



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

RETENCIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO EN
SUPERFICIE DE ZIF-8: SIMULACIÓN MOLECULAR

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

PRESENTA:
ING. MANUEL MARTÍNEZ ESCOBAR

TUTOR PRINCIPAL
DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO, IIM
COMITÉ TUTOR
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE, FACULTAD DE CIENCIAS
DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA, IIM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, DICIEMBRE DE 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Serguei Fomine
Primer vocal: Dr. Héctor Domínguez Castro
Segundo vocal: Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa
Tercer vocal: Dra. Adriana Andraca Gómez
Secretario: Dr. Julio César González Torres

La tesis se realizó en Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Héctor Domínguez Castro, IIM



Agradecimientos

Quisiera reconocer a cada persona que estuvo conmigo durante este corto camino, amigos, familiares, y a mi círculo de apoyo ya que su compañía y sus palabras de aliento y orgullo fueron la fuerza que necesitaba.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para la obtención de este grado y el sustento que representó durante este tiempo.

Al Dr. Héctor Domínguez, cuyo apoyo y paciencia me ayudó a avanzar a pesar de los tiempos difíciles. A mis compañeras que se volvieron amigas y hacían agradable el espacio de trabajo ya que me alentaron a seguir adelante.

A mí, por nunca rendirme.



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado:

**RETENCIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO EN SUPERFICIE DE ZIF-8:
SIMULACIÓN MOLECULAR**

que presenté para obtener el grado de -----Maestría----- es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi programa de posgrado, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de graduación.

Atentamente

Manuel Martínez Escobar
523017495

(Nombre, firma y Número de cuenta de la persona alumna)

Resumen

El presente trabajo describe el procedimiento que se llevó a cabo para medir, con ayuda de la simulación molecular, la capacidad adsortiva para dos gases de efecto invernadero: dióxido de carbono y metano. Estos gases retienen parte de la radiación infrarroja que emite la tierra tras ser calentada por el sol, es decir, gases que retienen energía en la atmósfera. El dióxido de carbono es el principal responsable del cambio climático, debido a su mayor concentración en la atmósfera, seguido por el metano y el óxido nitroso.

Para la realización del trabajo se tomó al ZIF-8 como al material poroso a estudiar y, con esta elección, se encontró un campo de fuerzas que describe adecuadamente los parámetros de interacción para la simulación propuesta.

Posterior a esto, se encontraron los campos de fuerzas de los gases dióxido de carbono y metano que se modificaron para reproducir propiedades termodinámicas, tales como la densidad y la entalpía de vaporización. Con estas propiedades se generaron simulaciones de adsorción para la superficie porosa del ZIF-8.

Se produjeron perfiles de densidad másica para analizar de manera cuantitativa la cantidad de gases adsorbidas y las regiones en las cuales se concentraban mayoritariamente, y funciones de distribución radial que permitieran observar las interacciones más significativas entre los átomos de los gases y la superficie porosa.

Tras obtener estos datos, se estimó la capacidad adsortiva del material para ambos gases mediante isothermas de adsorción tipo Langmuir y se encontró que la capacidad máxima de adsorción de dióxido de carbono es cercana a 60 % mientras que para el metano sería más selectivo ya que sólo adsorbería hasta un poco más del 40 %.

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Hipótesis	4
1.2. Objetivo General	4
1.3. Objetivos Específicos	4
1.4. Antecedentes	4
2. Marco Teórico	7
2.1. Dinámica molecular	7
2.1.1. Algoritmos de integración	8
2.1.1.1. Algoritmo de Verlet	8
2.1.1.2. Algoritmo de <i>salto de rana</i>	8
2.1.1.3. Algoritmo de velocidad-Verlet	9
2.1.2. Condiciones periódicas de frontera	10
2.1.3. Convención de imagen mínima	11
2.1.4. Radio de corte	11
2.1.5. Interacciones intramoleculares	13
2.1.5.1. Potencial de enlace	13
2.1.5.2. Potencial de ángulo	13
2.1.5.3. Potencial de torsión	14
2.1.6. Interacciones intermoleculares	15
2.1.6.1. Potencial de Lennard-Jones	15
2.1.6.2. Potencial de Coulomb	17
2.2. Adsorción	18
2.2.1. Adsorción Física (Fisisorción)	18
2.2.2. Adsorción Química (Quimisorción)	19
2.2.3. Isotermas	19
2.2.3.1. Isotherma de Freundlich	21
2.2.3.2. Isotherma de Langmuir	22

3. Metodología	25
3.1. GROMACS	25
3.2. Modelos	26
3.2.1. ZIF-8	26
3.2.2. Gases de efecto invernadero	29
3.2.2.1. Dióxido de carbono (CO_2)	29
3.2.2.2. Metano (CH_4)	31
3.3. Simulaciones	32
4. Análisis de Resultados	37
4.1. Validación de los modelos	37
4.2. Adsorción de CO_2	40
4.3. Adsorción de CH_4	55
5. Conclusiones	69
A. Apéndice	71
A.1. Función de distribución radial $g(r)$	71
A.2. Resultados de la adsorción para CO_2 y CH_4	73
Bibliografía	75

Índice de figuras

1.1. a) Estructura de tetracaidecaedro, presentada por la sodalita y el ZIF-8; b) Empaquetamiento del ZIF-8 [29].	6
2.1. Esquema pictórico del avance en posiciones, velocidades y aceleraciones para los algoritmos integradores tipo Verlet [35].	10
2.2. Condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones [34].	11
2.3. Convención de imagen mínima en dos dimensiones. La partícula seleccionada interactúa únicamente con las partículas cercanas a su alrededor, independientemente de que sean de otra caja cercana, siempre y cuando entren dentro del radio de corte [34].	12
2.4. Representación del potencial de enlace [39].	13
2.5. Representación gráfica del potencial de ángulo [39].	14
2.6. Representación gráfica de una fuerza de torsión [39].	14
2.7. Representación del ángulo diedro para cuatro átomos consecutivos ($ijkl$) [39].	15
2.8. Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones. En donde se ve el comportamiento de la energía potencial entre las moléculas i y j	16
2.9. Representación de las interacciones entre un adsorbato y un adsorbente (superficie) durante la fisisorción y la quimisorción, imagen tomada de [44] y rediseñada por [45].	18
2.10. Diagrama de energía de adsorción dependiente de la distancia (d) de la molécula de adsorbato hacia la superficie. La línea continua representa a la fisisorción, involucrando una baja entalpía (ΔH_p), la línea punteada representa a la quimisorción, donde la energía requerida es mayor (ΔH_c) y $E_{a,c}$ es la energía de activación para la quimisorción, imagen tomada de [41].	19
2.11. Ejemplo básico de una isoterma de adsorción.	20
2.12. Gráfica de una isoterma de Freundlich basada en las ecuaciones 2.29 y 2.30, figura tomada de [47].	22
2.13. Representación gráfica de las isotermas de Freundlich (curva negra) y Langmuir (curva roja)	23

3.1. Celda unitaria del ZIF-8, obtenida de [49] y visualizada en GaussView6 [50].	26
3.2. Átomos representativos del ZIF-8, imagen obtenida de [32]	26
3.3. Superficie de ZIF-8, vista desde el plano xy, visualizada en VMD [51]. . .	27
3.4. Celda unitaria con etiquetas, los zinc son los átomos más grandes, los nitrógeno en azul, los carbono en gris y los hidrógenos en blanco (no presentan etiqueta), imagen hecha con GaussView6 [50].	28
3.5. Molécula de CO ₂ , visualizada en GaussView6 [50].	29
3.6. Producción del CO ₂ , visualizado con VMD [51].	31
3.7. Molécula de metano, visualizada en GaussView6 [50].	31
3.8. Producción del CH ₄ , visualizado con VMD [51].	32
3.9. Configuración inicial de adsorción del CO ₂ , visualizada con VMD [51]. . .	33
3.10. Configuración inicial de adsorción del CH ₄ , visualizada con VMD [51]. . .	33
3.11. Perfil de densidad másica en z para el inicio de la adsorción del CO ₂ , graficada con XMGRACE [57].	34
3.12. Perfil de densidad másica en z para el inicio de la adsorción del CH ₄ , graficada con XMGRACE [57].	35
4.1. Superficie de ZIF-8 tras 1 ns de simulación en las condiciones descritas, vista horizontal, visualizada con VMD [51].	38
4.2. Perfil de densidad de carga de la superficie de ZIF-8, gráfica generada con XMGRACE [57].	39
4.3. Visualización de la adsorción de 500 moléculas de CO ₂ en la superficie de ZIF-8, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].	40
4.4. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (500 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	41
4.5. Función de distribución radial del CO ₂ (500 moléculas) respecto al zinc (Zn), nitrógeno (N) o grupo metilo (CH ₃), gráfica generada con XMGRACE [57].	42
4.6. Visualización de la adsorción de 2600 moléculas de CO ₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].	43
4.7. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (2600 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	44
4.8. Función de distribución radial del CO ₂ (2600 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	45
4.9. Visualización de la adsorción de 4700 moléculas de CO ₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].	46
4.10. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (4700 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	46
4.11. Función de distribución radial del CO ₂ (4700 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	47
4.12. Visualización de la adsorción de 7100 moléculas de CO ₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].	47

4.13. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (7100 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	48
4.14. Función de distribución radial del CO ₂ (7100 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	49
4.15. Visualización de la adsorción de 9200 moléculas de CO ₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].	50
4.16. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (9200 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	50
4.17. Función de distribución radial del CO ₂ (9200 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	51
4.18. Isoterma para el sistema de ZIF-8 y CO ₂	52
4.19. Ajuste de tipo Langmuir para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CO ₂	53
4.20. Ajuste tipo Freundlich para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CO ₂	54
4.21. Visualización de la adsorción de 500 moléculas de CH ₄ en la superficie de ZIF-8, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].	55
4.22. Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (500 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	56
4.23. Función de distribución radial del CH ₄ (500 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o metil, gráfica generada con XMGRACE [57].	57
4.24. Visualización de la adsorción de 2150 moléculas de CH ₄ , la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].	57
4.25. Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (2150 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	58
4.26. Función de distribución radial del CH ₄ (2150 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	59
4.27. Visualización de la adsorción de 4550 moléculas de CH ₄ , la superficie de ZIF-8 removida, visualizada con VMD [51].	59
4.28. Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (4550 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	60
4.29. Función de distribución radial del CH ₄ (4550 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	61
4.30. Visualización de la adsorción de 6950 moléculas de CH ₄ , la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].	61
4.31. Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (6950 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	62
4.32. Función de distribución radial del CH ₄ (6950 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	63
4.33. Visualización de la adsorción de 9200 moléculas de CH ₄ , la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].	63
4.34. Perfil de densidad másica en z de la adsorción del metano (9200 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].	64

ÍNDICE DE FIGURAS

4.35. Función de distribución radial del CH ₄ (9200 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].	65
4.36. Isoterma para el sistema de ZIF-8 y CH ₄	66
4.37. Aplicación de la ecuación de Langmuir para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CH ₄	66
4.38. Ajuste tipo Freundlich para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CH ₄	67
A.1. Definición de las rebanadas por una función de distribución radial: A. $g_{AB}(r)$. B. $g_{AB}(r, \theta)$. Las rebanadas son de color gris claro. C. Normalización $\langle \rho_B \rangle_{local}$. D. Normalización $\langle \rho_B \rangle_{local, \theta}$. Los volúmenes de normalización son de color gris oscuro[39].	71
A.2. $g_{OO}(r)$ para el Oxígeno-Oxígeno del agua SPC [39].	72

Índice de tablas

3.1. Parámetros de Lennard-Jones y cargas parciales del campo de fuerza para el ZIF-8 de [32].	29
4.1. Ajuste de parámetros de Lennard-Jones para los gases CO ₂ y CH ₄	38
A.1. Resultados de la adsorción de las distintas simulaciones para el CO ₂ . . .	73
A.2. Resultados de la adsorción de las distintas simulaciones para el CH ₄ . . .	74

Introducción

Gases de efecto invernadero

Los gases de efecto invernadero son aquellos que retienen la radiación infrarroja emitida por la Tierra al ser calentada por la luz solar, provocando una acumulación de energía en la atmósfera. Aunque no son contaminantes por sí mismos, las actividades humanas han incrementado su concentración en los últimos dos siglos, alterando el clima y amenazando la sostenibilidad del planeta. Este fenómeno, conocido como efecto invernadero, ocurre cuando el calor queda atrapado cerca de la superficie terrestre por estos gases, como una manta que mantiene la temperatura más cálida de lo que sería sin ellos. Los principales gases involucrados son el dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, ozono, gases fluorados y vapor de agua. Este último, actúa como un “reforzador” al amplificar el calentamiento debido a que retiene y emite radiación infrarroja, respondiendo a los cambios de temperatura [1].

