S de donde se obtuvieron las curvas de rompimiento.



Una muestra de MIL-53(Al)-TDC sometida a un intercambio de solventes con acetona se activó *in situ* a 200 °C durante 4 horas con un flujo constante de N<sub>2</sub> seco, luego era enfriada lentamente hasta 30 °C. Se ajustó la concentración de H<sub>2</sub>S con un controlador de flujo másico alimentado con dos líneas: N<sub>2</sub> seco y H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 15% vol. Los experimentos se llevaron a cabo a 30 °C y el flujo se analizó con un GC. La reactivación de la muestra fue a 200 °C durante 2 horas bajo un flujo de N<sub>2</sub> seco.

La capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S se calculó usando la ecuación que se muestra a continuación, donde V<sub>H<sub>2</sub>S</sub> representa la capacidad volumétrica de H<sub>2</sub>S ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), m la masa del adsorbente (g), F el flujo de entrada ( $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ), C<sub>f</sub> y C<sub>t</sub> las concentraciones de H<sub>2</sub>S afluente y la corriente respectivamente (% vol) y t el tiempo (min).

$$V_{H_2S} = \frac{F}{C_f m} \int_0^t (C_f - C_t)$$

Como se mencionó anteriormente, la columna de adsorción tiene un lecho de vidrio poroso, por lo tanto, se midió un ensayo en blanco antes de cada experimento para eliminar la contribución de adsorción de la columna. En la Fig. 4.5(a), los círculos azules representan la adsorción de la columna y los círculos negros representan la adsorción del MOF. Así, la capacidad volumétrica corregida del MIL-53(Al)-TDC (V<sub>H<sub>2</sub>S,corr</sub>) se estimó usando la siguiente ecuación.

$$V_{H_2S,corr} = V_{H_2S,blank} - V_{H_2S,saple}$$

La capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S como se informó q<sub>H<sub>2</sub>S</sub> (mol g<sup>-1</sup>), se estimó con la capacidad de adsorción volumétrica V<sub>H<sub>2</sub>S,corr</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) y la ley de gas ideal que se muestra a continuación. Donde p es la presión del sistema (77.3 Kpa), T la temperatura 303 K y R la constante ideal de los gases.

$$q_{H_2S} = \frac{V_{H_2S,corr} P}{RT}$$

## Experimentos de adsorción gravimétrica de H<sub>2</sub>S

En este experimento el H<sub>2</sub>S era generado *in situ* en un sistema aislado dentro de una caja seca, mezclando HCl<sub>aq</sub> y Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> como se muestra en la Fig. B.2. Luego, el H<sub>2</sub>S generado pasaba a través de una trampa de humedad (CaCl<sub>2</sub>). Finalmente, el H<sub>2</sub>S llegaba a la cámara de saturación, donde se activaron muestras de MIL-53(Al)-TDC durante 4 horas en vacío a 200 °C. La adsorción se controló gravimétricamente (con una balanza digital colocada dentro de la caja seca), en función del tiempo para finalmente alcanzar la saturación.

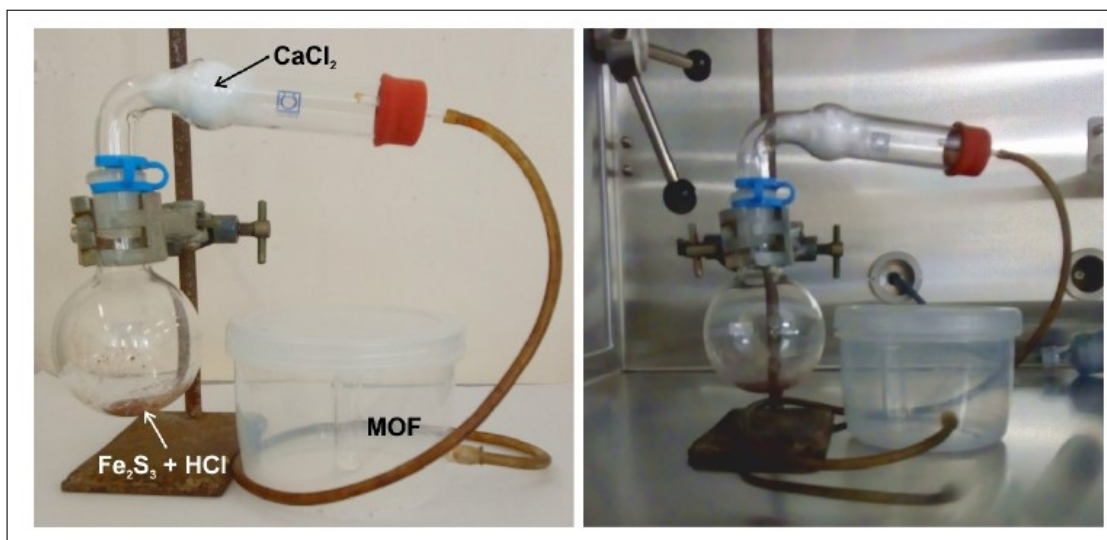


Figura B.2: Sistema utilizado en los experimentos gravimétricos para la adsorción de H<sub>2</sub>S

---

## Apéndice C

### Publicaciones derivadas de este trabajo.

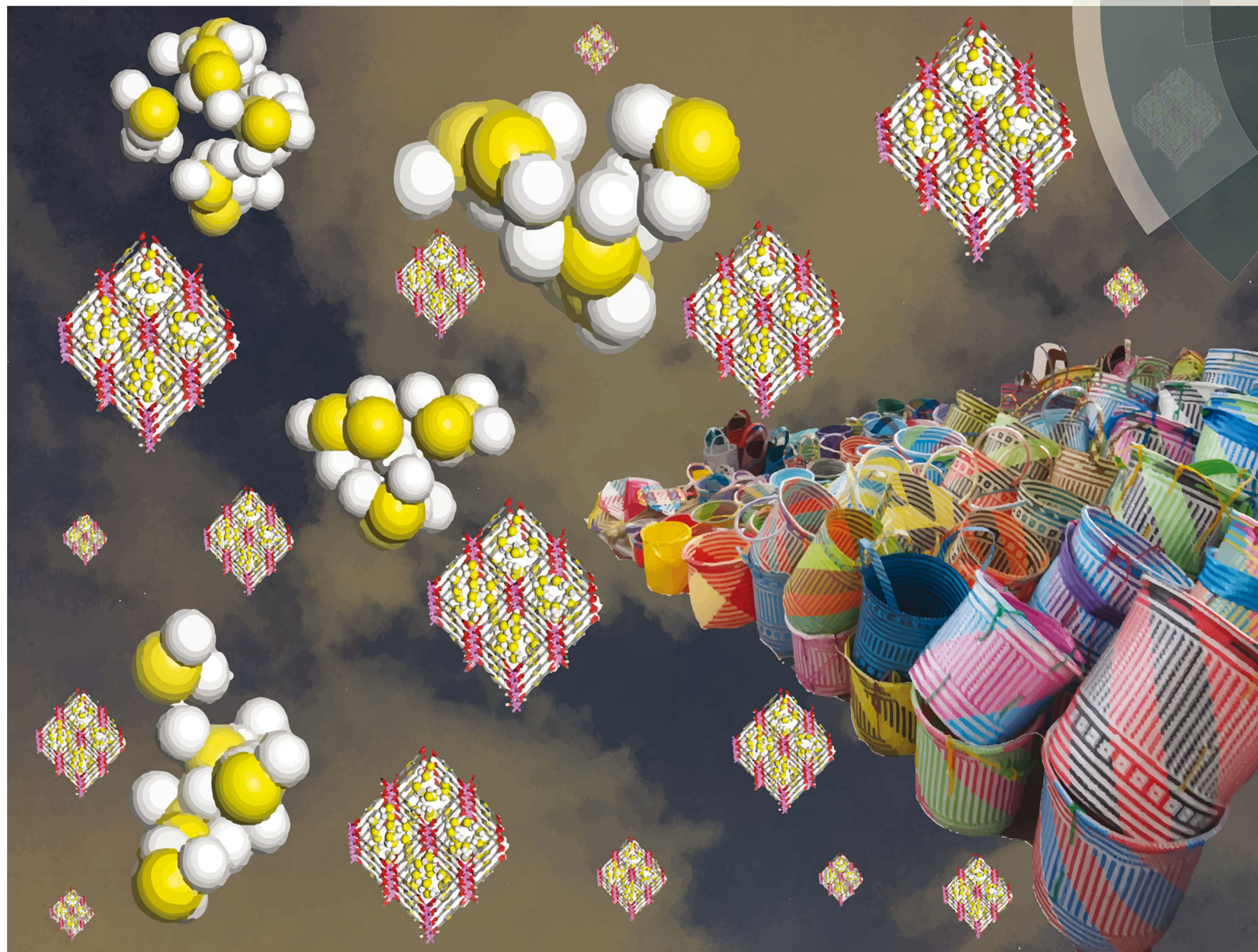
Derivado de este trabajo, se logró la publicación de tres artículos en revistas internacionales, a continuación se presentan las referencias y en las siguientes páginas se incluyen los mismos para comodidad del lector.

- J. Antonio Zárate, Elí Sánchez-González, Tamara Jurado-Vázquez, Aída Gutiérrez-Alejandre, Eduardo González-Zamora, Ivan Castillo, Guillaume Maurin and Ilich A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3049-3052.
- J. Antonio Zárate, Eduardo Domínguez-Ojeda, Elí Sánchez-González, Eva Martínez-Ahumada, Valeria B. López-Cervantes, Daryl R. Williams, Vladimir Martis, e Ilich A. Ibarra and José Alejandre, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 9203-9207.
- J. Antonio Zárate, Elí Sánchez-González, Daryl R. Williams, Eduardo González-Zamora, Vladimir Martis, Ana Martínez, Jorge Balmaseda, Guillaume Maurin and Ilich A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580-15584.