- CO_2 : El principal responsable del cambio climático es el dióxido de carbono. Aunque no es el que tiene mayor potencial de calentamiento global (PCG), es uno de los más abundantes y con mayor permanencia en la atmósfera, con una vida media de aproximadamente 1000 años debido a que su eliminación depende de procesos naturales lentos y de equilibrio a largo plazo en el ciclo del carbono, en lugar de reacciones químicas rápidas. Su origen está en la extracción y quema de combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural, así como en incendios forestales y procesos naturales, como las erupciones volcánicas. [1, 2].
- CH_4 : El metano es un gas de efecto invernadero extremadamente con alto PCG y es el segundo mayor contribuyente al calentamiento global después del dióxido de carbono. Aunque una molécula de metano retiene más calor que una de CO_2 (12 veces más), su duración en la atmósfera es relativamente corta, de 7 a 12 años, en comparación con el CO_2 , que puede permanecer durante siglos o incluso más tiempo. El metano proviene tanto de fuentes naturales como de actividades humanas. Se estima que el 60 % de las emisiones actuales de metano son causadas por actividades humanas, como la agricultura, la extracción de combustibles fósiles y la descomposición de residuos en vertederos. El 40 % restante de las emisiones

1. INTRODUCCIÓN

de metano proviene de procesos naturales, con los humedales como la principal fuente natural [1, 3].

- N_2O : El óxido nitroso se genera tanto de manera natural como a través de actividades humanas. Aunque su vida media en la atmósfera supera ligeramente los 100 años, su potencial de calentamiento global es 300 veces mayor que el del CO_2 debido a su efectividad para retener calor. Sin embargo, a nivel global, representa menos del 6 % de todas las emisiones. Aproximadamente el 40 % de estas emisiones provienen de procesos naturales relacionados con la fertilización de los suelos, mientras que cerca del 20 % se origina en los océanos. El 40 % restante, de origen antropogénico, proviene principalmente del uso de fertilizantes artificiales en la agricultura. [1].
- O_3 : El ozono es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno (O) y es relativamente inestable. Aunque constituye una proporción muy pequeña de la atmósfera terrestre, desempeña un papel crucial para la vida. Su impacto depende de su ubicación: en la estratosfera, una capa atmosférica situada entre 10 y 50 kilómetros sobre la superficie terrestre, el ozono forma una barrera que protege al planeta de la dañina radiación ultravioleta proveniente del sol. Sin embargo, en otras regiones de la atmósfera, puede resultar perjudicial para los seres vivos [4].
- Gases fluorados: Los hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, hexafluoruro de azufre y trifluoruro de nitrógeno son gases de efecto invernadero artificiales y de alta potencia, liberados durante distintos procesos industriales. A menudo, los gases fluorados se emplean como reemplazo de compuestos responsables de la destrucción del ozono estratosférico, como los clorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos y halones. Aunque sus emisiones suelen ser pequeñas, su elevada capacidad de contribuir al calentamiento global los hace conocidos como gases de Alto Potencial de Calentamiento Global (o “gases de GWP alto”) [5].

MOFs y ZIFs: Aplicaciones y Potencialidades

Por otro lado, las redes metal orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) se han vuelto importantes debido a sus capacidades en diversas aplicaciones en separaciones de gases y líquidos, almacenamiento de gases, catalizadores, etc. De igual manera, la investigación de estos materiales y sus derivados tienen una importancia relevante debido a las propiedades como su gran área de superficie específica, mecanismo de “apertura”, etc. . . , lo que los hace especiales en separaciones de adsorción/membrana y otros aspectos asociados [6].

Las redes zeolíticas de imidazol, Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs, por sus siglas en inglés), son un subgrupo de los MOFs que poseen porosidad permanente y debido a su alta estabilidad térmica y química comparativa, tienen el potencial para desarrollo y modificación [7, 8]. Los ZIFs están compuestos por átomos de metal, incluyendo Co, Cu, Zinc, etc., los cuales están enlazados por átomos de nitrógeno de ligandos imidazolatos. Los ZIFs y las zeolitas tienen estructuras similares en las que los puentes T-O-T, siendo T Si, P o Al, son sustituidos por puentes M-Im-M, siendo M,

Zn, Cu o Co, con un ángulo de enlace similar de alrededor de 145 grados [9]. Se pueden obtener diferentes tipos de estructuras ZIF al cambiar los iones metálicos, así como las moléculas orgánicas imidazolato [10].

Experimentos computacionales

Las simulaciones por computadora han alterado la secuencia entre experimento y teoría. La esencia de la simulación es hacer uso de la computadora para modelar un sistema físico. Los cálculos implicados por un modelo matemático son llevados por la máquina y los resultados son interpretados en términos de las propiedades físicas. Debido a que las simulaciones por computadora tratan con modelos se clasifican como métodos teóricos. Por otra parte, las cantidades físicas pueden (en un sentido) ser medidas en una computadora, justificando el término “experimento computacional”.

Los experimentos juegan un gran papel en la ciencia ya que proveen resultados que ayudan a entender los fenómenos que nos rodean. Sin embargo, los experimentos son solo posibles gracias a un conjunto de modelos y teorías.

La dinámica molecular es una técnica de simulación por computadora de sistemas complejos modelados a un nivel atómico. Las ecuaciones de movimiento son resueltas numéricamente para seguir el tiempo en el que evoluciona el sistema, permitiendo la obtención de propiedades cinéticas y termodinámicas de interés por medio de “experimentos computacionales”. Macromoléculas de importancia biológica y su ambiente, tanto como sistemas cristalinos son estudiados usando simulaciones por dinámica molecular.

Para modelar estos sistemas, existen varios tipos de software de uso libre, aunque también está la posibilidad del uso de un código propio o programas con licencia. Los softwares principales de dinámica molecular son:

- GROMACS
- LAMMPS
- NAMD
- VMD
- NWChem
- *DL_POLY*

En este proyecto se hará uso del software GROMACS para simular la adsorción de gases de efecto invernadero en una superficie de tipo MOF, específicamente la ZIF-8, debido a su combinación de eficiencia, precisión, flexibilidad y capacidad de replicar condiciones experimentales, lo que facilita analizar y comprender los fenómenos moleculares que rigen el proceso de adsorción en materiales avanzados.

1.1. Hipótesis

Las interacciones electrostáticas del CO_2 propiciarán la adsorción de éste en la superficie porosa de ZIF-8, mientras que el CH_4 será menormente retenido en la superficie debido a que el ZIF-8 no presenta grupos funcionales que le permitan interactuar específicamente con este gas.

1.2. Objetivo General

Modelar la adsorción del material poroso “ZIF-8” para dos gases de efecto invernadero, dióxido de carbono y metano, a través del uso de la dinámica molecular para medir la capacidad adsorptiva y comprender las interacciones que propician su adsorción en la superficie.

1.3. Objetivos Específicos

- Aplicar un campo de fuerzas ya desarrollado que permita simular a la superficie de ZIF-8
- Adaptar y modificar los campos de fuerzas del CO_2 y el CH_4 para reproducir con efectividad la densidad y la entalpía de vaporización de ambos gases
- Simular distintas concentraciones de gases sobre una superficie de ZIF-8
- Determinar con perfiles de densidad másica y con funciones de distribución radial la influencia en la adsorción entre los átomos que conforman la superficie de ZIF-8 y las moléculas de los gases simulados (CO_2 y CH_4)
- Estudiar las interacciones intermoleculares predominantes que promueven la adsorción de los gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) en un material poroso como el ZIF-8
- Medir la capacidad adsorptiva del ZIF-8 con el análisis de isothermas de adsorción

1.4. Antecedentes

La dinámica molecular es una herramienta importante para estudiar las propiedades y fenómenos asociados a las superficies, como la difusión y la adsorción, los cuales son el enfoque principal de este proyecto.

Para el estudio de la adsorción, de manera experimental, se han implementado distintos materiales como son los típicos que incluyen carbón activado, las zeolitas, la

bentonita, el coque de lignito, la alúmina activada y las redes metal orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés). Este último grupo contiene a su vez un subgrupo denominado redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs, por sus siglas en inglés), en el cual hay compuestos que presentan una buena adsorción, entre ellos destacan el ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11, ZIF-67, ZIF-68, ZIF-70, ZIF-90, entre otros [11–23].

Entre las estructuras ZIF, el ZIF-8 y el ZIF-11 han demostrado una alta estabilidad térmica y química notable incluso en soluciones alcalinas acuosas y en agua [24, 26]. Los experimentos mostraron que tanto el ZIF-8 como el ZIF-11 mantuvieron sus estructuras en agua a 50°C durante 7 días. Sin embargo, el ZIF-8 fue el único material que se mantuvo estable en agua hirviendo y conservó la estructura original después de 7 días, mientras que la estructura de ZIF-11 se convirtió en otro material después de 3 días. Además, el ZIF-8 también es estable en hidróxido de sodio acuoso al 0,1 y 8 M a 100°C durante hasta 24 horas [24]. Esto demuestra la notable resistencia del ZIF-8 entre los sólidos MOF. Esto se atribuye al hecho de que los ligandos imidazolato son más básicos en comparación con los ligandos carboxilato debido a que tiene una mayor afinidad para coordinarse con cationes metálicos más ácidos (como los de metales de transición en estados de oxidación altos), lo que conduce a enlaces más fuertes entre átomos de metal y ligandos. La otra razón de la estabilidad superior del ZIF-8 en comparación con otros ZIFs es su comportamiento hidrofóbico [27]. El ZIF-8 tiene la fórmula de $\text{Zn}(\text{2-metilimidazolato})_2$ con una estructura de zeolita relacionada con sodalita que consiste en una ventana de poro de anillo de seis miembros de 0.34 nm y un tamaño de poro mucho más grande de 1.14 nm (ver figura 1.1). El ZIF-8 tiene características interesantes que lo hacen importante para aplicaciones de adsorción como su tamaño de poro ajustable, su hidrofobicidad e incluida una alta porosidad y una alta área superficial de $1300\text{--}1600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [28].

Remarcar la importancia de la retención de gases de efecto invernadero puede hasta resultar absurdo debido al daño que provocan en el día a día. Gracias a este tema de interés se han incrementado los análisis que permiten estudiar este fenómeno para encontrar más y mejores materiales adsorbentes. Se han reportado isotermas de adsorción experimentales de CO_2 , CH_4 y N_2 en ZIF-8, Zeolita 13X y carbón activado BPL a 25 °C y hasta 1 bar. Aunque la Zeolita-13X muestra una alta capacidad de adsorción cuando se activa adecuadamente, es notable que el ZIF-8 ofrece una ventaja clave: su capacidad de adsorción no depende de la temperatura de desorción, lo que lo convierte en un material más estable y versátil en aplicaciones de adsorción bajo diferentes condiciones termodinámicas. Al no verse afectado por la temperatura de regeneración, se destaca como una opción confiable en procesos donde la estabilidad y la eficiencia a largo plazo son importantes [30].

También, se destaca a la tecnología de membrana como un papel importante en la separación de gases en procesos industriales al día de hoy y tiene una relevancia económica considerable. El ZIF-8 está siendo una opción muy viable para los procesos ya descritos debido a su tamaño de poro que además es flexible, su alta estabilidad química y su fácil síntesis [15, 16]. Esta estabilidad química le permite mantener su estructura fácilmente y es justo dentro de esta estabilidad que el intercambio de iones se

1. INTRODUCCIÓN

implementa para mejorar ciertas capacidades del ZIF-8 y claro, de los ZIFs en general. A. Awadallah-F et al. [31] comparan la adsorción de CO_2 , N_2 y CH_4 en el ZIF-8 con $\text{Cu}_{10}\%\text{ZIF-8}$ y $\text{Cu}_{30}\%\text{ZIF-8}$ en un rango de temperatura desde 25°C hasta 55°C y presión desde 0 hasta 1 MPa. Ellos encuentran una mejora en la adsorción de gases para el $\text{Cu}_{10}\%\text{ZIF-8}$ seguido del $\text{Cu}_{30}\%\text{ZIF-8}$ y por último el ZIF-8. Esta comparación es solo un ejemplo de cómo el ZIF-8 permite explorar y/o mejorar propiedades del material.

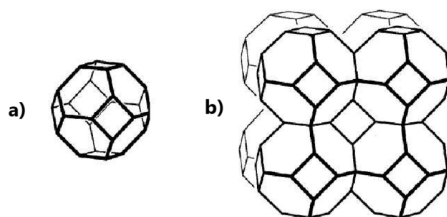


Figura 1.1: a) Estructura de tetraedraedro, presentada por la sodalita y el ZIF-8; b) Empaquetamiento del ZIF-8 [29].

En el ámbito de la dinámica molecular, se requiere de la definición de ciertos parámetros que permitan recrear las propiedades de los materiales a estudiar. Estos parámetros reciben el nombre de campos de fuerza o *Force Field* y el desarrollo de estos mismos es una ardua tarea para quien se dedique a desarrollarlos.

En 2012 Zheng, B. et al. [32] desarrolló un campo de fuerzas de potencial flexible para la molécula de ZIF-8, en donde compara con Park, K.S. et al. [24] a condiciones de 300 K y 105 Pa los ángulos de enlace y las longitudes de enlace. De manera similar, en 2014 Wu, X. et al. [33] construyeron otro campo de fuerzas de potencial flexible para la molécula de ZIF-8 en las que compara a condiciones de 258 K y 105 Pa los mismos parámetros de red, además este campo de fuerzas fue comprobado para la adsorción de distintos gases de efecto invernadero. Ambos potenciales son de fácil reproducibilidad y de gran interés por las condiciones a las que fueron comparados.

Marco Teórico

2.1. Dinámica molecular

Los cálculos de Dinámica Molecular (DM) se basan en la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite separar los movimientos de los núcleos y los electrones. La idea principal es que, como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, estos últimos se ajustan rápidamente a cualquier cambio en las posiciones de los núcleos. Por eso, la energía de una molécula en su estado base puede verse como una función de las posiciones de los núcleos atómicos, y esa función es lo que se describe comunmente como “campo de fuerzas” ó “Force Field”.

La Dinámica Molecular sigue las reglas de la mecánica clásica, ya que los núcleos atómicos son lo suficientemente pesados como para tratarlos como partículas clásicas. Su movimiento se estudia aplicando la segunda ley de Newton, $F = ma$, que en forma diferencial se expresa como:

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{F_{\mathbf{r}_i}}{m_i} \quad (2.1)$$

siendo F_{r_i} , la fuerza aplicada a la partícula i en la dimensión r y t el tiempo. A partir de unas coordenadas (r_0) y velocidades iniciales (v_0) se determina la energía potencial y la energía cinética del sistema, siendo la energía total la suma de ambas:

$$E_{total} = E_{potencial} + E_{cinética} \quad (2.2)$$

La evolución temporal del sistema se puede seguir aplicando en los métodos de integración numérica. De este modo se obtienen pequeñas etapas sucesivas separadas en el tiempo por un intervalo fijo dt_i (tiempo de integración). La fuerza que actúa sobre cada partícula en un instante de tiempo t se determina mediante la derivada de la energía potencial con respecto a las coordenadas:

$$F = -\frac{\partial E_{potencial}}{\partial \mathbf{r}} = -\nabla E \quad (2.3)$$

El valor de la fuerza se asume constante durante cada paso de integración. Sumando sobre cada núcleo las fuerzas de interacción con las demás partículas del sistema se obtiene la fuerza total a partir de la cual podemos determinar las aceleraciones de las partículas ($\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{F_{\mathbf{r}_i}}{m_i}$) que se combinan a continuación con las posiciones y velocidades a tiempo t para calcular las posiciones y velocidades a tiempo $t + dt$ [34].

2.1.1. Algoritmos de integración

En simulaciones de dinámica molecular, las ecuaciones de movimiento se pueden resolver por distintos algoritmos. Los más comunes son:

- Algoritmo de Verlet
- Algoritmo de salto de rana
- Algoritmo de velocidad-Verlet

2.1.1.1. Algoritmo de Verlet

Este método es una solución directa a las ecuaciones de segundo orden (2.1). El método se basa en las posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleraciones $\ddot{\mathbf{r}}(t)$, y las posiciones $\mathbf{r}(t-dt)$ del paso anterior. La ecuación para avanzar las posiciones es la siguiente:

$$\mathbf{r}(t + dt) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - dt) + dt^2\ddot{\mathbf{r}}(t) \quad (2.4)$$

Cabe destacar de la ecuación anterior, que las velocidades no aparecen. Se han eliminado por adición de las ecuaciones al desarrollar en serie de Taylor alrededor de $\mathbf{r}(t)$:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + dt\dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2}dt^2\ddot{\mathbf{r}}(t) + \dots \quad (2.5)$$

$$\mathbf{r}(t - dt) = \mathbf{r}(t) - dt\dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2}dt^2\ddot{\mathbf{r}}(t) - \dots \quad (2.6)$$

Las velocidades no son necesarias para calcular las trayectorias, pero son muy útiles para estimar la energía cinética (y, por lo tanto, la energía total) [35]. Se pueden obtener de la fórmula:

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t - dt)}{2dt} \quad (2.7)$$

2.1.1.2. Algoritmo de *salto de rana*

La idea detrás del algoritmo de salto de rana es manejar explícitamente las velocidades, y se basa en la posibilidad de evaluarlas en cada paso de medio tiempo. A partir

de la derivación del algoritmo de Verlet (2.4), después del cálculo de las fuerzas en el tiempo t , las velocidades pueden actualizarse y las posiciones se avanzan [36]:

$$\dot{\mathbf{r}}(t + dt/2) = \dot{\mathbf{r}}(t - dt/2) + \ddot{\mathbf{r}}(t)dt \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t + dt/2)dt \quad (2.9)$$

Una ventaja del algoritmo de salto sobre el integrador Verlet es una mayor precisión. Sin embargo, las posiciones y velocidades calculadas se desplazan en un factor $dt/2$. Para calcular la energía total, se deben volver a derivar las velocidades actuales en el momento t :

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{\dot{\mathbf{r}}(t + dt/2) + \dot{\mathbf{r}}(t - dt/2)}{2} \quad (2.10)$$

2.1.1.3. Algoritmo de velocidad-Verlet

El algoritmo de velocidad-Verlet es un integrador capaz de almacenar posiciones, velocidades y aceleraciones al mismo tiempo t [37]. En realidad, las velocidades se evalúan en cada paso de medio tiempo como en el algoritmo de salto de rana, pero como se evalúan dos veces por iteración, la sincronización con las posiciones está asegurada. El avance de posición sigue directamente a la expansión de Taylor de las ecuaciones (2.5) y (2.6):

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)dt + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)dt^2 \quad (2.11)$$

Entonces, las velocidades se calculan a partir de:

$$\dot{\mathbf{r}}(t + dt/2) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)dt \quad (2.12)$$

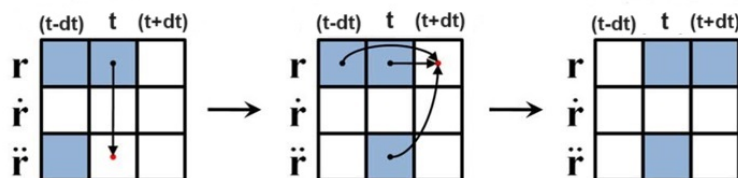
$$\dot{\mathbf{r}}(t + dt) = \dot{\mathbf{r}}(t + dt/2) + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t + dt)dt \quad (2.13)$$

Entre los medios pasos de las velocidades, la evaluación de las fuerzas se realizan en el tiempo $(t + \partial t)$. Entonces, la actualización de la velocidad neta se obtiene:

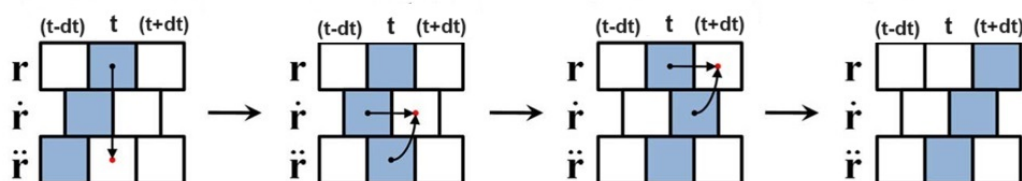
$$\dot{\mathbf{r}}(t + dt) = \dot{\mathbf{r}}(t) + [\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t + dt)]dt/2 \quad (2.14)$$

El integrador de velocidad-Verlet es estable y se comporta bien y, además, se han desarrollado variantes de alto orden para aumentar su precisión. Todos los integradores tipo Verlet considerados, son algoritmos eficientes, que implican sólo una evaluación de la fuerza por iteración. En la Figura 2.1 se muestra un esquema que resume sus detalles y diferencias en las posiciones, velocidades y aceleraciones de propagación.

Algoritmo de Verlet



Algoritmo de "salto de rana":



Algoritmo de velocidad-Verlet:

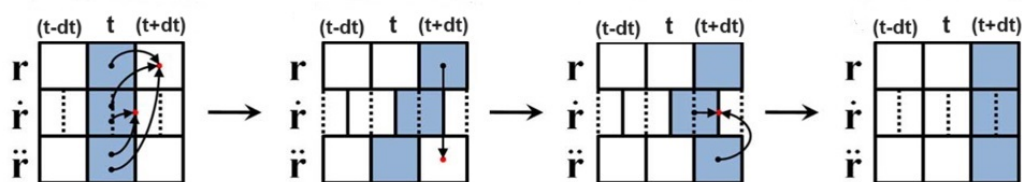


Figura 2.1: Esquema pictórico del avance en posiciones, velocidades y aceleraciones para los algoritmos integradores tipo Verlet [35].

2.1.2. Condiciones periódicas de frontera

Para contener a las moléculas en este tipo de simulaciones se necesita de un límite, el cual conserve las propiedades termodinámicas como temperatura, presión y densidad. La aplicación de condiciones periódicas en las simulaciones facilita la inclusión de entornos cristalinos o solventes en bulto. En otras palabras, las condiciones periódicas de frontera permiten aproximar un sistema infinito mediante el uso de una pequeña porción, conocida como celda unitaria.

Para implementar condiciones periódicas de frontera, la celda unitaria está rodeada de copias trasladadas en todas direcciones para aproximarse a un sistema infinitamente grande. Cuando una molécula se difunde a través del límite del cuadro de simulación, reaparece en el lado opuesto. Así, cada molécula siempre interactúa con sus vecinas aunque puedan estar en lados opuestos del cuadro de simulación (ver Figura 2.2). Este enfoque reemplaza los efectos superficiales causados por la interacción del sistema aislado con un vacío con los efectos de condiciones periódicas que son en general mucho menos severos [35–38].

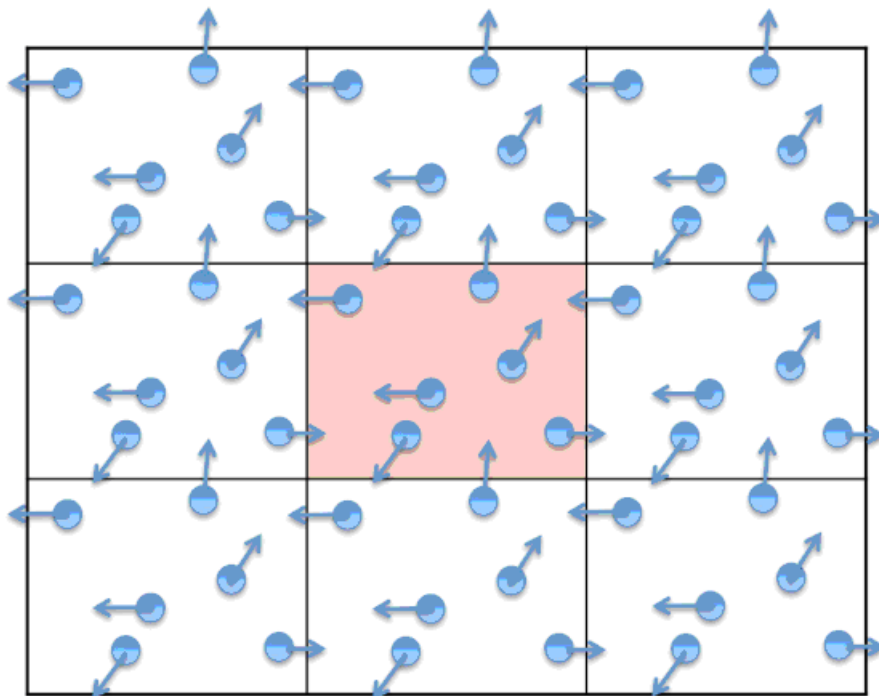


Figura 2.2: Condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones [34].

2.1.3. Convención de imagen mínima

La convención de imagen mínima restringe el número de interacciones para analizar, dado que las condiciones periódicas de frontera vuelven infinito a un sistema (ver Figura 2.3).

La convención de imagen mínima calcula la interacción entre el átomo original y la imagen más cercana de los otros átomos en uno de los cuadros cercanos. Para el uso de esta convención, es necesario que el potencial de interacción sea menor que la mitad del largo de la caja (cuando la longitud de la caja sea menos del doble del valor del radio de corte).

En esta convención, el cálculo de energía potencial debido a interacciones aditivas por pareja, involucra el término $\frac{1}{2}N(N-1)$; este cálculo es determinante para sistemas grandes, por ejemplo sistemas mayores a 1000 partículas [38].

2.1.4. Radio de corte

La introducción de un radio de corte en las interacciones permite reducir el coste computacional en la evaluación de la energía potencial del sistema ya que las contribuciones de las interacciones lejanas son muy pequeñas. Si en principio esa operación

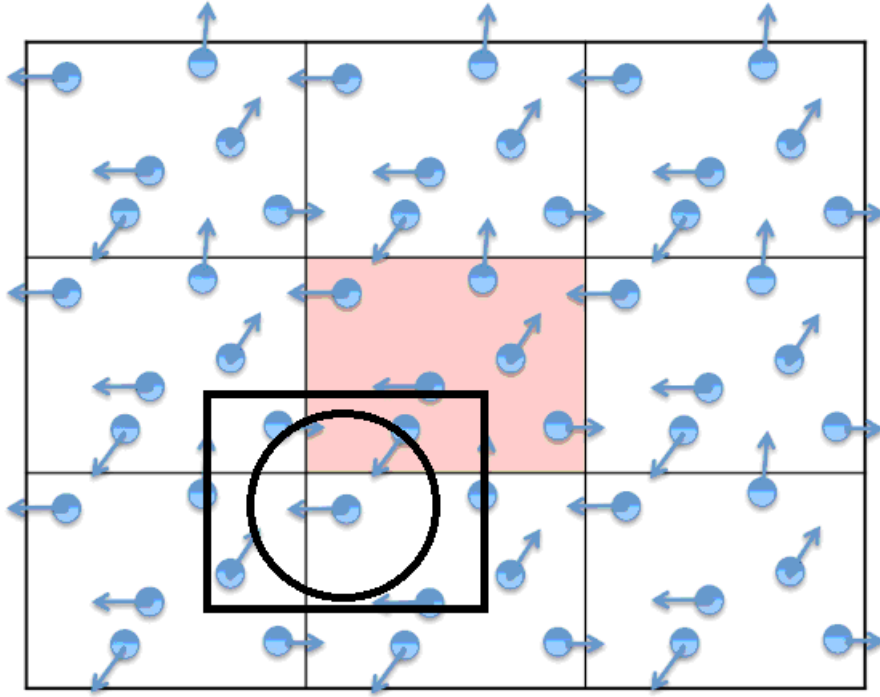


Figura 2.3: Convención de imagen mínima en dos dimensiones. La partícula seleccionada interactúa únicamente con las partículas cercanas a su alrededor, independientemente de que sean de otra caja cercana, siempre y cuando entren dentro del radio de corte [34].

exige un tiempo computacional que escala como N^2 , siendo N el número de partículas, para potenciales truncados o de corto alcance se puede hacer que escale linealmente con N . En la figura 2.3 se puede apreciar como el círculo delimita las interacciones que contribuirán a la evolución del sistema. El método supone que a las partículas vecinas con las cuales interactúa la partícula i (centrada), o sea aquellas que están dentro de la esfera de radio r_c , les será aplicado el potencial de Lennard-Jones (eq 2.15), mientras que para aquellas partículas que queden en $r > r_c$ será 0 [35, 39]. Resumiendo:

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6] & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.15)$$

Donde r_c es el radio de corte y ϵ y σ son parámetros de Lennard-Jones, este potencial será explicado en la sección 2.1.6.1.