# ChemComm

Chemical Communications

rsc.li/chemcomm



ISSN 1359-7345



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

Celebrating  
IYPT 2019

## COMMUNICATION

Aída Gutiérrez-Alejandre, Guillaume Maurin,  
Ilich A. Ibarra *et al.*

Outstanding reversible H<sub>2</sub>S capture by an Al(III)-based MOF





## Outstanding reversible H<sub>2</sub>S capture by an Al(III)-based MOF†

J. Antonio Zárate,  <sup>‡,ab</sup> Eli Sánchez-González,  <sup>‡,a</sup> Tamara Jurado-Vázquez,  <sup>a</sup> Aída Gutiérrez-Alejandre,  <sup>\*c</sup> Eduardo González-Zamora,  <sup>d</sup> Ivan Castillo,  <sup>e</sup> Guillaume Maurin  <sup>\*b</sup> and Ilich A. Ibarra  <sup>\*a</sup>

Cite this: *Chem. Commun.*, 2019, 55, 3049

Received 26th November 2018,  
Accepted 24th January 2019

DOI: 10.1039/c8cc09379b

rsc.li/chemcomm

**The MOF-type MIL-53(Al)-TDC was demonstrated to be an optimal adsorbent for H<sub>2</sub>S capture combining an unprecedented uptake at room temperature, excellent cyclability and low-temperature regeneration.**

Hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) is a harmful chemical present in natural gas and biogas, and emitted by different chemical industries, *e.g.*, the oil desulfurization process at oil refineries.<sup>1</sup> H<sub>2</sub>S is considered as a major air pollutant due to its negative environmental impact, mainly associated with acid rain,<sup>2</sup> and high toxicity to humans leading to severe nervous system illnesses.<sup>3</sup> Current techniques to capture and separate H<sub>2</sub>S include reactive and non-reactive absorption (*e.g.*, alkanolamines and ionic liquids), adsorption (*i.e.*, zeolites, metal oxides and activated carbons), membrane separation (polymeric and ceramic) and cryogenic distillation.<sup>1b</sup> In the field of adsorption, the development of new and emerging sorbents capable of capturing high amounts of H<sub>2</sub>S (*via* physisorption processes) is increasingly investigated.<sup>4</sup> Typically, a hybrid TiO<sub>2</sub>/zeolite composite demonstrated a total H<sub>2</sub>S capacity of 0.13 mmol g<sup>-1</sup>,<sup>4b</sup> with regeneration achieved by basic washing

and calcination, which is an inefficient energy process.<sup>4b</sup> Alternatively, alkaline activated carbon materials<sup>4c</sup> demonstrated a higher H<sub>2</sub>S uptake of 6.18 mmol g<sup>-1</sup>, however, associated with a lesser regeneration due to the chemisorption phenomenon. Different hybrid porous materials, namely Metal–Organic Frameworks (MOF), have been envisaged for the capture of H<sub>2</sub>S; however, some of them have the main disadvantage of showing poor chemical stability.<sup>5</sup> For example, De Weireld *et al.*<sup>5b</sup> investigated the H<sub>2</sub>S adsorption properties of an extensive series of MIL-*n* porous materials and they reported the structural collapse of MIL-53(Fe) due to the formation of iron sulfide. Zou<sup>6</sup> and Eddaoudi<sup>7</sup> also demonstrated the decomposition of diverse MOF materials (Zn-MOF-74, Cu-BTC, MOF-5, MIL-100(Fe) gel, In-soc-MOF and Fe-soc-MOF) upon H<sub>2</sub>S adsorption. Conversely, Bordiga *et al.*<sup>8</sup> reached a 4.98 mmol H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> capture in MOF-74(Ni) observing a high stability of the material by powder X-ray diffraction (PXRD). However, chemically stable MOF materials that exhibit open metal sites (*e.g.*, MOF-74), or other functional groups, often show difficulty to desorb H<sub>2</sub>S due to very high host-guest binding within the pores either *via* strong physisorption or even by chemisorption. Thus, desorption of H<sub>2</sub>S is unwittingly accompanied by an undesirable large energy penalty.<sup>9</sup> Moreover, an ideal H<sub>2</sub>S adsorbent needs to demonstrate high H<sub>2</sub>S cyclability under industrially practical pressure-swing desorption conditions.<sup>10</sup> So far, the MOF Ni-CPO reported by Morris *et al.*<sup>11</sup> shows the highest H<sub>2</sub>S uptake performance, *i.e.* 12.0 mmol g<sup>-1</sup> (at 30 °C and 1 bar), without any degradation of its crystalline structure. Although they demonstrated a small loss of gas capacity over a six-month period, a comprehensive regeneration study was not presented.<sup>11</sup>

Recently, Stock *et al.*<sup>12</sup> reported the synthesis of a water-stable microporous MOF material entitled MIL-53(Al)-TDC [Al(OH)TDC]. This Al-based MOF is constructed using 2,5-thiophenedicarboxylate (TDC) ligands and Al(III)-oxygen octahedra [AlO<sub>4</sub>trans-(μ-OH)<sub>2</sub>], and crystallises in the *Pmna* space group. Each Al(III) centre is coordinated by six oxygen atoms from four different TDC ligands and two hydroxyl (μ-OH) groups (Fig. S1, ESI†). The overall framework structure of MIL-53(Al)-TDC shows square shape channels with a diameter of approximately 9.2 × 8.9 Å

<sup>a</sup> Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx; Fax: +52(55) 5622-4595

<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France. E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr

<sup>c</sup> Unidad de Catálisis, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: aidag@unam.mx

<sup>d</sup> Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P., 09340, Ciudad de México, Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Química y Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: Crystal structure of MIL-53(Al)-TDC, experimental, PXRD and SEM experiments after H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S breakthrough experiments on known MOF materials, H<sub>2</sub>S desorption by Hi-Res TGA and molecular simulations. See DOI: 10.1039/c8cc09379b

‡ These authors contributed equally to this work.

(Fig. S1, ESI†). This material has been previously evaluated, by our group, for CO<sub>2</sub> capture<sup>13</sup> and very recently Janiak and co-workers<sup>14</sup> demonstrated its promising properties in regard to heat transformation applications. Herein, MIL-53(Al)-TDC is demonstrated to exhibit the highest H<sub>2</sub>S capture ever reported for any adsorbent to the best of our knowledge along with the retention of its crystalline structure after multiple H<sub>2</sub>S adsorption/desorption cycles and an excellent regeneration at relatively low temperature. Advanced experimental and computational tools have been further coupled to gain insights into the molecular mechanisms responsible for this spectacularly high and reversible adsorption behaviour.

The adsorption of H<sub>2</sub>S by MIL-53(Al)-TDC (activated at 200 °C for 4 hours under a flow of dry N<sub>2</sub> gas) was evaluated by a series of breakthrough experiments and corroborated by gravimetric measurements both at 30 °C and 1 bar (see Experimental ESI,† Fig. S4–S6). The adsorption capacities obtained are reported in Table S1 and Fig. S4 (ESI†). In the breakthrough experiments, the H<sub>2</sub>S concentration studied (5 vol% H<sub>2</sub>S, 95 vol% N<sub>2</sub>) led to a gas uptake equal to 18.13 mmol H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>, *i.e.* 618 mg H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> (see Fig. 1, first cycle), which corresponds to 585 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>. This outstanding H<sub>2</sub>S adsorption capacity is by far the highest value reported at 30 °C and 1 bar for a MOF material, to the best of our knowledge, since this uptake is about 66% higher than the record reported by Morris *et al.*<sup>11</sup>

To validate our experimental H<sub>2</sub>S breakthrough system, we assessed the H<sub>2</sub>S adsorption performances of previously reported MOFs, *i.e.*, Mg-CUK-1: 1.4 mmol g<sup>-1</sup>, MOF-74(Zn): 1.6 mmol g<sup>-1</sup>, HKUST-1: 1.1 mmol g<sup>-1</sup> and MIL-101(Cr): 0.4 mmol g<sup>-1</sup>. Our in-house experimental setup exhibited very similar H<sub>2</sub>S total captures to the existing data (see Fig. S12 and Table S2, ESI†), corroborating the reliability of our breakthrough measurements. Additionally, kinetic gravimetric H<sub>2</sub>S uptake experiments were performed (see ESI†) with a total H<sub>2</sub>S capture of 18.1 mmol g<sup>-1</sup> (see Fig. S6, ESI†). This kinetic experiment was in good agreement with the total H<sub>2</sub>S uptake obtained from the breakthrough experiments (18.5 mmol g<sup>-1</sup>). Later, the H<sub>2</sub>S saturated sample was re-activated (see Experimental ESI†) and another kinetic H<sub>2</sub>S

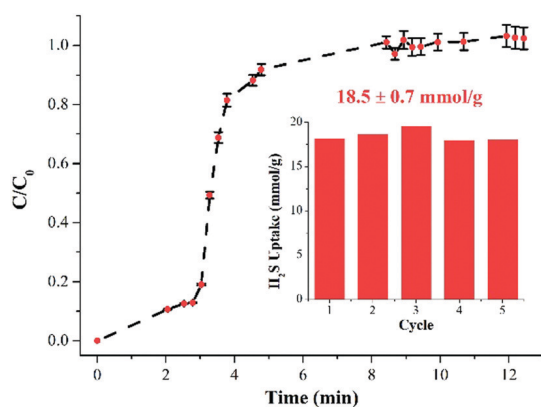


Fig. 1 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S adsorption by MIL-53(Al)-TDC at 30 °C and 1 bar using a feed H<sub>2</sub>S concentration of 5 vol%. The total H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> flow rate was 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. The inset shows the comparative adsorption capacities for each cycle.

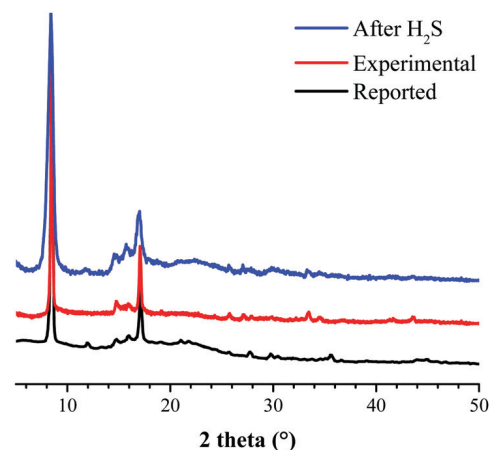


Fig. 2 PXRD patterns for the MIL-53(Al)-TDC sample before (red) and after the H<sub>2</sub>S adsorption experiment (blue). Previously reported PXRD pattern (black).<sup>12</sup>

uptake experiment was carried out (as previously described), to reach a total H<sub>2</sub>S capture of 18.6 mmol g<sup>-1</sup>.

We further demonstrated that MIL-53(Al)-TDC retains its crystal structure upon H<sub>2</sub>S exposure as evidenced by the PXRD analysis collected on the material after H<sub>2</sub>S adsorption (see Fig. 2) and under an atmosphere of H<sub>2</sub>S (see Fig. S20, ESI†). As a further step, we explored the H<sub>2</sub>S regeneration-capacity of MIL-53(Al)-TDC, by cycling H<sub>2</sub>S experiments at 5 vol% H<sub>2</sub>S on the same MIL-53(Al)-TDC sample. Cycling adsorption–desorption results showed that the H<sub>2</sub>S adsorption capacity remained constant during the five adsorption–desorption cycles (18.5 ± 0.7 mmol g<sup>-1</sup>, Fig. 1), which suggests that H<sub>2</sub>S was completely desorbed when the sample was re-activated (200 °C for 2 hours under a flow of dry N<sub>2</sub> gas, see Experimental: H<sub>2</sub>S adsorption experiments ESI†) prior to any next adsorption cycle (see ESI†). The extremely high stability of the H<sub>2</sub>S cycled MIL-53(Al)-TDC sample was further checked by PXRD, scanning electron microscopy (SEM) analyses and N<sub>2</sub> adsorption isotherms, confirming the retention of its crystal structure (Fig. S7–S11, ESI†).