2.1.5. Interacciones intramoleculares

Para describir a las interacciones básicas dentro del sistema se requiere de un campo de fuerza. La forma funcional del campo de fuerza especifica la forma en que se tienen en cuenta las diferentes contribuciones a la energía potencial del sistema en función de las coordenadas atómicas. Dado que a lo largo de los años se han desarrollado varios modelos de campos de fuerza con diferentes propósitos y distintos rangos de aplicabilidad, aquí solo se cubrirán los aspectos fundamentales de la forma funcional. La manera más simple de describir a un campo de fuerza es la siguiente:

$$U_{FF} = (\Sigma U_{enlace} + \Sigma U_{ángulo} + \Sigma U_{torsión})_{enlazados} + (\Sigma U_{vdW} + \Sigma U_{elect})_{no-enlazados} \quad (2.16)$$

De la ecuación anterior, los primeros tres términos pertenecen a las interacciones intramoleculares, es decir, potenciales que mantienen unida a la molécula, mientras que los siguientes dos pertenecen a las interacciones intermoleculares, que son los potenciales con los cuales interactúan las moléculas entre sí dentro del sistema [34, 35].

En las siguientes subsecciones se describirán los distintos términos que constituyen al campo de fuerza.

2.1.5.1. Potencial de enlace

Dado que la energía de enlace químico disminuye de manera asintótica respecto a la distancia de enlace (es decir, su elongación), es necesario describir este comportamiento mediante funciones que se ajusten adecuadamente a las coordenadas atómicas. La expresión que se obtiene (eq 2.17) es la forma más simple funcional que puede usar para describir los enlaces entre dos átomos, i y j , enlazados covalentemente por un potencial armónico:

$$U_b(r_{ij}) = \frac{1}{2} K_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2 \quad (2.17)$$

Donde r_{ij} es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio b_{ij} y K_{ij} es la constante de restitución relacionada con la fuerza del enlace. La figura 2.4 representa el potencial de enlace entre dos átomos adyacentes en una misma molécula [35, 39].

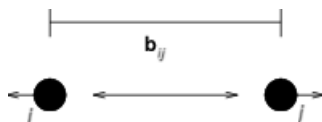


Figura 2.4: Representación del potencial de enlace [39].

2.1.5.2. Potencial de ángulo

El potencial de ángulo, también llamado enlace angular vibracional, describe la interacción entre tres átomos dentro de una molécula y puede ser representado mediante

una ecuación que siga la ley de Hooke, como se enseña a continuación:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} K_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (2.18)$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo fuera de la posición de equilibrio θ_{eq} , y K_{ijk}^{θ} es la constante de restitución para el sistema de 3 átomos que forman un ángulo θ_{ijk} entre los enlaces r_{ij} y r_{jk} . En la figura 2.5 se puede observar la interacción descrita por la ecuación 2.18-[39].

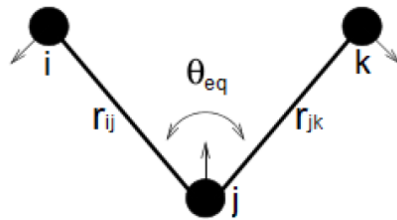


Figura 2.5: Representación gráfica del potencial de ángulo [39].

2.1.5.3. Potencial de torsión

Los potenciales de torsión (ver figura 2.6 y figura 2.7), también llamados potenciales de ángulos diedros, explican las relaciones que surgen de las fuerzas de torsión en las moléculas. Se deben definir cuatro posiciones atómicas consecutivas para estos potenciales, y son esenciales para mantener la geometría y la estructura de una molécula [35, 39].

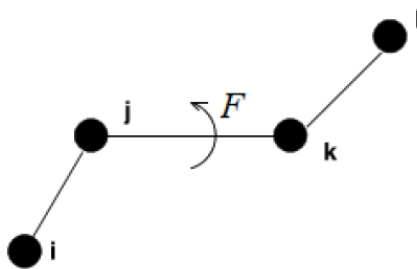


Figura 2.6: Representación gráfica de una fuerza de torsión [39].

Existen varios tipos de representación de potenciales de torsión, los más comunes se encuentran en función del ángulo ϕ_{ijkl} : el potencial de enlace torsional de coseno (ecuación 2.19) y el potencial de ángulos de torsión de Ryckaer-Bellemans (ecuación 2.20):

$$U(\phi_{ijkl}) = K_{\phi} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_s)] \quad (2.19)$$

$$U_{rb}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos \varphi)^n \quad (2.20)$$

En la ecuación 2.19, la letra K_ϕ representa la constante de fuerza asociada a la formación del potencial de ángulo diedro. La variable n denota la multiplicidad periódica, ϕ_{ijkl} indica el ángulo diedro entre los planos ijk y jkl , mientras que ϕ_s representa la variación de la periodicidad en un intervalo de tiempo específico. Por otro lado, según la ecuación 2.20, C y n representan constantes relacionadas con el potencial de Ryckaert-Bellemans, expresadas en unidades de kJmol^{-1} y $\varphi = \phi_{ijkl} - 180$ [39].

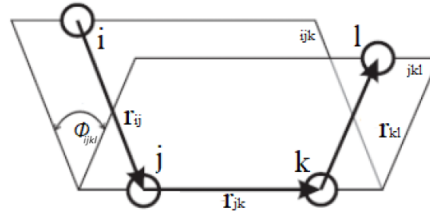


Figura 2.7: Representación del ángulo diedro para cuatro átomos consecutivos ($ijkl$) [39].

2.1.6. Interacciones intermoleculares

Las moléculas y átomos no enlazados interactúan entre sí mediante fuerzas que no están vinculadas a una relación específica de enlace entre átomos. Estos términos se dividen en dos categorías principales: las interacciones de van der Waals y las interacciones electrostáticas. Ambas corresponden a los dos últimos términos de la ecuación 2.16 [34, 35].

2.1.6.1. Potencial de Lennard-Jones

La expresión de van der Waals comprende dos contribuciones, una atractiva y otra repulsiva, que representan las interacciones dispersivas y de intercambio, respectivamente.

Las interacciones dispersivas, también conocidas como fuerzas de London, surgen de la correlación instantánea de multipolos inducidos mutuamente debido a fluctuaciones en las nubes electrónicas entre átomos no enlazados que se aproximan. Estas fuerzas son responsables, por ejemplo, de las desviaciones en el comportamiento de gases ideales, en el caso de gases nobles y de cualquier interacción atractiva entre moléculas o grupos de átomos apolares. Las interacciones dispersivas, que involucran polarización entre nubes electrónicas, son inherentemente no aditivas, aunque comúnmente se modelan de manera efectiva en campos de fuerza mediante una función que depende de la distancia r^{-6} .

Por otro lado, las interacciones de intercambio son repulsivas y se explican mediante

2. MARCO TEÓRICO

el principio de exclusión de Pauli, que establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico con el mismo espín y posición. Estas interacciones son efectivas a distancias más cortas en comparación con las interacciones dispersivas y, por conveniencia computacional, generalmente se modelan en campos de fuerza mediante una función dependiente de la distancia r^{-12} . En conjunto, las interacciones de van der Waals descritas aquí dan lugar a la función Lennard-Jones 12-6 [35]:

$$U_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre dos partículas, ϵ_{ij} es la profundidad del pozo de potencial (no debe confundirse con la constante dieléctrica del término electrostático), y σ_{ij} es el diámetro de colisión (la distancia de separación correspondiente a un nulo potencial de van der Waals) entre los sitios de interacción considerados (ver Figura 2.8). Teniendo en cuenta la profundidad del pozo de potencial y el diámetro de

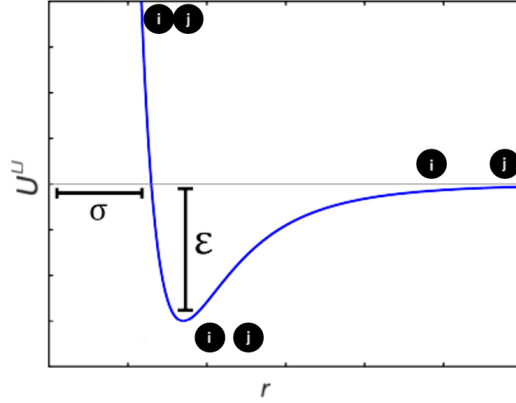


Figura 2.8: Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones. En donde se ve el comportamiento de la energía potencial entre las moléculas **i** y **j**.

colisión, es viable obtener la distancia de energía mínima r_{ij}^0 como el punto en el que la derivada de la ecuación 2.21 con respecto a la distancia de separación es igual a cero ($r_{ij}^0 = 2^{1/6}\sigma_{ij}$). En consecuencia, el potencial de Lennard-Jones puede expresarse de manera alternativa en función de la distancia de energía mínima [35]:

$$U_{ij}^{LJ} = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.22)$$

Establecer los parámetros requeridos para definir el potencial de Lennard-Jones para todos los tipos de átomos en un campo de fuerza puede resultar un procedimiento tedioso. Por ello, comúnmente, los parámetros necesarios para evaluar las interacciones cruzadas ($i \neq j$) se derivan de los disponibles para especies atómicas puras ($i = j$)

utilizando reglas simples de combinación o mezcla. Dentro de las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot, el diámetro de colisión y la profundidad del pozo de potencial se calculan mediante la media aritmética y geométrica de las especies puras [35, 39], respectivamente:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.23)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (2.24)$$

Es importante destacar que la norma de mezcla mencionada anteriormente no es la única que se adopta. La parametrización de los términos de van der Waals está fuertemente influenciada por el propósito del campo de fuerza. Si el objetivo es replicar las propiedades de la fase gaseosa, los parámetros suelen derivarse de datos cristalográficos. En cambio, en el caso de campos de fuerza destinados a la fase condensada, los parámetros de van der Waals se determinan reproduciendo datos termodinámicos experimentales.

2.1.6.2. Potencial de Coulomb

Las interacciones electrostáticas entre moléculas (o entre distintas fracciones de la misma molécula) se originan debido a la distribución desigual de la carga electrónica alrededor de los núcleos. En la mayoría de los modelos de campos de fuerza aditivos, estas interacciones se explican asignando cargas puntuales (q_i) a cada sitio de interacción. Por lo tanto, la interacción electrostática entre el par i y j se calcula utilizando el potencial de Coulomb:

$$U_{elect} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.25)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación de las cargas, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío y ϵ_r es la constante dieléctrica del medio, que en dinámica molecular suele tomarse como 1 [35].

Estas interacciones, conocidas como interacciones de “largo alcance” (debido a cómo disminuyen su intensidad con la distancia entre las partículas cargadas), mayormente se originan de la electrostática, tal como lo refleja el comportamiento de la ley de Coulomb que describe las fuerzas entre entidades cargadas. Aunque, en principio, esto no presenta ningún problema, las implicaciones computacionales de calcular las fuerzas entre todos los centros que interactúan en un sistema pueden resultar desafiantes, ya que aumenta cuadráticamente con respecto al número de estos centros.

Bajo la suposición de que el sistema es mayormente neutro y periódico, la técnica de suma de Ewald aborda este desafío sumando y restando una carga gaussiana de detección distribuida en el sitio de cada carga, que se considera puntual. La suma total de cada carga de detección es igual y opuesta a la carga puntual original, y se encuentran ubicadas en el mismo punto. De esta manera, las fuerzas ejercidas por las cargas puntuales protegidas se convierten en fuerzas de corto alcance, y se puede aplicar un corte de distancia sin consecuencias graves. Por otro lado, las cargas que deben restarse para compensar el cribado añadido generan un potencial que, gracias a la periodicidad

del sistema, puede calcularse eficientemente en el dominio de Fourier [38].

Los enfoques basados en *particle-particle/particle-mesh* (PME: *Particle Mesh Ewald*, usado en este trabajo) buscan mejorar la suma de Ewald modificando el cálculo que se realiza en el espacio de Fourier aprovechando el hecho de que las interacciones electrostáticas se pueden calcular de manera eficiente en el espacio recíproco de Fourier si las cargas están dispuestas en una cuadrícula regular. En este caso, se puede aprovechar el buen rendimiento computacional, proporcionado por el algoritmo de Transformada Rápida de Fourier [40].

2.2. Adsorción

La adsorción es un proceso superficial que conduce a la transferencia de una molécula de un fluido en bulto hacia una superficie sólida. Esto puede ocurrir debido a fuerzas físicas o por enlaces químicos. Generalmente es reversible (el proceso inverso se llama desorción); entonces es responsable no sólo de la sustracción de sustancias sino también de la liberación. En la mayoría de los casos, este proceso se describe en el equilibrio mediante unas ecuaciones que cuantifican la cantidad de sustancia adherida a la superficie dada la concentración en el fluido. Estas ecuaciones se denominan isothermas (las más famosas son las ecuaciones de Langmuir y Freundlich) debido a la dependencia de sus parámetros de la temperatura, que es uno de los factores ambientales más importantes que afectan la adsorción [41].

Los dos tipos de adsorción son la adsorción física o fisisorción (adsorción de van der Waals) y la quimisorción (adsorción activada) (ver figura 2.9).

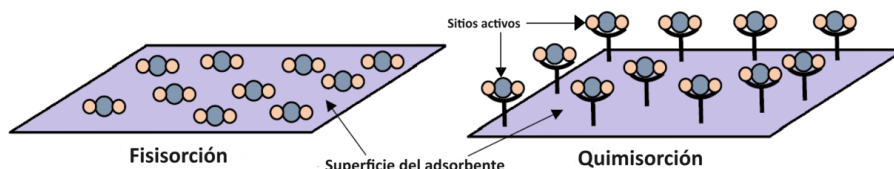


Figura 2.9: Representación de las interacciones entre un adsorbato y un adsorbente (superficie) durante la fisisorción y la quimisorción, imagen tomada de [44] y rediseñada por [45].

2.2.1. Adsorción Física (Fisisorción)

La adsorción física es un fenómeno fácilmente reversible, que resulta de las fuerzas de atracción intermoleculares entre un sólido y la sustancia adsorbida.

La fisisorción se produce gracias a las interacciones de van der Waals: se trata de fuerzas de atracción debidas a interacciones electrostáticas débiles que se producen entre moléculas. Si las moléculas de adsorbato golpean la superficie con poca energía,

ésta puede disiparse en forma de calor mediante la vibración de la red del sólido; por lo tanto, pueden quedar atrapadas en la superficie. Si las moléculas golpean la superficie con demasiada energía, el adsorbente no puede disiparla y rebotan [41].

2.2.2. Adsorción Química (Quimisorción)

A diferencia de la fisisorción, la quimisorción implica fuerzas de mayor magnitud: de hecho, en este caso el adsorbato forma un enlace químico real (normalmente covalente) con la superficie del adsorbente. Este proceso es irreversible.

La quimisorción es un proceso activado, es decir, requiere que el adsorbato tenga un mínimo de energía para poder ser absorbido. Esto depende de la presencia de una barrera energética entre el estado fisisorbido y quimisorbido (Figura 2.10), si esta barrera es mayor que la energía de las moléculas libres, entonces el adsorbato se unirá químicamente al adsorbente sólo si tiene más energía que la barrera, de lo contrario será desorbido. En caso de que la barrera sea menor que la energía de las moléculas libres, todas las moléculas fisisorbidas pueden formar rápidamente un enlace químico con la superficie adsorbente y la quimisorción se producirá rápidamente [41].

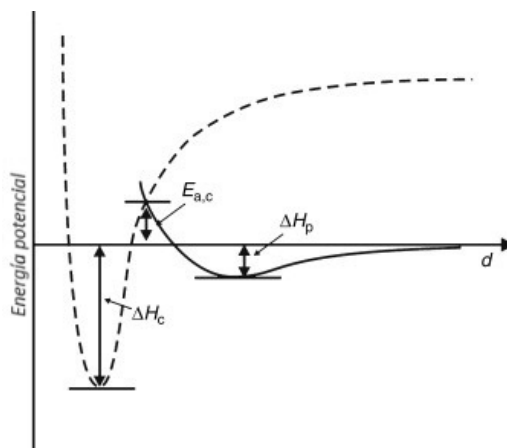


Figura 2.10: Diagrama de energía de adsorción dependiente de la distancia (d) de la molécula de adsorbato hacia la superficie. La línea continua representa a la fisisorción, involucrando una baja entalpía (ΔH_p), la línea punteada representa a la quimisorción, donde la energía requerida es mayor (ΔH_c) y $E_{a,c}$ es la energía de activación para la quimisorción, imagen tomada de [41].

2.2.3. Isotermas

El potencial gran canónico desempeña un papel central en la termodinámica de adsorción. Se define como:

2. MARCO TEÓRICO

$$\Omega = F - \mu N \quad (2.26)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz, μ es el potencial químico, y N el número de partículas. Las variables independientes del potencial gran canónico son la temperatura (T), el volumen (V) y el potencial químico (μ). Estas son exactamente las variables necesarias para describir la cantidad adsorbida de un gas en bulto en un adsorbente sólido de volumen fijo bajo condiciones específicas. Por las mismas razones, en simulaciones moleculares de adsorción, es común utilizar el ensamble gran canónico [42]. En este ensamble, el potencial de gran canónica está relacionado con la función de partición gran canónica (Ξ) según:

$$\Omega = -kT \ln \Xi \quad (2.27)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Para la adsorción de un gas puro, el cálculo del potencial de gran canónico puede realizarse mediante una integración isotérmica [43]:

$$\Omega = -RT \int_0^P \frac{n}{P} dP = -RT \int_0^n \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \ln n} \right] \quad (2.28)$$

Ω , generalmente se expresa en términos de energía por unidad de masa del adsorbente sólido, por ejemplo, Jkg^{-1} . El potencial gran canónico tiene un significado termodinámico importante: representa el cambio en la energía libre asociado con la inmersión isotérmica del adsorbente en el fluido en bulto. Su valor absoluto indica el trabajo mínimo requerido para limpiar o regenerar el adsorbente de manera isotérmica. Esto es relevante porque, aunque la adsorción ocurre espontáneamente, la “regeneración” del adsorbente tras el equilibrio con la corriente de alimentación representa un costo significativo en procesos de separación basados en adsorción.

Una isoterma de adsorción es una gráfica que representa la variación en la cantidad de adsorbato (x) adsorbido en la superficie del adsorbente (m) con el cambio de presión a una temperatura constante, esta situación se ilustra en la siguiente figura:

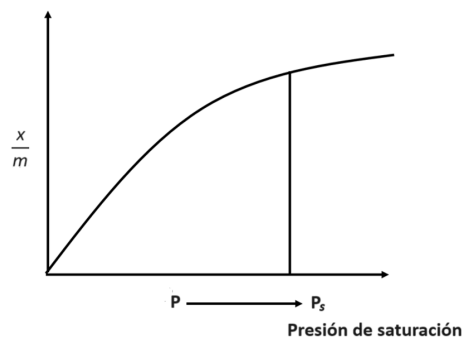


Figura 2.11: Ejemplo básico de una isoterma de adsorción.

En el principio de Le Chatelier se establece que, cuando un sistema en equilibrio es sometido a un cambio externo, éste se ajusta en la dirección que contrarreste dicho cambio. En el caso de aplicar presión adicional a un sistema en equilibrio de adsorción, el equilibrio se desplazará hacia la dirección que reduzca el número de moléculas en la fase gaseosa, disminuyendo así la presión del sistema.

En la figura 2.11, después de alcanzar la presión de saturación (P_s), la cantidad de adsorbente adherido al adsorbato cambia de manera más lenta. Esto se debe a que todos los sitios de adsorción disponibles en la superficie del adsorbente están ocupados. Por lo tanto, incluso si se aplica más presión, no habrá cambios adicionales en la cantidad de adsorbente adherido, ya que no hay más sitios disponibles para la adsorción [?]. A través de la historia, se han propuesto distintos modelos de isothermas de adsorción, ahondar en ellas no es el propósito de este capítulo. Las dos usadas se explican de manera sencilla a continuación.

2.2.3.1. Isotherma de Freundlich

En una isoterma de adsorción de Freundlich, el adsorbato forma una monocapa en la superficie del adsorbente, la ecuación 2.29) representa el comportamiento típico de esta adsorción representado por una curva no lineal, mientras que la ecuación 2.30 expresa el ajuste lineal de este comportamiento.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.29)$$

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.30)$$

En estas ecuaciones, K_f es la constante de Freundlich, C_e es la concentración de la solución en equilibrio y q_e es el caso de la concentración en equilibrio de la fase adsorbente, es decir, las moléculas adsorbidas, el índice $1/n$ es una constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato. Los valores de K_f y n son constantes que dependen de la especie y la temperatura. La forma de los gráficos C_e vs q_e está determinada por los valores de $1/n$ (Figura 2.12: $1/n = 1$ produce un gráfico lineal, mientras que $n \neq 1$ produce un gráfico no lineal) [46].

La ecuación de Freundlich en modo lineal produce una gráfica lineal en la que la pendiente es $1/n$. Los valores de K_f se pueden determinar ajustando los valores de $1/n$ en la ecuación 2.30. A manera de ejemplo, la gráfica es lineal hasta un 50 % de saturación máxima y luego se vuelve no lineal (Figura ??, línea continua). Aunque la ecuación de Freundlich proporciona información importante sobre la sorción de partículas, tiene ciertas limitaciones:

- La ecuación de Freundlich es puramente empírica.
- La ecuación es válida sólo hasta determinadas concentraciones, por encima de las cuales se vuelve no lineal.

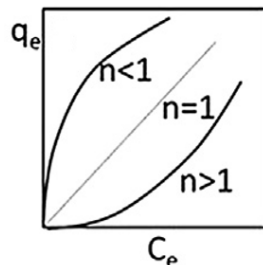


Figura 2.12: Gráfica de una isoterma de Freundlich basada en las ecuaciones 2.29 y 2.30, figura tomada de [47].

La ecuación de Freundlich no describe ninguna acumulación máxima o límite en monocapa, por lo que representa una mayor adsorción a las mismas condiciones de concentración inicial de y temperatura.

2.2.3.2. Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se utiliza para describir el equilibrio entre el adsorbato y el sistema adsorbente. Aunque la isoterma propuesta inicialmente por Langmuir en 1918 es generalmente adecuada para describir el proceso de quimisorción cuando se forman enlaces químicos iónicos o covalentes entre el adsorbente y el adsorbato, la ecuación cumple en muchos sistemas con una cobertura moderadamente baja y puede ampliarse fácilmente para describir el comportamiento del sistema de adsorción binaria (dos adsorbatos simultáneamente). Langmuir supone además que la cobertura superficial fraccional θ es directamente proporcional a la tasa de desorción de la superficie, y que las tasas de adsorción y desorción son iguales en el equilibrio [46]:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (2.31)$$

donde k_a es la constante de velocidad respectiva para la adsorción y k_d es la constante de velocidad respectiva para la desorción.

Una forma más común para la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.32)$$

donde $K = k_a/k_d$, C_e es la concentración del adsorbato, q_m es la cantidad de adsorbato adsorbido en una monocapa.

La isoterma de adsorción de Langmuir describe la superficie como homogénea, asumiendo que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes cuando una única molécula ocupa un único sitio de la superficie. La forma lineal de la ecuación de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.33)$$

donde q_e es la concentración del adsorbato en equilibrio con el adsorbente, C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio, q_m es la máxima capacidad de adsorción y K es la constante relacionada con la energía de adsorción libre y el recíproco de la concentración a la que se alcanza la mitad de la saturación del adsorbente [46, 47].

En la siguiente figura, se puede observar la diferencia entre las dos isothermas ya mencionadas y el comportamiento que tiene cada una:

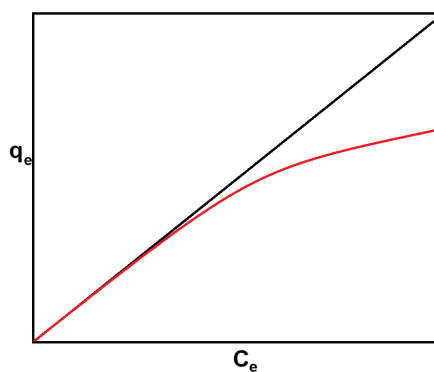


Figura 2.13: Representación gráfica de las isothermas de Freundlich (curva negra) y Langmuir (curva roja)

Metodología

3.1. GROMACS

GROMACS (GRoningen MACHine for Chemical Simulations) [48] es un paquete versátil para realizar dinámica molecular, utilizando ecuaciones de movimiento newtoniano, para sistemas con cientos o millones de partículas. Se originó en el departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen y actualmente cuenta con colaboradores en instituciones académicas y de investigación en diversos países. GROMACS es ampliamente reconocido como uno de los paquetes de software más veloces y populares en uso, compatible tanto con unidades centrales de procesamiento (CPU) como con unidades de procesamiento gráfico (GPU).

Este software está diseñado principalmente para moléculas bioquímicas como proteínas, lípidos y ácidos nucleicos que tienen una multitud de interacciones complicadas entre enlaces. Pero, dado que GROMACS es extremadamente rápido en el cálculo de las interacciones no enlazadas que suelen dominar las simulaciones, muchos investigadores lo utilizan para la investigación de sistemas no biológicos, como los polímeros.