Finally, a high definition TGA (High-Resolution technique, dynamic rate TGA) experiment (see Fig. S13, ESI†) was performed on this H<sub>2</sub>S saturated sample showing a weight loss, from room temperature to 65 °C, corresponding to 18.6 H<sub>2</sub>S mmol g<sup>-1</sup>. This experiment confirmed not only the regeneration of the material, but more importantly the relatively low energy requirement (approximately 65 °C) to fully desorb H<sub>2</sub>S.

In order to further investigate the interactions between H<sub>2</sub>S and MIL-53(Al)-TDC, *in situ* DRIFT experiments were performed at 30 °C. Fig. 3 shows the IR spectra for MIL-53(Al)-TDC samples: before (activated sample, see Experimental) and after H<sub>2</sub>S adsorption (under an atmosphere of H<sub>2</sub>S). The activated sample showed a typical sharp absorption band, at 3698 cm<sup>-1</sup>, assigned to the O–H stretching vibration mode of the μ-OH group bridged with two aluminium metal centres. Additional absorption bands, characteristic of the carboxylate groups in the 1600–1300 cm<sup>-1</sup> region and at 3097 cm<sup>-1</sup>, due to the C–H stretching vibration of the thiophene, were also found.<sup>15</sup> After the H<sub>2</sub>S adsorption, an

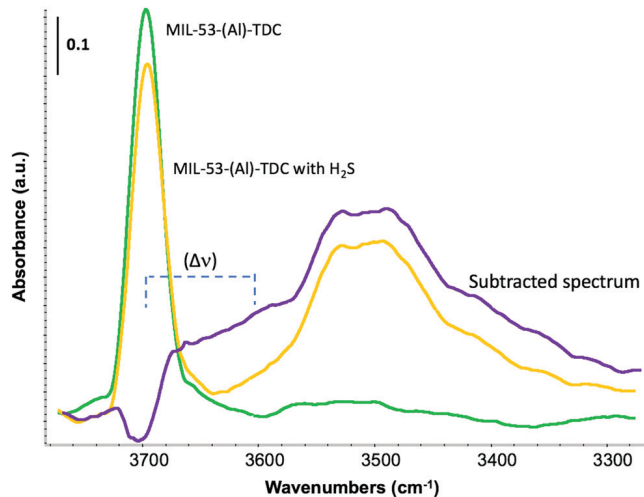


Fig. 3 DRIFT spectra at 30 °C of activated MIL-53(Al)-TDC (green); MIL-53(Al)-TDC after H<sub>2</sub>S adsorption (yellow) and the subtracted spectrum (purple).

intense broad IR absorption band appeared at  $\sim 3491$  cm<sup>-1</sup>, suggesting the formation of hydrogen bonds between H<sub>2</sub>S molecules themselves confined in the pores of MIL-53(Al)-TDC (see Fig. 3) similarly to what has been previously evidenced in the case of MIL-53(Cr) and MIL-47(V).<sup>16</sup> An additional weak band appeared at lower wavenumbers ( $2588$  cm<sup>-1</sup>, see Fig. S14, ESI<sup>†</sup>), which was assigned to the  $\nu$ (S-H) vibration mode. A characteristic band from the stretching vibration of C-S bonds (thiophene ring) was identified at  $\sim 1113$  cm<sup>-1</sup> (Fig. S15, ESI<sup>†</sup>). The band at  $3698$  cm<sup>-1</sup>, attributed to the  $\mu$ -OH group, showed a small decrease in intensity. Precisely, the interactions between the  $\mu$ -OH groups and H<sub>2</sub>S molecules, lead to a shift of the maximum of the O-H stretching vibration band (approximately  $3700$  cm<sup>-1</sup>) to a lower wavenumber ( $3618$  cm<sup>-1</sup>) as well as its broadening (see Fig. 3). By taking the DRIFT spectra difference, the subtracted spectrum showed a small negative band (see Fig. 3) (red shift of about  $80$  cm<sup>-1</sup>) corresponding to only a relatively weak interaction between H<sub>2</sub>S and the  $\mu$ -OH groups. This observation might suggest that the adsorbed molecules can also interact with other functionalities of the MOF material, *e.g.*, the thiophene ring that could be responsible for the intense band observed at  $\sim 3491$  cm<sup>-1</sup>.

Finally, the corresponding H<sub>2</sub>S adsorbed bands at  $\sim 3491$  cm<sup>-1</sup> and  $1113$  cm<sup>-1</sup>, disappeared after only flowing dry N<sub>2</sub> gas (inside the DRIFT chamber) at room temperature. This indicated that the H<sub>2</sub>S molecules were weakly adsorbed within the pores of MIL-53(Al)-TDC. Indeed, after flowing dry N<sub>2</sub> gas inside the DRIFT chamber, the so-obtained DRIFT spectrum was very similar to that of the pristine material, supporting a complete evacuation of H<sub>2</sub>S (see Fig. S16, ESI<sup>†</sup>).

To gain further insight into the adsorption behavior of H<sub>2</sub>S at the atomic level, Monte Carlo simulations were performed in the Canonical ensemble (*NVT*) for different loadings corresponding to the experimental findings.

Our calculations evidenced that at low loading, H<sub>2</sub>S interacts *via* its S-atom with the H-atom of the  $\mu$ -OH group with a mean

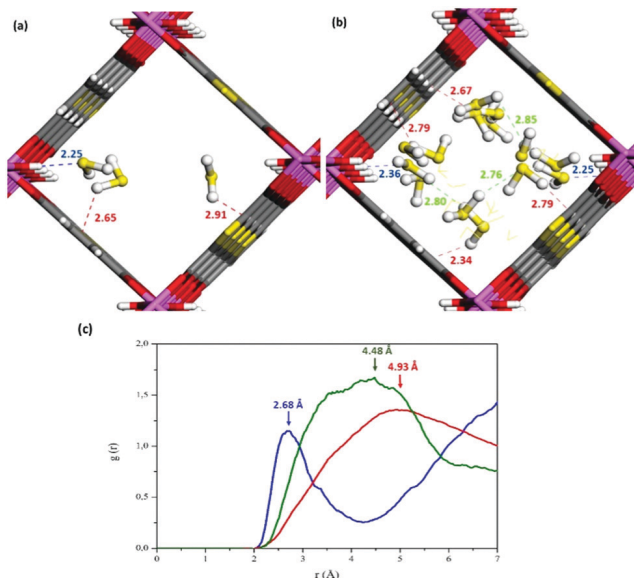


Fig. 4 Illustrative arrangements of H<sub>2</sub>S in the pores of MIL-53-TDC generated from the MC simulations at (a)  $0.5$  mmol g<sup>-1</sup> and (b)  $18.5$  mmol g<sup>-1</sup>. (c) Radial distribution functions for the atom pairs C<sub>org</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> and S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>μ-OH</sub> (interactions: blue, S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>μ-OH</sub>; red, C<sub>org</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> and green, S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) calculated at saturation. The distances are reported in Å. (Al, pink; O, red; S, yellow; C, grey; H, white).

characteristic distance of  $2.68$  Å as defined by the plot of the radial distribution function (RDF) for the corresponding atom pair reported in Fig. 4c. This scenario corresponds to a relatively weak hydrogen bond interaction, which is reminiscent with what we already reported in other MOFs containing hydroxyl groups<sup>5f,15,17</sup> including MIL-125(Ti), MIL-53(Cr), MIL-68(Al) and CUK-1(Mg), and consistent with the IR findings. We have also revealed that H<sub>2</sub>S also interacts with the thiophene linker associated with separating distances that are above  $3$  Å (see corresponding RDF Fig. 4c). Finally, the RDF for the S<sub>H<sub>2</sub>S</sub>-H<sub>H<sub>2</sub>S</sub> pair evidences that the hydrogen bonds between the H<sub>2</sub>S molecules are similar to that obtained in the previous MOFs.<sup>5f,15,17</sup> The guest molecules tend to arrange themselves along the channel in such a way to form dimers at high loading. An illustration of these interactions and the resulting arrangements of H<sub>2</sub>S in the pores of MIL-53(Al)-TDC are provided in Fig. 4a and b at low and saturated loading, respectively. Furthermore, the H<sub>2</sub>S adsorption enthalpy at low coverage was simulated to be  $-23.2$  kJ mol<sup>-1</sup> which corresponds to a moderate strength of host/guest interactions. This energetic behavior explains the IR findings and the easy regeneration of the material after H<sub>2</sub>S adsorption.

In summary, MIL-53(Al)-TDC was established to be a highly robust MOF for the capture of acidic H<sub>2</sub>S. MIL-53(Al)-TDC demonstrated the highest H<sub>2</sub>S adsorption ( $18.1$  mmol g<sup>-1</sup>) ever reported for any adsorbent to the best of our knowledge. Its chemical stability towards H<sub>2</sub>S (retention of the framework crystallinity and total H<sub>2</sub>S adsorption capacity) was experimentally established by PXRD, SEM analyses and H<sub>2</sub>S adsorption-desorption experimental cycles. *In situ* DRIFT experiments showed the formation of hydrogen bonds between H<sub>2</sub>S molecules themselves

confined in the pores of MIL-53(Al)-TDC, a small perturbation of the  $\mu$ -OH group by H<sub>2</sub>S and an overall weak H<sub>2</sub>S adsorption within the pores of MIL-53(Al)-TDC. Molecular simulations provided us with the preferential adsorption sites for the H<sub>2</sub>S molecules inside the channels of MIL-53(Al)-TDC and a moderate adsorption enthalpy for H<sub>2</sub>S ( $-23.2$  kJ mol<sup>-1</sup>), and confirmed the regeneration viability of MIL-53(Al)-TDC, under mild conditions. A future step will be to consider the incorporation of this MOF into a polymer matrix to fabricate a hybrid mixed-matrix membrane that has been demonstrated as a viable process to capture H<sub>2</sub>S in real conditions.<sup>18</sup>

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), CONACyT (1789), PAPIIT UNAM (IN101517), Mexico for financial support. E. G.-Z. thanks CONACyT (236879), Mexico for financial support. J. A. Z. thanks PhD CONACyT grant (577325), Mexico. G. M. thanks the Institut Universitaire de France. The authors also thank U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions and language editing and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