GROMACS es operado mediante una interfaz de línea de comandos y facilita la entrada y salida de archivos. Proporciona actualizaciones sobre el progreso del cálculo, incluida una estimación de la hora de finalización, *Estimated Time Arrival* (ETA), así como un visor de trayectorias y una amplia biblioteca para el análisis de estas. Su flexibilidad se ve reforzada por su compatibilidad con una gran variedad de campos de fuerza. Además, puede ejecutarse en paralelo utilizando la interfaz de paso de mensajes, *Message Passing Interface* (MPI), o subprocesos. Incluye un script para convertir coordenadas moleculares de archivos del banco de datos de proteínas, *Protein Data Bank* (PDB), a los formatos internos utilizados por GROMACS. Una vez configurada la simulación, que puede implicar múltiples moléculas y solventes, su ejecución genera un archivo de trayectoria que registra los movimientos atómicos a lo largo del tiempo. Posteriormente, este archivo puede ser analizado o visualizado utilizando diversas herramientas proporcionadas por el mismo software o con otras alternativas (por ejemplo, VMD).

3.2. Modelos

3.2.1. ZIF-8

Como se mencionó anteriormente, el material adsorbente a tratar en este proyecto es el ZIF-8 (ver figura 3.1).

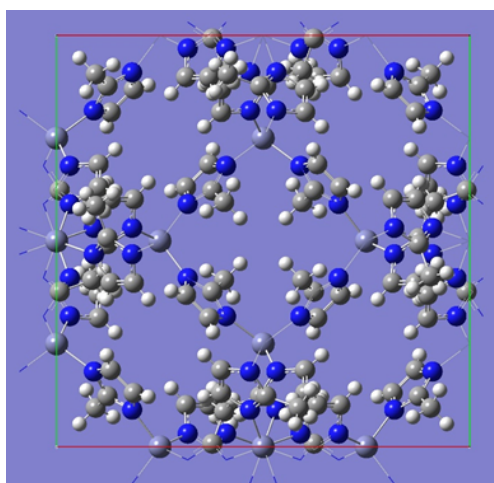


Figura 3.1: Celda unitaria del ZIF-8, obtenida de [49] y visualizada en GaussView6 [50].

De la figura anterior, hay que nombrar a los átomos que conforman la celda unitaria. Como se ha mencionado, los ZIF tienen una estructura particular, similar a las zeolitas, y en este caso está conformado por puentes Zn-Im-Zn (zinc-imidazol-zinc), repetidos por toda la red. Para observar esto de una manera más sencilla se ve la siguiente figura, la que se denomina “unidad repetitiva” a lo largo de la celda unitaria:

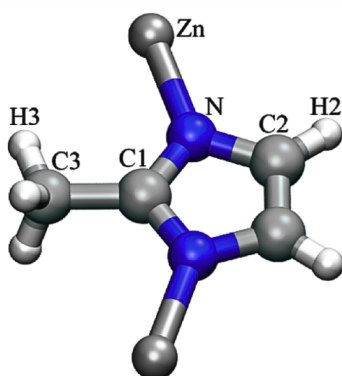


Figura 3.2: Átomos representativos del ZIF-8, imagen obtenida de [32]

Con los datos ya mencionados, se generó la superficie adecuada para el estudio (ver figura 3.3). Se construyó replicando la celda unitaria nueve veces en la coordenada x , nueve veces en la coordenada y y una sola vez en la coordenada z . No se consideró aumentar más en la coordenada z debido a que el tamaño de poro era muy grande y llevaría un tiempo de simulación mucho mayor para llegar a la saturación de la superficie.

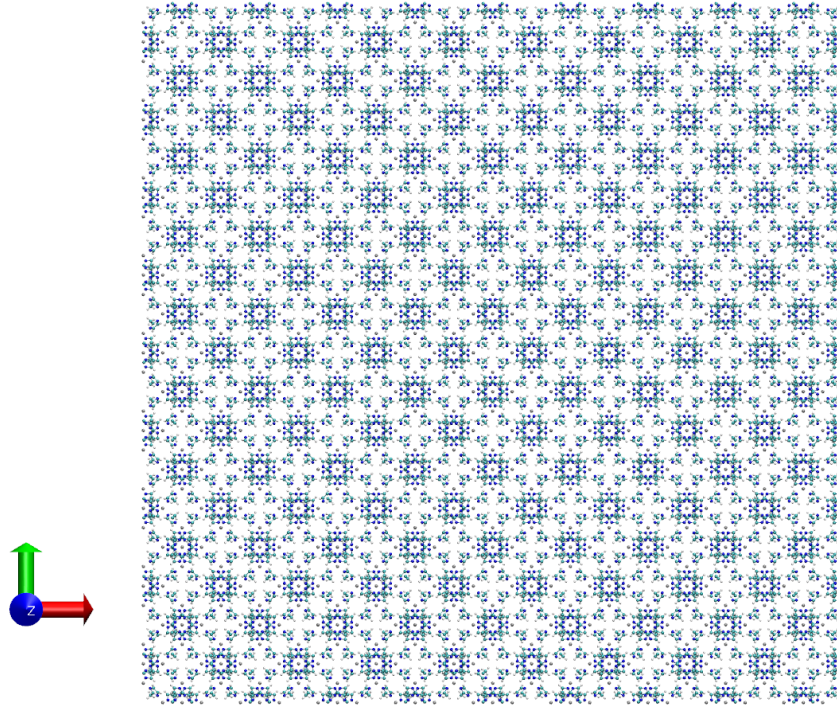


Figura 3.3: Superficie de ZIF-8, vista desde el plano xy , visualizada en VMD [51].

Las medidas de la caja en la que se encuentra la superficie terminaron siendo de 15.28704 nm en x y y , mientras que en z mantiene la altura de la celda unitaria según la referencia [49] que es de 1.69856 nm.

Al construir la caja se distingue la orientación de las celdas, en las cuales los zinc ubicados en dos de las caras coincidirán con las celdas adyacentes para seguir construyendo la superficie, mientras que los zinc que se encuentran debajo quedarán expuestos, caso similar a las distintas caras de la celda unitaria, como lo son el nitrógeno por encima y los grupos metilo en las esquinas. Resumido:

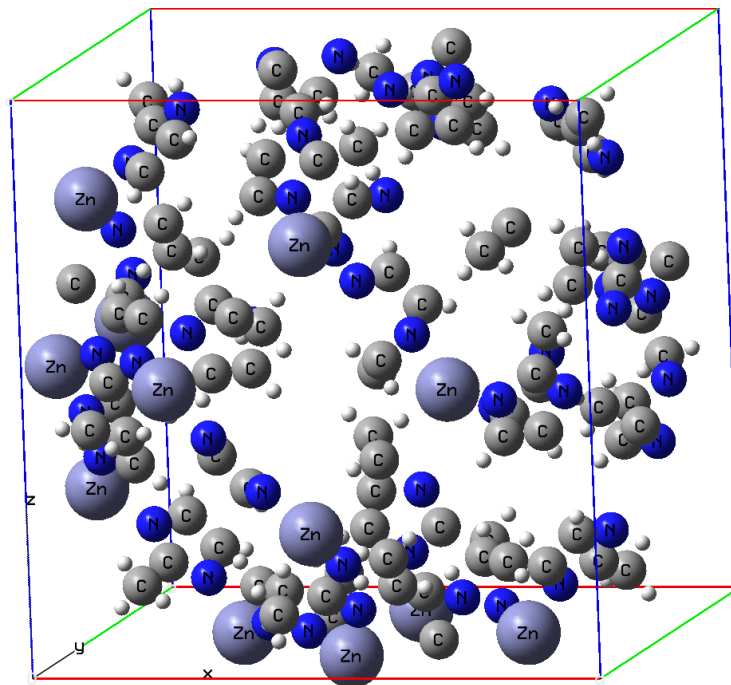


Figura 3.4: Celda unitaria con etiquetas, los zinc son los átomos más grandes, los nitrógeno en azul, los carbono en gris y los hidrógenos en blanco (no presentan etiqueta), imagen hecha con GaussView6 [50].

Después de la construcción de la superficie, se realizó un cálculo en el ensamble NVT (Número de moléculas, Volumen y Temperatura constantes) para comprobar el método que se aplicaría a la simulación, que consiste en fijar las posiciones de la superficie (sin escribir en el campo de fuerzas las interacciones enlazantes) y únicamente tomar en cuenta los parámetros de Lennard-Jones y las interacciones electrostáticas (interacciones no enlazantes). Para esta simulación se tomaron en cuenta las condiciones en las que sería la adsorción (298 K) durante 5 ns con un time step de 0.001 ps y con un radio de corte de 1.6 nm, usando los valores del campo de fuerza de la referencia [32], dichos valores se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Parámetros de Lennard-Jones y cargas parciales del campo de fuerza para el ZIF-8 de [32].

Átomo	ϵ [kcal/mol]	σ [nm]	q [e^-]
Zn	0.0125	0.1960	+0.7362
N	0.1700	0.3250	-0.3008
C1	0.0860	0.3400	+0.4339
C2	0.0860	0.3400	-0.1924
C3	0.1094	0.3400	-0.6042
H2	0.0150	0.2511	+0.1585
H3	0.0157	0.2650	+0.1572

Por último, recordando que el ZIF-8 es un material poroso, se destaca que con ayuda del programa *porE* [52] se calculó el tamaño de poro siendo de 1.139 nm, del cual la porosidad vacía y volumen vacío fueron de 62.64 % y 3.0699 nm³, respectivamente, mientras que la porosidad accesible y volumen accesible fueron de 50.70 % y 2.4844 nm³, respectivamente. En comparación con los datos experimentales medidos por [24] se señala que la celda utilizada es confiable ya que los datos no se desvían de lo experimental.

3.2.2. Gases de efecto invernadero

3.2.2.1. Dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas incoloro e inodoro compuesto por un átomo de carbono y dos de oxígeno en enlaces covalentes:

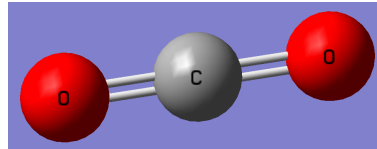


Figura 3.5: Molécula de CO₂, visualizada en GaussView6 [50].

Para simular el gas de CO₂ se procedió a elegir un modelo y ajustar sus parámetros de Lennard-Jones, adecuándolo a las condiciones termodinámicas necesarias. En este caso, se usó como referencia a [53], y se modificó su campo de fuerza para reproducir su densidad experimental ($\rho = 18.716 \frac{kg}{m^3}$ [54]). Sin embargo, hay elementos que destacar

3. METODOLOGÍA

sobre las simulaciones de dinámica molecular y, es que, aunque los campos de fuerza puedan reproducir propiedades como la densidad, es imprescindible comprobar que puedan recrear más de una propiedad termodinámica. Con este razonamiento, se utilizó la metodología propuesta por [55] para replicar la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) para este modelo. Siguiendo el procedimiento ya mencionado, se deben calcular los siguientes parámetros:

$$\Delta H_{vap} = U_{pot}(gas) - U_{pot}(liq) + RT \quad (3.1)$$

Donde U_{pot} es la energía potencial, R es la constante de los gases y T la temperatura, que para este modelo es la temperatura de transición de fase. En este caso, la entalpía se evaluó con simulaciones de dos cajas en los estados líquido y gaseoso. Para el estado del gas, se asumió que el gas es ideal y las simulaciones se realizaron utilizando un integrador de dinámica estocástica en el ensamble canónico implementado en el software GROMACS. El sistema contiene una molécula y las simulaciones se ejecutaron durante 10 ns después de un período de equilibración de 1 ns. Para el estado líquido, se utilizaron 500 moléculas y la $U_{pot}(liq)$ se dividió entre las N (500) moléculas correspondientes. La energía potencial se obtuvo y luego se utilizó para calcular la entalpía de vaporización.

Con los datos obtenidos, se procede a construir la caja del gas que se usará para la adsorción. Para esto, se inició con 500 moléculas de dióxido de carbono y el procedimiento consiste en calcular la altura de la caja del gas, a partir de la densidad, debido a que las dimensiones en x y y serán fijas porque así lo requiere la superficie.

Con las medidas establecidas basta con introducir las 500 moléculas de CO_2 a la caja. Ahora, se tiene que minimizar esta primera configuración, este paso es importante e imprescindible debido a que el software introduce las moléculas al azar sin considerar que los radios atómicos puedan traslaparse o incluso que dos átomos puedan ocupar el mismo espacio y la energía potencial de la configuración resulte demasiado alta, resultando en una simulación fallida.

La minimización consiste en disminuir la energía potencial de cualquier configuración al mover o rotar átomos o moléculas dentro de una caja de simulación para evitar los traslapes ya mencionados. Posterior a la minimización, se tiene que equilibrar el gas en el ensamble NVT (Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes) durante 10 ns a 10 bar y 298 K, esta corta evolución del sistema permite una mejor configuración inicial para la producción del gas, que es el último paso antes de concatenar la configuración del gas encima de la superficie.