- (a) R. J. Reiffenstein, W. C. Hulbert and S. H. Roth, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1992, **32**, 109; (b) M. S. Shah, M. Tsapatsis and J. I. Siepmann, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 9755.
- T. L. Guidotti, *Int. J. Toxicol.*, 2010, **29**, 569.
- F. Cesano, S. Bertarione, A. Piovano, G. Agostini, M. M. Rahman, E. Groppo, F. Bonino, D. Scarano, C. Lamberti, S. Bordiga, L. Montanari, L. Bonoldi, R. Millini and A. Zecchina, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 123.
- (a) C. Petit, B. Mendoza and T. J. Bandoz, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 3678; (b) C. Liu, R. Zhang, S. Wei, J. Wang, Y. Liu, M. Li and R. Liu, *Fuel*, 2015, **157**, 183; (c) R. Yan, D. T. Liang, L. Tseng and J. H. Tay, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 4460.
- (a) E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419; (b) L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey and G. D. Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8775; (c) L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Olivier, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Weireld, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2047; (d) G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu, K. Zhang, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, C. Zhang, S. Yi, M. Eddaoudi and W. J. Koros, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 283; (e) M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma and C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.*, 2009, **155**, 553; (f) E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J. Raziq Alvarez, J. E. Reynolds, III, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16900; (g) S. Vaesen, V. Guillerme, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin and G. De Weireld, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10082.
- J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao and R. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 13249.
- Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, D. Alezi, O. Shekhah, P. M. Bhatt, Z. Chen, K. Adil, S. Vaesen, G. De Weireld, M. Pang, M. Suetin, A. J. Cairns, V. Solovyeva, A. Shkurenko, O. El Tall, G. Maurin and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3293.
- S. Chavan, F. Bonino, L. Valenzano, B. Civalleri, C. Lamberti, N. Acerbi, J. H. Cavka, M. Leistner and S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15615.
- R.-T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, 1997, ch. 2, pp. 9–26.
- G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu, K. Zhang, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, C. Zhang, S. Yi, M. Eddaoudi and W. J. Koros, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 283.
- P. K. Allan, P. S. Wheatley, D. Aldous, M. I. Mohideen, C. Tang, J. A. Hriljac, I. L. Megson, K. W. Chapman, G. De Weireld, S. Vaesen and R. E. Morris, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4060.
- C. B. L. Tschense, N. Reimer, C. W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W. J. Chen, C. H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker and N. Stock, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2017, **643**, 1600.
- G. A. González-Martínez, T. Jurado-Vázquez, D. Solís-Ibarra, B. Vargas, E. Sánchez-González, A. Martínez, R. Vargas, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 9459.
- N. Tannert, S. Ernst, C. Jansen, H. Bart, S. Henninger and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 17706.
- J. D. L. Dutra, R. O. Freire and F. C. Machado, *J. Solid State Chem.*, 2015, **227**, 68.
- L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Olivier, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Weireld, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2047.
- (a) S. Vaesen, V. Guillerme, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin and G. De Weireld, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10082; (b) Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10210.
- G. Liu, A. Cadiau, Y. Liu, K. Adil, V. Chernikova, I.-D. Carja, Y. Belmabkhout, M. Karunakaran, O. Shekhah, C. Zhang, A. K. Itta, S. Yi, M. Eddaoudi and W. J. Koros, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 14811.



High and energy-efficient reversible SO<sub>2</sub> uptake by a robust Sc(III)-based MOF†

Cite this: DOI: 10.1039/c9ta02585e

Received 9th March 2019  
Accepted 18th April 2019

DOI: 10.1039/c9ta02585e

rsc.li/materials-a

J. Antonio Zárate,<sup>‡ab</sup> Elí Sánchez-González,<sup>‡a</sup> Daryl R. Williams,<sup>c</sup>  
Eduardo González-Zamora,<sup>‡d</sup> Vladimir Martis,<sup>e</sup> Ana Martínez,<sup>df</sup>  
Jorge Balmaseda,<sup>‡f</sup> Guillaume Maurin<sup>‡\*b</sup> and Ilich A. Ibarra<sup>‡\*a</sup>

The MOF-type MFM-300(Sc) is demonstrated to be an optimal adsorbent for SO<sub>2</sub> capture combining high uptake, good stability and excellent cyclability involving a remarkable facile regeneration at room temperature. Interestingly, this MOF shows a drastic enhancement on its SO<sub>2</sub> uptake by 40% when a small amount of ethanol is preliminary adsorbed.

Sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), considered as one of the most hazardous chemicals, is a colourless, non-flammable gas with a strong odour. The presence of this gas in the atmosphere is not only induced by natural events (volcanoes and wildfires) but mostly created by alarmingly increasing anthropogenic activities (fossil fuel combustion; e.g., coal-fired electricity generating units).<sup>1</sup> This hazardous pollutant contributes to a drastic decrease of the air quality in our modern society.<sup>2</sup> SO<sub>2</sub> provokes severe health issues including alterations of the respiratory system (e.g., broncho-constriction in lung function).<sup>3</sup> Typically, an exposure to only 1.5 ppm of SO<sub>2</sub> for a few minutes can cause

a temporary incapability to breath normally. Moreover, this chemical is highly soluble in water and forms sulphurous acid further converted to sulfuric acid, the main component of acid rain which can damage plants, accelerate the corrosion of metals and attack limestone, marble, mortar, *etc.*<sup>1,2</sup> The harmful impact of this pollutant present in atmosphere is also catastrophic in terms of global warming, ozone depletion and climate change.<sup>1-3</sup> This dramatic situation critically urges for a significant reduction of this toxic molecule, essential to save our environment and protect billions of humans.

The current desulphurization strategy is based on the use of aqueous alkaline solutions and/or wet-sulphuric-acid processes.<sup>4</sup> However, these techniques produce large amounts of waste-water and traces of SO<sub>2</sub> can be left behind (approximately 400 ppm (ref. 5)), representing a major health risk according to the World Health Organization (WHO).<sup>6</sup> Therefore, adsorptive SO<sub>2</sub> capture strategies have been suggested as more efficient and effective alternatives.<sup>7</sup> The development of new and emerging sorbent materials capable to capture high amounts of SO<sub>2</sub> *via* physisorption processes is increasingly explored.<sup>7</sup> Although, standard porous materials such as zeolites, activated carbons and silica have been envisaged for SO<sub>2</sub> capture so far, they usually show low adsorption capacities and, in many cases, they undergo structure degradation upon SO<sub>2</sub> exposure due to the corrosive nature of this pollutant.<sup>8</sup>

More recently, the hybrid porous materials, namely Metal–Organic Frameworks (MOF), have been considered for SO<sub>2</sub> capture however, only a few of them proved to be stable upon SO<sub>2</sub> exposure.<sup>9</sup> In particular, Carson-Meredith *et al.*<sup>10</sup> revealed that a series of MOFs incorporating open metal sites degrade in the presence of SO<sub>2</sub>. Peterson and co-workers<sup>11</sup> also demonstrated the decomposition of composites made of HKUST-1.

Conversely, exceptional chemically-stable MOF materials to SO<sub>2</sub> have been reported by Schröder and Yang.<sup>12</sup> Specifically, MFM-300(Al) (MFM = Manchester Framework Material; [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)], L<sup>1</sup> = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate = C<sub>16</sub>O<sub>8</sub>H<sub>6</sub>), an Al(III)-based MOF, previously known as NOTT-300, is a 3D open framework which comprises infinite [AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]

<sup>a</sup>Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx; Tel: +52-55-5622-4595

<sup>b</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France. E-mail: guillaume.maurin1@umontpellier.fr

<sup>c</sup>Surfaces and Particle Engineering Laboratory (SPEL), Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

<sup>d</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad de México, Mexico  
<sup>e</sup>Surface Measurement Systems, Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, London HA0 4PE, UK

<sup>f</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: Crystal structure of MFM-300(Sc), experimental, PXRD experiments after SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> adsorption experiments, Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) and molecular simulations. See DOI: 10.1039/c9ta02585e

‡ These authors contributed equally to this work.

octahedral chains bridged by mutually  $\mu$ -OH groups, and further linked by tetradentate ligands ( $L^1$ ).<sup>12</sup> This Al-MOF demonstrated a very high  $SO_2$  uptake ( $7.1 \text{ mmol g}^{-1}$ ), at 298 K and 1 bar.<sup>12</sup> MFM-300(In), an In(III)-based MOF material isostructural to MFM-300(Al), showed an enhanced  $SO_2$  uptake ( $8.3 \text{ mmol g}^{-1}$ ), at 298 K and 1 bar and a good stability towards  $SO_2$  under dry and humid conditions, although no cycling experiments were reported.<sup>13</sup> By taking the advantage of the significant  $SO_2$  adsorption properties of this robust material (MFM-300(In)), Eddaoudi and Salama fabricated an advanced chemical capacitive sensor for the detection of very low concentrations of  $SO_2$  ( $\approx 5$  ppb) at room temperature.<sup>14</sup> Very recently, the Zn-based MFM-601 MOF was revealed to adsorb the highest  $SO_2$  uptake ( $12.3 \text{ mmol g}^{-1}$ ) at 298 K and 1 bar, however we can emphasise that its regeneration requires relatively harsh conditions.<sup>15</sup>

MFM-300(Sc), formerly known as NOTT-400, was previously reported by Champness and Schröder (see Fig. S1, ESI†).<sup>16</sup> This Sc(III)-based MOF isostructural to MFM-300(Al) and MFM-300(In), crystallises in the chiral tetragonal space group  $I4_122$  and shows a binuclear  $[Sc_2(\mu\text{-OH})]$  node. Each Sc(III) centre is octahedrally coordinated to six O-donors, four from different carboxylate groups of BPTC ligand (BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate), and two from two different  $\mu$ -OH groups, see Fig. S1, ESI†. MFM-300(Sc) exhibits an overall 3D framework structure with a channel of  $8.1 \text{ \AA}$  (Fig. S1, ESI†).<sup>16</sup> This water stable MOF MFM-300(Sc) showed interesting properties for the adsorption of diverse gases including  $H_2$ ,<sup>16</sup>  $CO_2$ ,<sup>17</sup>  $CH_4$  (ref. 17) and vapours:  $I_2$  (ref. 18) and  $H_2O$ .<sup>19</sup>

Herein, MFM-300(Sc) is demonstrated to exhibit a  $SO_2$  uptake of  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$  at 298 K and 1 bar significantly higher compared to its Al- and In-analogues, along with the retention of this level of performance after multiple  $SO_2$  adsorption/desorption cycles owing to the high stability of its crystalline structure. Most importantly, the reactivation of the MFM-300(Sc) sample during the cycling experiments was performed at room temperature, that makes the adsorptive process highly energy-efficient. Advanced experimental and computational tools have been further coupled to gain insight into the molecular mechanisms responsible for the adsorption of  $SO_2$  and the promising  $SO_2/CO_2$  separation ability of this material. We further emphasized that a drastic  $SO_2$  capture enhancement by approximately 40% is obtained when a small amount of EtOH is pre-adsorbed in MFM-300(Sc).

MFM-300(Sc) was synthesised following the previously reported recipe,<sup>16</sup> powder X-ray diffraction (PXRD) and thermogravimetric analysis (TGA) experiments confirmed the phase purity of the material (see Experimental details, Fig. S2 and S3, ESI†). An acetone-exchanged sample of MFM-300(Sc) was activated at 453 K and  $1.7 \times 10^{-3}$  Torr for 100 min and  $N_2$  adsorption isotherm, at 77 K, demonstrated a BET area of approximately  $1360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a total pore volume of  $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (see Fig. S4, ESI†) in excellent agreement with the theoretical values calculated from the crystal structure using a geometric method ( $1390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  respectively).

The adsorption–desorption  $SO_2$  isotherm was then performed on an activated sample of MFM-300(Sc), at 298 K up to 1

bar, with the aid of a Dynamic Gravimetric Gas/Vapour Sorption Analyser, DVS vacuum (Surface Measurement Systems Ltd). The resulting adsorption isotherm is of type-I with a steep  $SO_2$  uptake, from 0 to 0.05 bar, of  $7.0 \text{ mmol g}^{-1}$ . The isostructural MFM-300(In) was shown to exhibit a lower  $SO_2$  capture of  $5.9 \text{ mmol g}^{-1}$  at the same low pressure (50 mbar).<sup>13</sup> This MOF material, as mentioned, was used for the construction of a  $SO_2$  sensor<sup>14</sup> in the search of practical applications where a high  $SO_2$  uptake at low pressure is crucial. Thus, MFM-300(Sc) could be incorporated into a very promising, sensitive and selective  $SO_2$  sensor device. From 0.05 bar to 0.2 bar the  $SO_2$  uptake gradually increases to finally reach at 1 bar a value of  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$  (see Fig. 1). We further explored the performance of the MFM-300(Al) for comparison. We evidenced that the  $SO_2$  uptake at 1 bar ( $7.2 \text{ mmol g}^{-1}$ , see Fig. S22†) remains below that recorded for the Sc-analogue. The whole  $SO_2$  adsorption isotherm for MFM-300(Sc) is extremely well reproduced by the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. This observation emphasises that the optimal  $SO_2$  adsorption performance is achieved with the consideration of our activated MFM-300(Sc). This  $SO_2$  uptake is higher than that previously reported for the In-analogue which is characterised by a lower BET area and pore volume ( $1071 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  respectively)<sup>13</sup> compared to MFM-300(Sc).

The isosteric heat of adsorption evaluated for  $SO_2$  at low coverage ( $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) was found to be in very good agreement with the GCMC simulated adsorption enthalpy ( $-33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). This relatively high  $SO_2$ /MOF energetics is consistent with the sudden increase of the amount adsorbed at very low pressure. Analysis of the adsorption mechanism revealed that the high  $SO_2$  affinity of MFM-300(Sc) comes from a strong interaction between the gas molecules *via* its O-atom and the H-atom from the  $\mu$ -OH group, as illustrated by the GCMC snapshots reported in Fig. S15.†

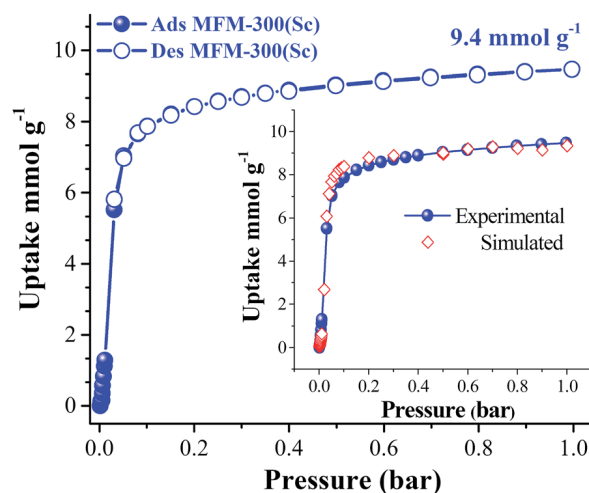


Fig. 1 Experimental  $SO_2$  adsorption–desorption isotherm collected for a fully activated MFM-300(Sc) sample (filled blue circles = adsorption; open blue circles = desorption) at 298 K and up to 1 bar. The inset shows the comparison between the experimental  $SO_2$  adsorption isotherm (filled blue circles) and the corresponding GCMC simulated  $SO_2$  data (open red rhombus).

Cycling  $\text{SO}_2$  experiments at 298 K and 1 bar were further realized in order to assess the stability of the  $\text{SO}_2$  adsorption performances and the regeneration-capacity of MFM-300(Sc). Thus, after the first  $\text{SO}_2$  adsorption-desorption cycle, the re-activation of this sample was conducted by only applying vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) for 30 minutes at 298 K. We demonstrated that the  $\text{SO}_2$  adsorption capacity remains constant during 10 adsorption-desorption cycles ( $9.45 \pm 0.15 \text{ mmol g}^{-1}$ , see Fig. 2). This reveals that  $\text{SO}_2$  is fully released during the subsequent desorption cycles. PXRD analyses of the materials after 10 adsorption/desorption cycles confirmed the retention of the crystal structure (see Fig. S5, ESI<sup>†</sup>) while  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K evidenced that the porosity is not altered (BET area  $\approx 1348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (see Fig. S6, ESI<sup>†</sup>). This observation is a clear leap-forward for the family of MFM-300 materials since the previous studies did not report any cycling experiments for the Al- and In-analogues.<sup>12,13</sup> More importantly MFM-300(Sc) shows an unprecedented energy efficient and fast reactivation process, *i.e.*, room temperature treatment for 30 min under vacuum, which drastically contrasts with harsh conditions currently considered for most of the current MOFs envisaged for  $\text{SO}_2$  capture.<sup>9d,ff,j,k,10</sup> Typically, the regeneration of the best MOF reported so far, MFM-601, requires increasing the temperature to 393 K while maintaining an ultra-low pressure of  $1 \times 10^{-10}$  bar for a full day.<sup>15</sup>

As a further stage, GCMC simulations were first employed to predict the  $\text{SO}_2$  adsorption behaviour of MFM-300(Sc) in the presence of moisture (see Fig. S14<sup>†</sup>). We evidenced that the material maintains a high level of performance with a  $\text{SO}_2$  uptake that only slightly decreased from  $9.40 \text{ mmol g}^{-1}$  (dry conditions) to  $9.16$  and  $9.08 \text{ mmol g}^{-1}$  under 10% and 20% of relative humidity (%RH), respectively. The separation ability of the material for the binary  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  mixture (molar gas composition of 20 : 80 respectively) was further computationally explored. The corresponding simulated co-adsorption

isotherms reported in Fig. 3 clearly highlights a much higher affinity of this MOF for  $\text{SO}_2$ , the corresponding  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  selectivity attaining a value of 31 at 1 bar. This GCMC simulated separation performance was further confirmed by applying the ideal adsorbed solution theory (IAST) macroscopic model,<sup>20</sup> (see ESI<sup>†</sup>) to the single component adsorption isotherms which led  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  selectivities ranging from 29 to 32 (see Fig. S12<sup>†</sup>) in the whole range of pressure and molar compositions of the gas mixture. This suggests that MFM-300(Sc) can be a promising  $\text{SO}_2$  sensor as elegantly demonstrated by Salama and Eddaoudi on KAUST-7 (NbOFFIVE-1-Ni) and KAUST-8 (AlFFIVE-1-Ni) MOF materials.<sup>21</sup>

The GCMC simulations revealed that at low loading,  $\text{SO}_2$  interacts preferentially with the  $\mu\text{-OH}$  groups compared to  $\text{CO}_2$  as defined by the plot of the radial distribution function for the corresponding atom pair (see Fig. S17-S20<sup>†</sup>). The presence of  $\text{CO}_2$  does not significantly change the interactions between  $\text{SO}_2$  and MFM-300(Sc) evidenced for the single component adsorption. An illustration of these preferential interactions and the resulting arrangements of  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  in the pores of MFM-300(Sc) are provided in Fig. 4a and b at low and high loading, respectively. We can clearly observe that even at saturation, the large majority of  $\text{SO}_2$  molecules interact with the  $\mu\text{-OH}$  groups.

Finally, inspired by our previous work which demonstrated that the incorporation of polar molecules in the pores of hydroxyl ( $\mu\text{-OH}$ ) containing MOFs can drastically enhance their  $\text{CO}_2$  capture performances,<sup>22</sup> we investigated the impact of pre-adsorbing a small amount of EtOH (2.6 wt%) in MFM-300(Sc) on its  $\text{SO}_2$  adsorption performance at 298 K and 1 bar. Adsorption of  $\text{SO}_2$  in this EtOH@MFM-300(Sc) sample showed a type-I isotherm with a sharp  $\text{SO}_2$  uptake, from 0 to 0.05 bar, of  $9.9 \text{ mmol g}^{-1}$  followed by a steadily increase up to reach a value of  $13.2 \text{ mmol g}^{-1}$  at 1 bar (see Fig. 5) which is 40% higher compared to the value obtained for the pristine solid. When re-activating the EtOH@MFM-300(Sc) sample by applying vacuum

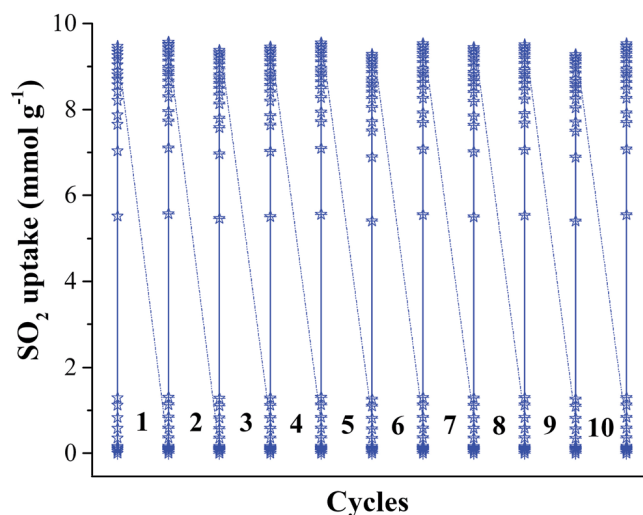


Fig. 2 Adsorption-desorption cycles for  $\text{SO}_2$  in MFM-300(Sc) at 1 bar and 298 K. The re-activation of this sample was conducted by only applying vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) for 30 minutes at room temperature (298 K).

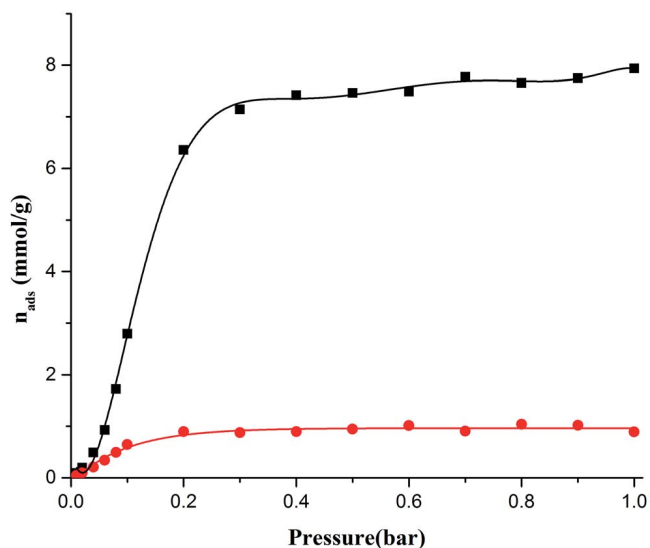


Fig. 3 GCMC simulated co-adsorption  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  isotherms at 298 K with a molar gas composition of 20 : 80 respectively ( $\text{SO}_2$ : black full circle,  $\text{CO}_2$ : red full circle).