Por último, la producción consiste en evolucionar al sistema en el ensamble NPT (Número de partículas, Presión y Temperatura constantes) durante 10 ns, con las condiciones de 10 bar y 298 K. En dicha simulación se busca que la caja varíe su tamaño de manera mínima para corroborar la validez de los ajustes hechos a los parámetros de Lennard-Jones para así obtener la configuración final del gas:

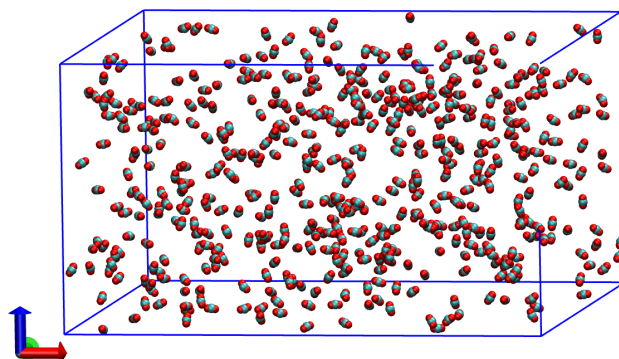


Figura 3.6: Producción del CO_2 , visualizado con VMD [51].

Cabe destacar que tanto la entalpía de vaporización como la densidad deben tener errores menores al 5 % para que el gas sea considerado un modelo eficiente. Los valores de entalpía y densidad como sus respectivos errores serán descritos en la sección de resultados.

3.2.2.2. Metano (CH_4)

El metano es el alcano saturado más sencillo. Su fórmula química es CH_4 , donde cada átomo de hidrógeno se une a un átomo de carbono mediante un enlace covalente:

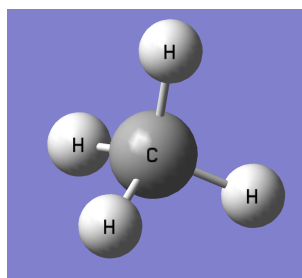


Figura 3.7: Molécula de metano, visualizada en GaussView6 [50].

Este compuesto es incoloro, no polar y se encuentra en estado gaseoso a temperaturas y presiones normales. Se distingue por su baja solubilidad en fase líquida y su larga durabilidad en la atmósfera.

Para modelar este gas se usó como referencia a [56] en los cuales se realizó un ajuste a los parámetros de Lennard-Jones y la metodología mencionada para el dióxido de carbono, intentando reproducir principalmente su densidad experimental ($\rho = 6.4858 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [54]) y su entalpía de vaporización ($7.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), con lo cual se obtuvo la siguiente configuración final del gas:

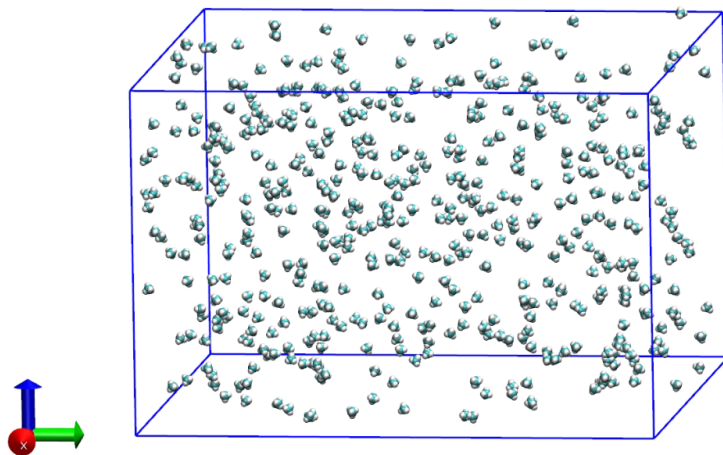


Figura 3.8: Producción del CH_4 , visualizado con VMD [51].

Los valores de densidad y entalpía junto a sus respectivos errores se presentan en la sección de resultados.

3.3. Simulaciones

Para obtener las configuraciones iniciales (ver figuras 3.9 y 3.10) de la adsorción de los gases basta con colocar al gas por encima de la superficie con el espacio suficiente entre ambos de manera que la energía potencial sea lo suficientemente baja para que las moléculas del gas interactúen de manera correcta entre ellas y con la superficie. Manejar a la superficie en los límites inferiores de la caja de simulación también puede llevar a un error en la simulación, por lo que hay que subir la configuración anteriormente generada del sistema Superficie-Gas. Subir la configuración generará un espacio entre la superficie y el límite inferior de la caja, este espacio “sobrante” puede llevar a una descripción errónea del fenómeno y, para arreglar esta situación, se aplican paredes repulsivas en ambos límites de z .

La última consideración que se tiene es aplicar condiciones periódicas de frontera únicamente en x y y , siendo esto posible gracias a la aplicación de paredes repulsivas.

Las nuevas medidas de las cajas de simulación son las mismas en x y y para ambos sistemas ($x = y = 15.28704$ nm), mientras que en z es de 12 nm para el CO_2 y de 13.4 nm para el CH_4 . La diferencia de alturas radica en la densidad correspondiente para cada gas que llevó a medidas distintas por la equilibración ya antes descrita.

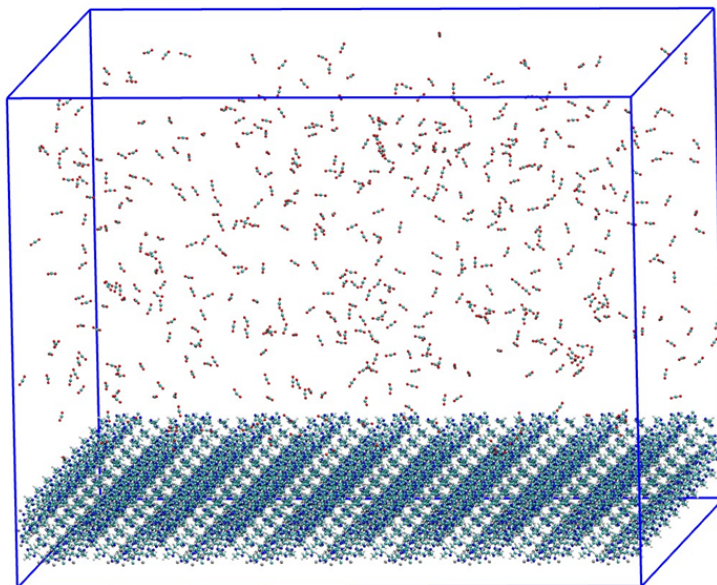


Figura 3.9: Configuración inicial de adsorción del CO_2 , visualizada con VMD [51].

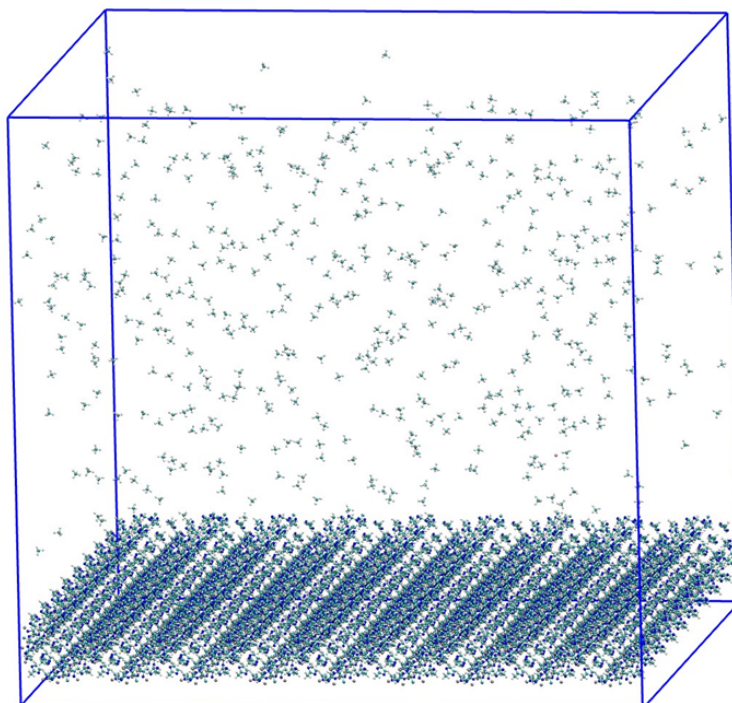


Figura 3.10: Configuración inicial de adsorción del CH_4 , visualizada con VMD [51].

3. METODOLOGÍA

De la misma manera, se enseñan los perfiles de densidad másica en z para las configuraciones iniciales. En estos perfiles se identifica a la densidad másica de la superficie de ZIF-8 como la curva azul mientras que la curva roja con área naranja representa al dióxido de carbono.

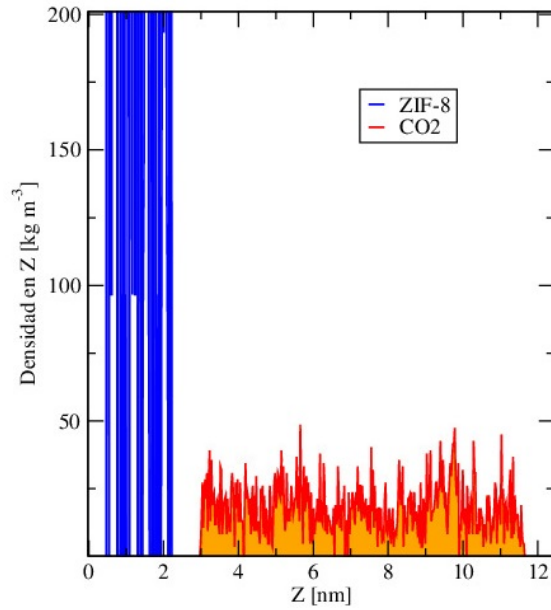


Figura 3.11: Perfil de densidad másica en z para el inicio de la adsorción del CO_2 , graficada con XMGRACE [57].

Para el metano, la superficie de ZIF-8 se representa de manera similar con curva azul, siendo el gas metano una curva color café oscuro con área de café claro:

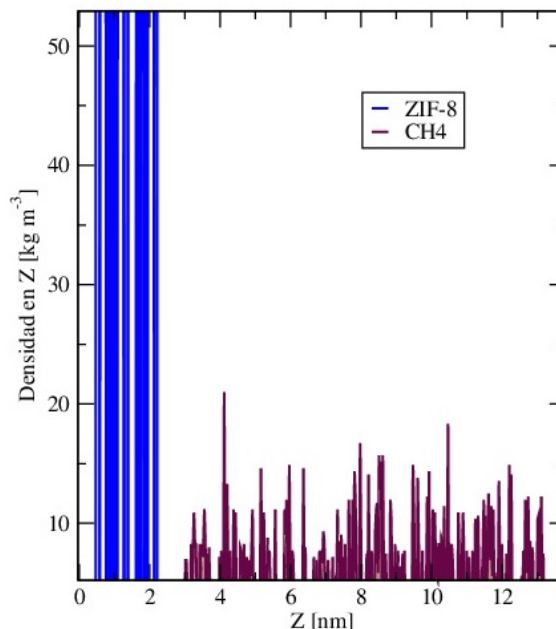


Figura 3.12: Perfil de densidad másica en z para el inicio de la adsorción del CH_4 , graficada con XMGRACE [57].

Una vez que se tienen ambas configuraciones iniciales para los gases (CH_4 y CO_2 , con 500 moléculas cada uno), comienza la simulación de adsorción que, para este proyecto, se realiza en el ensamble NVT (Número de moléculas, Volumen y Temperatura constantes) a 10 ns con un *time step* de 0.002 ps y un radio de corte de 1.6 nm.

Para conseguir la saturación de la superficie basta con seguir añadiendo moléculas tras cada término de los 10 ns de simulación. En ambas configuraciones, se añadirán 300 moléculas (o las que requiera la simulación) nuevas de gas al concluir la simulación anterior, estas nuevas moléculas deben integrarse muy por encima de la superficie para evitar traslapes (debido a que se irán acumulando más átomos cerca de la superficie) y energías potenciales muy altas. Posterior a la integración de las moléculas debe hacerse una minimización del sistema (considerando no mover la superficie) debido a que las moléculas nuevas son añadidas arbitrariamente sin considerar las repercusiones en la energía potencial del sistema. Tras la minimización, basta con comenzar nuevamente los 10 ns ya propuestos (o más, en caso de requerir más tiempo para llegar al equilibrio) y repetir el proceso. Para cada gas, se debe llegar hasta un punto que pueda ofrecer una correcta comparativa de ambas isotermas.

Análisis de Resultados

4.1. Validación de los modelos

Dos de gases de efecto invernadero (CH_4 y CO_2), tuvieron que ser modificados y equilibrados para su correcta aplicación sobre la superficie propuesta (ZIF-8). Los estudios computacionales fueron hechos gracias al software de uso libre de dinámica molecular GROMACS [48].

Como se mencionó en el capítulo 3, antes de iniciar las distintas simulaciones había que modificar los parámetros de los gases hasta obtener una densidad con un error menor al 10 %.

Para el CO_2 con los parámetros de Lennard-Jones ajustados (ver Tabla 4.1) se obtuvo una densidad de $\rho_{\text{CO}_2} = 18.6527 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. El porcentaje de error de las propiedades puede calcularse como:

$$\%error = \frac{|x_{exp} - x_{sim}|}{x_{exp}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde x_i es la propiedad termodinámica a calcular.

Para este gas, el error en su densidad (ρ) es de:

$$\%error_{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{18.716 - 18.6527}{18.716} \cdot 100 = 0.34 \%$$

Con esta condición cumplida, se calcula una entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) dentro del rango de error mencionado. Por lo que, siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 3 (Ec. 3.1), se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta H_{vap_{\text{CO}_2}} = [1.3442 - (-11.9581) + 1.8041] \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 15.1064 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Y su respectivo error:

$$\%error_{\Delta H_{vap_{\text{CO}_2}}} = \frac{15.3915 - 15.1064}{15.3915} \cdot 100 = 1.85 \%$$

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

De manera que, ambas propiedades termodinámicas están dentro de un rango suficientemente aceptable.