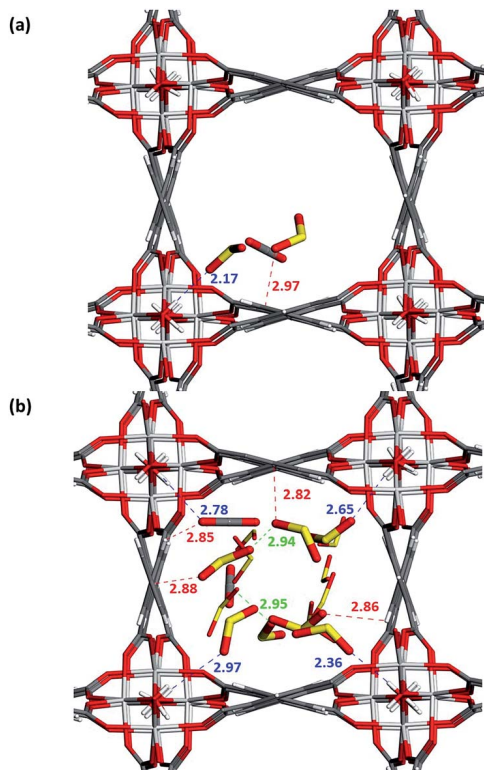


Fig. 4 (a) Illustrative arrangements of  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  in the pores of MFM-300(Sc) generated from the GCMC simulations at 5 molecules of  $\text{SO}_2$  and 1 molecule of  $\text{CO}_2$  per unit cell (low loading) (b) 42.5 molecules of  $\text{SO}_2$  and 5.25 molecules of  $\text{CO}_2$  per unit cell (saturation capacity). The distances are reported in Å (Sc, light gray; O, red; S, yellow; C, grey; H, white). Interaction (dashes lines):  $\text{O}_{\text{SO}_2}-\text{H}_{\mu}-\text{OH}$  (blue),  $\text{O}_{\text{SO}_2}-\text{H}_{\mu}-\text{OH}$  (blue),  $\text{O}_{\text{SO}_2}-\text{C}_{\text{org}}$  (red),  $\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{org}}$  (red),  $\text{S}_{\text{SO}_2}-\text{C}_{\text{org}}$  (red),  $\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{org}}$  (red),  $\text{S}_{\text{SO}_2}-\text{O}_{\text{SO}_2}$  (green),  $\text{O}_{\text{SO}_2}-\text{O}_{\text{SO}_2}$  (green),  $\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}$  (green),  $\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}$  (green),  $\text{O}_{\text{SO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}$  (green),  $\text{S}_{\text{SO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}$  (green).

( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) for 30 minutes at 298 K, the  $\text{SO}_2$  adsorption capacity did not remain constant decreasing from  $13.2 \text{ mmol g}^{-1}$  to  $9.5 \text{ mmol g}^{-1}$  (adsorption-desorption-adsorption) and

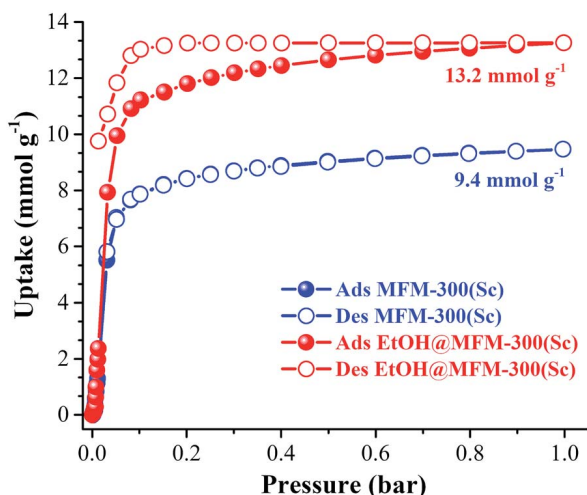


Fig. 5  $\text{SO}_2$  adsorption isotherms of MFM-300(Sc) and EtOH@MFM-300(Sc) at 298 K and 1 bar.

this value was essentially constant until the tenth cycle (see Fig. S24<sup>†</sup>). This result suggests that not only the  $\text{SO}_2$  molecules were removed under vacuum, but also the confined EtOH molecules (2.6 wt%). Thus, a freshly synthesised EtOH@MFM-300(Sc) sample was tested for more  $\text{SO}_2$  cycling experiments without the re-activation step (vacuum  $1.7 \times 10^{-6}$  Torr). Then, the  $\text{SO}_2$  capture was only slightly reduced in the first cycle from  $13.3 \text{ mmol g}^{-1}$  to  $12.9 \text{ mmol g}^{-1}$  (adsorption-desorption-adsorption, see Fig. S25<sup>†</sup>). For the second cycle, the  $\text{SO}_2$  capture was reduced from  $12.9 \text{ mmol g}^{-1}$  to  $12.2 \text{ mmol g}^{-1}$ . Finally, from this cycle to the seventh cycle, the  $\text{SO}_2$  uptake went back to  $9.4 \text{ mmol g}^{-1}$  and remained constant until the tenth cycle (Fig. S25<sup>†</sup>), demonstrating that EtOH molecules were “pushed out” by the  $\text{SO}_2$  adsorption-desorption cycling process.

We also applied the same pre-adsorbing protocol (confinement of EtOH = 2.6 wt%) to MFM-300(Al), and measured the  $\text{SO}_2$  uptake at 298 K and 1 bar. Thus, the EtOH@MFM-300(Al) sample showed a type-I isotherm with a total  $\text{SO}_2$  uptake of  $9.9 \text{ mmol g}^{-1}$  (see Fig. S23<sup>†</sup>) which is 37% higher than the amount adsorbed by the pristine MFM-300(Al). Such a strategy to enhance the  $\text{SO}_2$  capture performance of a MOF has never been proposed so far. Interestingly EtOH@MFM-300(Sc) outperforms MFM-601, the current best MOF for  $\text{SO}_2$  capture.<sup>15</sup>

To summarise, MFM-300(Sc) exhibits a high  $\text{SO}_2$  uptake combined with an exceptional chemical stability towards  $\text{SO}_2$ , excellent cycling performances and an unprecedented facile regeneration at room temperature. Furthermore, this MOF constructed with an environmentally compatible metal centre (Sc(III)), shows a spectacular enhancement of the  $\text{SO}_2$ -uptake when a small amount of EtOH is pre-adsorbed, outperforming MFM-601,<sup>15</sup> the best  $\text{SO}_2$  MOF adsorbent reported so far.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM) for analytical assistance. The authors thank the financial support provided by CONACyT (1789) and PAPIIT UNAM (IN101517), México. E. G.-Z. thanks CONACyT (236879), México for financial support. J. A. Z. thanks PhD CONACyT grant (577325), México. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution.

## Notes and references

- J. N. Galloway, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1995, **85**, 15.
- M. Kampa and E. Castana, *Environ. Pollut.*, 2008, **151**, 362.
- N. Greenberg, R. S. Carel, E. Derazne, H. Bibi, M. Shpriz, D. Tzur and B. A. Portnov, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, 2016, **79**, 342.
- P. Córdoba, *Fuel*, 2015, **144**, 274.
- J.-Y. Lee, T. C. Keener and Y. J. Yang, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2009, **59**, 725.

- 6 (a) World Health Organisation (WHO), *Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide*, [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf), accessed January 2019; (b) J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki and A. Pozzer, *Nature*, 2015, **525**, 367.
- 7 (a) S. Furmaniak, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk and G. S. Szymanski, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **578**, 85; (b) J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores and E. J. Bottani, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8448; (c) P. Zhang, H. Wanko and J. Ulrich, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 635.
- 8 (a) F. Rezaei and C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 12192; (b) J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniowska and J. Bimer, *Carbon*, 2003, **41**, 1999.
- 9 (a) J. B. DeCoste and G. W. Peterson, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5695; (b) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887; (c) S. Yang, L. Liu, J. Sun, K. M. Thomas, A. J. Davies, M. W. George, A. J. Blake, A. H. Hill, A. N. Fitch, C. C. Tang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4954; (d) L. M. Rodriguez-Albelo, E. Lopez-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero and J. A. R. Navarro, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1; (e) S. Glomb, D. Woschko, G. Makhlofi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419; (f) K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4653; (g) A. S. Rad and A. Chourani, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2017, **27**, 1826; (h) C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1037; (i) P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail and G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4909; (j) M. Mon, E. Tiburcio, J. Ferrando-Soria, R. Gil San Millán, J. A. R. Navarro, D. Armentano and E. Pardo, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 9063; (k) X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen and H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.
- 10 S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl and J. Carson Meredith, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 86.
- 11 G. W. Peterson, J. A. Rossin, J. B. DeCoste, K. L. Killops, M. Browe, E. Valdes and P. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 5462.
- 12 S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887.
- 13 M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudic, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8705.
- 14 V. Chernikova, O. Yassine, O. Shekhah, M. Eddaoudi and K. N. Salama, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 5550.
- 15 J. H. Carter, X. Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15564.
- 16 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304.
- 17 I. A. Ibarra, A. Mace, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J.-S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219.
- 18 X. Zhang, I. da Silva, H. G. W. Godfrey, S. K. Callear, S. A. Sapchenko, Y. Cheng, I. Vitórica-Yrezábal, M. D. Frogley, G. Cinque, C. C. Tang, C. Giacobbe, C. Dejoie, S. Rudic, A. J. Ramirez-Cuesta, M. A. Denecke, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16289.
- 19 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080.
- 20 (a) A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121; (b) C. M. Simon, B. Smit and M. Haranczyk, *Comput. Phys. Commun.*, 2016, **200**, 364.
- 21 M. R. Tchalala, P. M. Bhatt, K. N. Chappanda, S. R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiau, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, K. N. Salama and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1328.
- 22 (a) E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1471; (b) R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Alvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273; (c) E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863.



## Reversible and efficient SO<sub>2</sub> capture by a chemically stable MOF CAU-10: experiments and simulations†

Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 9203

Received 1st May 2020,  
Accepted 21st June 2020

DOI: 10.1039/d0dt01595d

rsc.li/dalton

J. Antonio Zárate,<sup>†a</sup> Eduardo Domínguez-Ojeda,<sup>†b</sup> Elí Sánchez-González,<sup>†c</sup> Eva Martínez-Ahumada,<sup>a</sup> Valeria B. López-Cervantes,<sup>a</sup> Daryl R. Williams,<sup>d</sup> Vladimir Martis,<sup>e</sup> Ilich A. Ibarra,<sup>†\*a</sup> and José Alejandro<sup>\*b</sup>

**The adsorption of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) in CAU-10 is obtained with the use of advanced experimental and computational tools to gain insight into the molecular mechanisms responsible for the adsorption of SO<sub>2</sub>. It is shown that the adsorption by CAU-10 is highly energy efficient and that van der Waals interactions are the driving force that controls adsorption in this system.**

SO<sub>2</sub> is a toxic gas with a pungent odour and is colourless and non-flammable. The occurrence of this gas in the atmosphere can be induced by natural events (volcanoes and wildfires), but it is mostly produced by alarmingly increasing anthropogenic activities (fossil fuel combustion; *e.g.*, coal-fired electricity generators).<sup>1</sup> The World Health Organization (WHO) has classified SO<sub>2</sub> as one of the most dangerous air pollutants as its incidence has been correlated with an increase in respiratory problems.<sup>2,3</sup> In some extreme cases, SO<sub>2</sub> has been a cause of death.<sup>4</sup> This situation critically urges for a significant reduction of this toxic air pollutant.

Typically, the removal of SO<sub>2</sub> from industrial combustion units is performed using scrubbers,<sup>5</sup> however, this technology

has shown some drawbacks such as low SO<sub>2</sub> capture, corrosion of pipelines and substantial costs of operation and recovery. The development of new and emerging materials capable of capturing high amounts of SO<sub>2</sub> *via* simple physisorption processes is a current challenge which is increasingly explored.<sup>6</sup> Although standard porous materials such as zeolites, activated carbons and silica have been visualised for SO<sub>2</sub> capture, these have shown low SO<sub>2</sub> adsorption capacities and, in many cases, structure degradation upon SO<sub>2</sub> exposure.<sup>7</sup>

In recent years, MOFs have emerged as promising candidates for SO<sub>2</sub> capture. However, there are many MOF examples where their structure collapsed in the presence of SO<sub>2</sub><sup>8,9</sup> and only a few of them have demonstrated to be stable upon SO<sub>2</sub> exposure.<sup>10</sup> We are interested in SO<sub>2</sub>-stable MOF materials, where the hydrogen-bonding formation is the preferential and directional interaction between SO<sub>2</sub> and these MOFs (*e.g.*, functionalised MOFs with urea<sup>11</sup> or  $\mu$ -OH groups<sup>12</sup>). For these materials, it was clearly demonstrated that non-covalent bonds between SO<sub>2</sub> and such functional groups can considerably enhance the SO<sub>2</sub> capture.

CAU-10 is an Al-based MOF previously reported by van der Veen and Stock,<sup>13</sup> which is constructed from *cis*- $\mu$ -OH connected AlO<sub>6</sub> octahedra, forming helical chains interconnected by *m*-BDC ligands (see Fig. S1†).<sup>13,14</sup> The surface area of the material is reported between 535 and 625 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET) with a pore volume of 0.25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>15</sup>

Thus, in this contribution we present, for the first time to the best of our knowledge, the SO<sub>2</sub> adsorption properties of CAU-10. This material demonstrated to exhibit a total SO<sub>2</sub> uptake of 4.47 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K and 1 bar, along with the retention of this level of performance after multiple SO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles owing to the high stability of its crystalline structure. Most importantly, the reactivation of the CAU-10 sample during the cycling experiments was performed at room temperature that makes the adsorptive process highly energy-efficient.

Powder X-ray diffraction (PXRD) confirmed the phase purity of CAU-10 (see Experimental, Fig. S2, ESI†). Prior to any gas

<sup>a</sup>Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico.

E-mail: argel@unam.mx; Fax: +52 55 5622 4595

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 Ciudad de México, Mexico. E-mail: jra@xanum.uam.mx

<sup>c</sup>Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

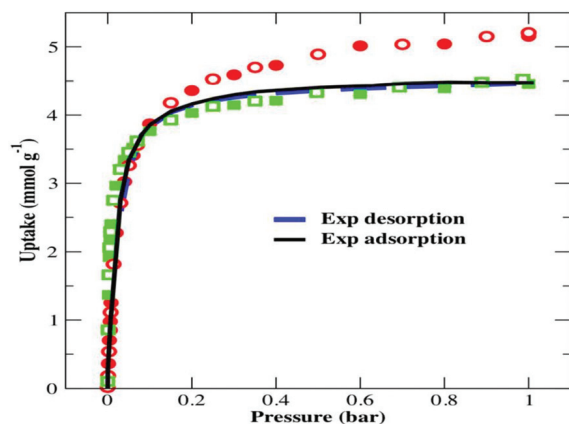
<sup>d</sup>Surfaces and Particle Engineering Laboratory (SPEL), Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

<sup>e</sup>Surface Measurement Systems, Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, London HA0 4PE, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental section; adsorption isotherms of N<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>; heat of adsorption of SO<sub>2</sub>; powder X-ray diffraction experiments; wet SO<sub>2</sub> and Monte Carlo simulations. See DOI: 10.1039/D0DT01595D

‡ These authors contributed equally to this work.



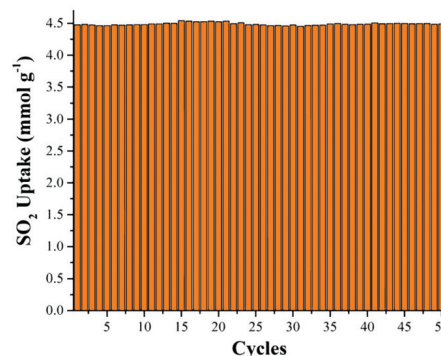


**Fig. 1** Experimental  $\text{SO}_2$  adsorption–desorption isotherm collected for a fully activated CAU-10 sample (continuous black line = adsorption; discontinuous blue line = desorption) at 298 K and up to 1 bar. The GCMC results for original and modified parameters are shown with circles and squares, respectively. The open and filled symbols are from GOMC<sup>26</sup> and CADSS<sup>27</sup> simulation programs. The error in the simulation is less than the symbol size.

sorption measurements, acetone-exchanged samples of CAU-10 were activated at 423 K under a dynamic vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  bar) for 70 min. Then, a  $\text{N}_2$  isotherm at 77 K demonstrated a BET surface area of  $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  with a pore volume of  $0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (see Fig. S3, ESI†). An adsorption–desorption  $\text{SO}_2$  isotherm was then performed on a fully activated CAU-10 sample (423 K under a dynamic vacuum ( $1 \times 10^{-6}$  bar)), at 298 K up to 1 bar using a Dynamic Gravimetric Gas/Vapour Sorption Analyser, DVS Vacuum (Surface Measurement Systems Ltd). Fig. 1 shows the  $\text{SO}_2$  isotherm (type-I) that was observed, with a rapid linear  $\text{SO}_2$  uptake from 0.0 to 0.1 bar, with a total uptake of approximately  $3.9 \text{ mmol g}^{-1}$ . From 0.1 to 0.3 bar, the  $\text{SO}_2$  adsorption isotherm demonstrated a much slower uptake with a total amount of  $\approx 4.3 \text{ mmol g}^{-1}$ . Finally, from 0.3 to 1.0 bar (end of the experiment), a  $\text{SO}_2$  total uptake of  $4.47 \text{ mmol g}^{-1}$  was observed.

Later, we decided to investigate the structure stability of CAU-10 after the  $\text{SO}_2$  sorption experiment. PXRD analysis confirmed the retention of its crystal structure (see Fig. S11, ESI†), after the first  $\text{SO}_2$  sorption experiment. Moreover, a  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K showed that the porosity was not altered (BET area  $\approx 628 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , see Fig. S5, ESI†). In order to calculate the host–guest interactions between  $\text{SO}_2$  and CAU-10, the isosteric heat of adsorption ( $\Delta H$ ) was calculated for  $\text{SO}_2$  at low coverage for fully activated CAU-10 (estimated by fitting two adsorption isotherms at 298 and 308 K to the Clausius–Clapeyron equation, see Fig. S8–S10, ESI†). Thus, the resultant  $\Delta H = -42.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , for  $\text{SO}_2$ , demonstrated to be comparable to that of the hydroxo functionalised MFM-300(Sc) material ( $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>12f</sup>

Cycling  $\text{SO}_2$  experiments at 298 K and 1 bar were also examined to evaluate the stability of the  $\text{SO}_2$  adsorption performances and the regeneration-capacity (cyclability) of CAU-10. Such cycling  $\text{SO}_2$  experiments on CAU-10 were performed by



**Fig. 2** Adsorption–desorption cycles for  $\text{SO}_2$  in CAU-10 at 1 bar and 298 K. The re-activation of this sample was conducted by only operating vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  bar) for 30 minutes at 298 K.

only applying vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  bar) for 30 minutes and 298 K. Remarkably, the  $\text{SO}_2$  capture capacity remains constant during 50 adsorption–desorption cycles ( $4.48 \pm 0.17 \text{ mmol g}^{-1}$ , see Fig. 2). PXRD analyses of CAU-10 after 50 adsorption/desorption cycles validated the retention of the crystal structure (see Fig. S12, ESI†). In addition, a  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K confirmed that the porosity was not modified (BET area  $\approx 632 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (see Fig. S6, ESI†).

Considering the water stability of CAU-10<sup>14</sup> and the chemical stability towards  $\text{SO}_2$  (retention of the  $\text{SO}_2$  capacity after 50 adsorption–desorption cycles), we decided to investigate the structure stability of CAU-10 toward humid  $\text{SO}_2$ . Then, an activated sample (423 K under a dynamic vacuum ( $1 \times 10^{-6}$  bar) for 70 min) of CAU-10 was exposed for 24 h to humid  $\text{SO}_2$  (60% relative humidity, RH), generated in a home-designed set-up (see Fig. S13, ESI†). Then, this sample was re-activated (as previously described) and a PXRD experiment demonstrated the retention of the crystallinity of the sample (see Fig. 3) and a  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K showed that the porosity was not modified (BET area  $\approx 628 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , see Fig. S7, ESI†).

Regarding molecular simulations, the results strongly depend on the force field used. Several popular force fields<sup>16</sup> have been parameterised for small molecules in the liquid phase and then the parameters are transferred to simulate larger molecules with several chemical components, physical phases and thermodynamic states. Their recent evaluations show that they fail to reproduce properties such as the dielectric constant of pure components and the solubility of polar molecules in aqueous solutions, important properties related with electrostatic interactions. Some of us have proposed systematic procedures for non-polarizable force fields to improve the intermolecular parameters of systems with different degrees of polarity using explicit water.<sup>17,18</sup> With regards to the simulation of liquids less works have been published to evaluate force fields used to simulate MOF materials.

For the grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations developed in this work, the CAU-10 geometry is rigid and their 3648 atomic positions are kept constant during the simulations. The  $\text{SO}_2$ – $\text{SO}_2$  and CAU-10– $\text{SO}_2$  interactions are given by

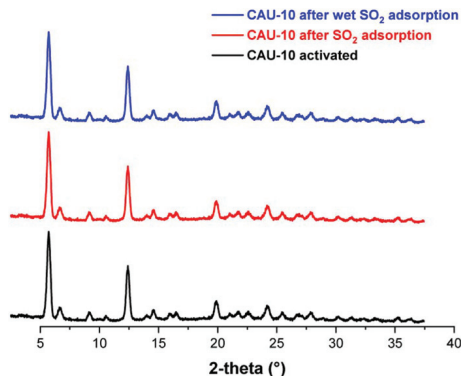


Fig. 3 PXRD of activated CAU-10 (black), CAU-10 after dry  $\text{SO}_2$  adsorption (red), and CAU-10 after exposure to humid  $\text{SO}_2$  (blue).

coulombic and Lennard-Jones (LJ) potentials with the Lorentz–Berthelot mixing rules and adding the long-range corrections to energy and pressure. The electrostatic interactions were handled by the Ewald summation method. The LJ parameters for the organic and inorganic parts of CAU-10 are taken from DREIDING<sup>19</sup> and UFF<sup>20</sup> force fields. The partial atomic charges for each framework atom are obtained from density functional theory calculations using the ESP<sup>21</sup> method as implemented in Dmol<sup>3,21</sup> and the PBE<sup>22</sup> functional and the DNP<sup>23</sup> basis set. Using a general approach adopted in previous studies,<sup>24</sup> the H atom from the  $\mu\text{-OH}$  group and the Al atoms interact with the guest molecules only through electrostatic interactions. The  $\text{SO}_2$  molecules are rigid with the S–O distance of 1.432 Å, the O–S–O bending angle of 119.3° and intermolecular parameters from Ketko *et al.*<sup>25</sup> The GCMC simulations are performed with GOMC<sup>26</sup> and CADSS (Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite)<sup>27</sup> programs. The results of adsorption of  $\text{SO}_2$  in CAU-10 obtained with both programs at 298.15 K are in excellent agreement with experimental data for pressures up to 0.1 bar, but at higher pressures they are systematically higher, see Fig. 1. The calculated adsorption at 1 bar is 5.15 mmol  $\text{g}^{-1}$  with a relative error of 15% higher with respect to the experimental data of 4.47 mmol  $\text{g}^{-1}$ . The GCMC results from both programs are the same within the simulation error.

In recent works,<sup>18</sup> it has been found that the failure of a force field to reproduce the solubility of a solute in aqueous solutions is due to an unbalance between van der Waals and electrostatic interactions.<sup>18</sup> The failure of the original parameters used in this work to reproduce the adsorption of  $\text{SO}_2$  in CAU-10 at high pressures might also be related to this unbalance. After making several tests with the original intermolecular parameters, we found that a linear scaling of all the LJ parameters of CAU-10, 1.1 for  $\sigma_{\text{LJ}}$  and 1.07 for  $\epsilon_{\text{LJ}}$ , allows reproducing the experimental values of adsorption at all pressures, see green filled and open squares in Fig. 1 for results obtained with CADSS<sup>27</sup> and GOMC<sup>26</sup> programs, respectively.

A typical snapshot of  $\text{SO}_2$  in CAU-10 at 298.15 K and 1 bar is shown in Fig. 4A. It is seen that  $\text{SO}_2$  molecules have stronger

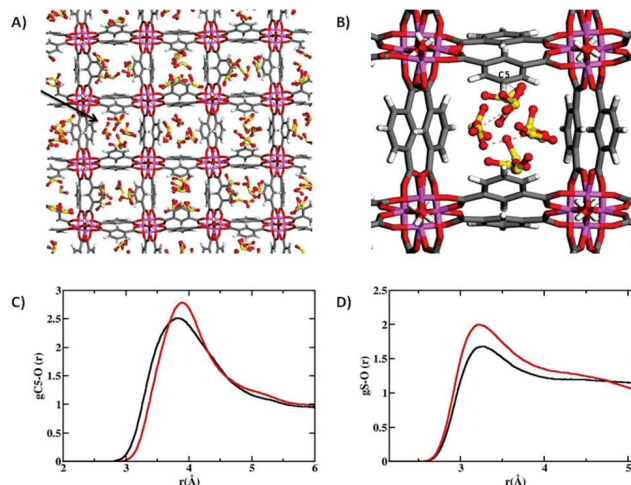


Fig. 4 Snapshot of CAU-10 with  $\text{SO}_2$  at 298.15 K and 1 bar from GCMC simulations. (A) Front view of CAU-10 at saturated conditions. (B) Molecules of  $\text{SO}_2$  in a single porous material. (C) Pair distribution functions of the C5 atom in CAU-10 with oxygen atoms of  $\text{SO}_2$ . (D) Pair distribution functions of S and O atoms of  $\text{SO}_2$ . Black and red lines are the results for the original and modified parameters, respectively.

interactions with the aromatic rings that are oriented towards the centre of the pore, and this position allows an easier interaction compared with those which do not (see Fig. S15† for clarity), then the  $\text{SO}_2$  molecules form a chain-like array leaving empty spaces within the pore. A zoom into a pore, labelled with an arrow in Fig. 4A, is shown in Fig. 4B, where the closest carbon to the centre of the pore is labelled as C5. Pair distribution functions of oxygen atoms in  $\text{SO}_2$  and C5 in CAU-10 and those of oxygen and sulphur atoms in different molecules of  $\text{SO}_2$  are shown in Fig. 4C and D, respectively, for the original and modified parameters. The attraction between C5 and O of  $\text{SO}_2$  and between O and S of  $\text{SO}_2$  molecules with the original parameters is stronger. It is important to note that there are no  $\text{SO}_2$  molecules close to the oxygen or hydrogen atoms around the aluminium atom of the porous material, and it is clear that the adsorption of  $\text{SO}_2$  in CAU-10 is not produced by the hydrogen bonding interactions between these types of atoms.

In addition, the isosteric enthalpy of adsorption is calculated at different pressures using the CADSS<sup>27</sup> program. The results varied from  $-41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  to  $-49.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (see Table S2, ESI†). The values of the lowest pressure are in excellent agreement with the experimental value of  $-42.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  measured at low coverage.

In summary, this work shows that measuring highly accurate adsorption of gases in porous materials allows improving the force field parameters of MOFs through Monte Carlo simulations to have insights into the molecular interactions that drive the adsorption process. The effect of increasing the LJ parameters of the CAU-10 atoms is to decrease the free volume where the  $\text{SO}_2$  molecules can move within the pore. The electrostatic interactions are well balanced with the van der Waals interactions described by the new LJ parameters which



are able to reproduce the adsorption isotherm of SO<sub>2</sub> in CAU-10.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejeda-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), PAPIIT UNAM (IN202820), México for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussion and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution.

## Notes and references

- J. N. Galloway, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1995, **85**, 15.
- M. Matoane and R. Diab, *Arch. Environ. Health*, 2003, **58**, 763.
- P. Amoatey, H. Omidvarborna, M. S. Baawain and A. Al-Mamun, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2019, 215.
- J. Schwartz and D. W. Dockery, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1992, **145**, 600.
- R. K. Srivastava, W. Jozewicz and C. Singer, *Environ. Prog.*, 2001, **20**, 219–228.
- (a) S. Furmaniak, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk and G. S. Szymanski, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **578**, 85; (b) J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores and E. J. Bottani, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8448; (c) P. Zhang, H. Wanko and J. Ulrich, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 635.
- (a) F. Rezaei and C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 12192; (b) J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniowska and J. Bimer, *Carbon*, 2003, **41**, 1999.
- G. W. Peterson, J. A. Rossin, J. B. DeCoste, K. L. Killops, M. Browe, E. Valdes and P. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 5462.
- S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl and J. C. Meredith, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 86.
- (a) J. B. DeCoste and G. W. Peterson, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5695; (b) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887; (c) S. Yang, L. Liu, J. Sun, K. M. Thomas, A. J. Davies, M. W. George, A. J. Blake, A. H. Hill, A. N. Fitch, C. C. Tang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4954; (d) L. M. Rodriguez-Albelo, E. Lopez-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero and J. A. R. Navarro, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1; (e) S. Glomb, D. Woschko, G. Makhlofi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419; (f) K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4653; (g) A. S. Rad and A. Chourani, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2017, **27**, 1826; (h) C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1037; (i) P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail and G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4909; (j) M. Mon, E. Tiburcio, J. Ferrando-Soria, R. Gil San Millán, J. A. R. Navarro, D. Armentano and E. Pardo, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 9063; (k) X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen and H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.
- S. Glomb, D. Woschko, G. Makhlofi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419.
- (a) P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(19), 17350; (b) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887; (c) M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8705; (d) J. H. Carter, X. Han, F. Y. Moreau, I. Da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15564; (e) L. Li, I. Da Silva, D. I. Kolokolov, X. Han, J. Li, G. Smith, Y. Cheng, L. L. Daemen, C. G. Morris, H. G. W. Godfrey, N. M. Jacques, X. Zhang, P. Manuel, M. D. Frogley, C. A. Murray, A. J. Ramirez-Cuesta, G. Cinque, C. C. Tang, A. G. Stepanov, S. Yang and M. Schröder, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1472; (f) J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580.
- H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 17.
- V. B. López-Cervantes, E. Sánchez-González, T. Jurado-Vázquez, A. Tejeda-Cruz, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Polyhedron*, 2018, **155**, 163–169.
- N. Tannert, C. Jansen, S. Nießing and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2967–2976.
- (a) K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov and A. D. Mackerell Jr., *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 671–690; (b) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11225–11236.
- N. M. Fischer, P. J. van Maaren, J. C. Ditz, A. Yildirim and D. van der Spoel, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 2938–2944.
- (a) F. J. Salas, A. G. Méndez-Maldonado, E. Núñez-Rojas, G. E. Aguilar-Pineda, H. Domínguez and J. Alejandro, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 683; (b) A. Pérez de la Luz, J. A. Aguilar-Pineda, G. J. Méndez-Burmudez and

- J. Alejandre, *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, **14**, 5949; (c) E. Núñez-Rojas, V. García-Melgarejo, A. Pérez de la Luz and J. Alejandre, *Fluid Phase Equilib.*, 2019, **490**, 1.
- 19 S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897.
- 20 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- 21 S. Hamad, S. R. G. Balestra, R. Bueno-Perez, S. Calero and A. R. Ruiz-Salvador, *J. Solid State Chem.*, 2015, **223**, 144.
- 22 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 23 W. J. Hehre, J. A. Ditchfeld and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257.
- 24 (a) J. A. Zárate, E. Sánchez-González, T. Jurado-Vázquez, A. Gutiérrez-Alejandre, E. González-Zamora, I. Castillo, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3049; (b) J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580; (c) E. Sanchez-Gonzalez, P. G. M. Mileo, J. R. Alvarez, E. Gonzalez-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15208; (d) D. D. Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26822; (e) E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J. R. Álvarez, J. E. Reynolds, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16900.
- 25 M. B. H. Ketko, G. Kamath and J. Potoff, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4949.
- 26 Y. Nejahi, M. Barhaghi, J. Mick, B. Jackman, K. Rushaidat, Y. Li, L. Schwiebert and J. Potoff, *SoftwareX*, 2019, **9**, 20.
- 27 Q. Yang, D. Liu, C. Zhong and J.-R. Li, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 826.