Para el metano (CH_4) se realiza el procedimiento sin ningún tipo de alteración, con su reparametrización en la tabla 4.1, obteniendo en la simulación una densidad de $\rho_{\text{CH}_4} = 6.423 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Y su respectivo error de:

$$\%error_{\rho_{\text{CH}_4}} = \frac{6.58 - 6.423}{6.58} \cdot 100 = 2.43 \%$$

Y una entalpía de vaporización de:

$$\%error_{\Delta H_{\text{vapCH}_4}} = \frac{8.17 - 7.60}{7.60} \cdot 100 = 6.97 \%$$

Paralelo a la comprobación de los modelos del gas, se debe realizar la de la superficie de ZIF-8.

Para este caso, al ser un sólido, únicamente se comprobó que la superficie no se rompiera, además de que la energía potencial también debe ser negativa, indicando que los parámetros y condiciones ocupadas son confiables.

El procedimiento anteriormente mencionado consiste en simular en NVT por 1 ns a la superficie en una caja de sus mismas medidas a 298 K, fijando a los átomos de la superficie. Se espera que la superficie no se doble o se rompa o incluso que se mueva debido a los parámetros especificados. Esto se obtuvo sin ningún inconveniente como se puede ver en la siguiente figura.

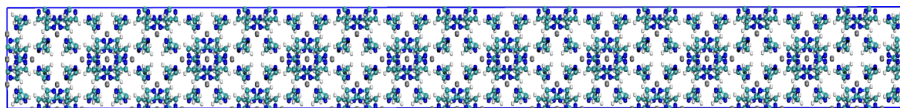


Figura 4.1: Superficie de ZIF-8 tras 1 ns de simulación en las condiciones descritas, vista horizontal, visualizada con VMD [51].

Tabla 4.1: Ajuste de parámetros de Lennard-Jones para los gases CO_2 y CH_4 .

Molécula	Átomo	σ [nm]	ϵ [kJ/mol]	q[e]
CO_2	Carbono	0.3237196725	0.28194	+0.6512
	Oxígeno	0.2942615025	0.80507	-0.3256
CH_4	Carbono	0.3431	0.4410	-0.24
	Hidrógeno	0.2571	0.1840	+0.06

A su vez, el perfil de densidad de carga en Z para la superficie de ZIF-8, muestra de distinta manera la distribución de los átomos al considerar las cargas ya presentadas en el campo de fuerza de la tabla 3.1.

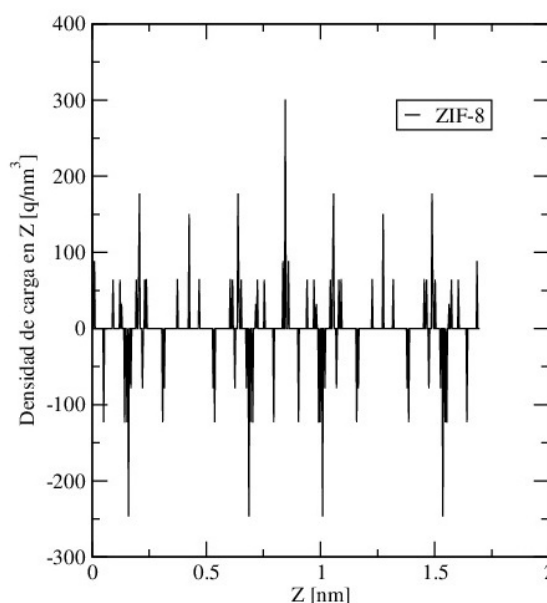


Figura 4.2: Perfil de densidad de carga de la superficie de ZIF-8, gráfica generada con XMGRACE [57].

Esto permite identificar las regiones más cargadas (positivas o negativas) y las regiones neutras. Los gases polares o con momentos dipolares significativos (como el CO_2) interactuarán más fuertemente con las regiones polarizadas del ZIF-8 debido a interacciones electrostáticas mientras que los gases apolares, como el CH_4 , podrían depender más de interacciones de dispersión de van der Waals, que también están influenciadas por la distribución electrónica de la ZIF-8.

4.2. Adsorción de CO₂

Para comenzar las simulaciones de adsorción se comienza con la configuración mostrada en la figura 3.9. Posterior a los 10 ns de simulación en NVT, a 298 K, se obtiene la siguiente configuración:

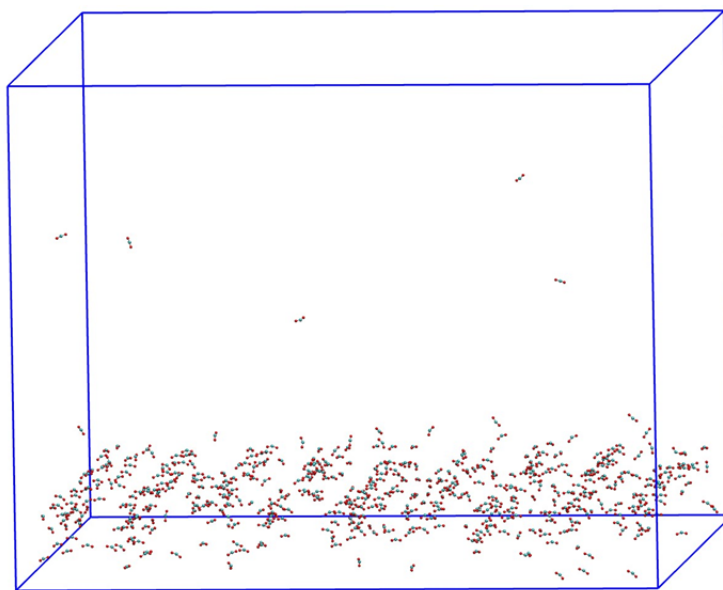


Figura 4.3: Visualización de la adsorción de 500 moléculas de CO₂ en la superficie de ZIF-8, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].

Cualitativamente puede observarse que casi todas las moléculas del dióxido de carbono fueron adsorbidas dentro de los poros de la superficie, debido a la agrupación en concreto que exhiben las moléculas.

Para analizar este fenómeno de manera cuantitativa, GROMACS ofrece una herramienta en la cual se puede analizar el perfil de densidad del grupo molecular que se desee siempre y cuando esté implicado en la simulación. De manera que, con ayuda del graficador XMGRACE [57] se obtiene la siguiente gráfica:

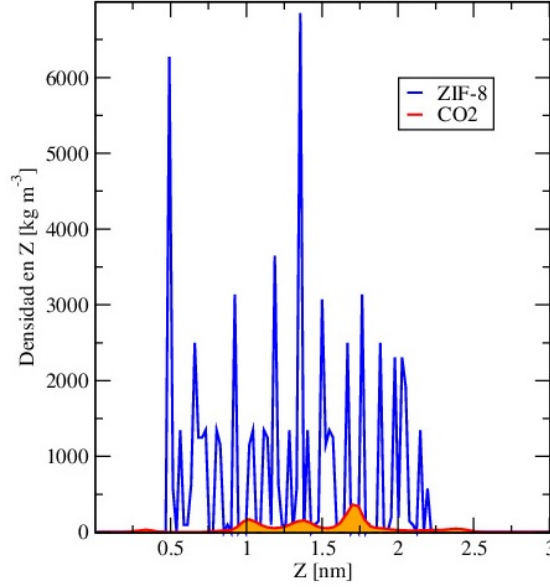


Figura 4.4: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (500 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

En esta parte se observa el perfil de densidades tanto de la superficie (curva azul) como del gas (curva roja con área naranja). Aunque la celda unitaria de la superficie presente una alta simetría cabe recalcar que con una sola celda de altura no se podrá visualizar un arreglo cristalino en el perfil de densidad másica en z debido a la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria (figura 3.4).

En comparación al perfil de densidad másica en z inicial (figura 3.11), se observa que el CO₂ se ha adentrado y retenido en los poros del ZIF-8. Es importante señalar que, antes de calcular la adsorción, no todas las moléculas retenidas se encuentran necesariamente dentro de los poros de la superficie. Esto se debe a las diversas interacciones significativas que pueden ocurrir entre las moléculas de gas y la superficie. Por lo que, gracias al perfil de densidades de la figura 4.4 se establece una distancia en la cual las moléculas de CO₂ ya no están siendo atraídas hacia la superficie, es decir, ya no están siendo adsorbidas. Gracias a esto se calcula, con ayuda de la integración del graficador XMGRACE [57], el porcentaje (en densidad) de gas adsorbido. Esta integración se hace entre $0 \text{ nm} < z < 2.7 \text{ nm}$ ya que es donde el gas se observa. Y, para calcular la cantidad de moléculas adsorbidas $N_{CO_2_{ads}}$ basta con multiplicar el porcentaje con la cantidad trabajada en la simulación. De manera general:

$$N_{gas_{ads}} = \%_{ads} \cdot N_{gas_{total}} \quad (4.2)$$

donde N_i es el número de moléculas y $\%_{ads}$ es el porcentaje adsorbido que, para este caso inicial con CO₂ sería:

$$N_{CO_2_{ads}} = \%_{ads} \cdot N_{CO_2_{total}}$$

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A la par, para generar la isoterma de adsorción, debe calcularse el número de moléculas adsorbidas, por lo que, para el porcentaje de adsorción de 95.56 %, se tiene:

$$N_{CO_2_{ads}} = 95.56 \% \cdot 500 = 477.8 \approx 478$$

De manera paralela al análisis por perfil de densidades también hay que analizar la manera en la que la superficie atrae al gas ya que, al ser una fisisorción (adsorción física), no se están generando enlaces dentro de la superficie, sino que las moléculas de gas están siendo retenidas por meras fuerzas intermoleculares. Para este análisis nuevamente GROMACS cuenta con una herramienta que permite calcular la función de distribución radial (RDF por sus siglas en inglés, ver Apéndice A.1) para poder verificar con respecto a qué átomos o grupos el gas está siendo mayormente atraído y, para este primer caso se analizó la relación con respecto al zinc, nitrógeno y grupo metilo pertenecientes a la superficie de ZIF-8.

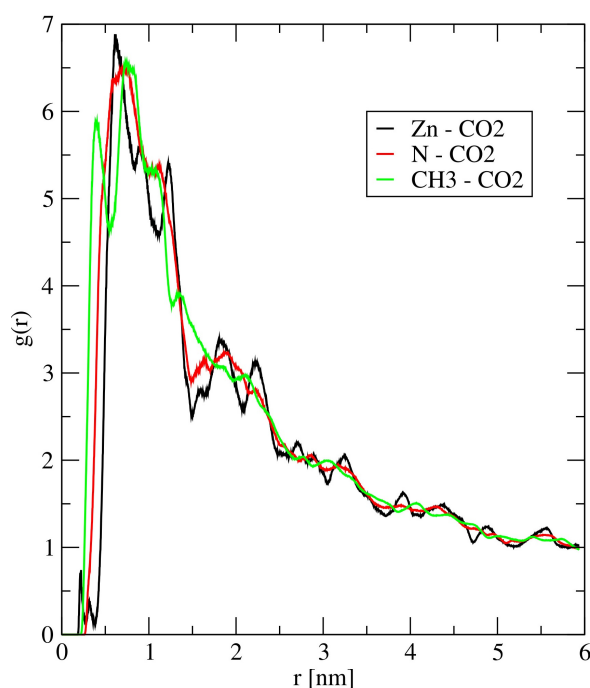


Figura 4.5: Función de distribución radial del CO₂ (500 moléculas) respecto al zinc (Zn), nitrógeno (N) o grupo metilo (CH₃), gráfica generada con XMGRACE [57].

En esta última gráfica, se observa cómo el dióxido de carbono se acerca más al metil debido a ser el primer pico de mayor magnitud en función de la distancia, mientras que después a prácticamente la misma distancia se encuentran el zinc y el nitrógeno de la superficie. Cabe aclarar que el zinc se encuentra presente en menor cantidad por celda unitaria ya que únicamente hay 12 átomos por celda, lo que daría un total de 972 átomos de zinc en total de la superficie, mientras que el nitrógeno se encuentra en

mayor cantidad (3888 átomos), caso similar con el grupo metilo (7776 átomos). Este último dato permite conocer qué tanto influye la presencia del zinc en comparación a los demás átomos presentes en la superficie ya que, aunque no presenta los picos más cercanos sí presenta los más intensos y es el que genera la principal atracción del dióxido de carbono hacia la superficie.

Al concluir la simulación y recabar los datos hay que añadir moléculas de manera arbitraria hasta estar cercanos a la saturación de la superficie o bien llegar a la saturación. En este caso, se añadieron 300 moléculas por encima de la configuración final y se minimizó ligeramente la nueva configuración inicial para poder proceder a una nueva simulación de adsorción, ahora con 800 moléculas. El procedimiento se vuelve similar durante todas las simulaciones del CO₂ añadiendo 300 moléculas hasta llegar a 9200 moléculas.

La siguiente configuración a analizar es la de 2600 moléculas de gas. En la siguiente figura se observan las moléculas después de los 10 ns de simulación en NVT a 298 K y 10 bar:

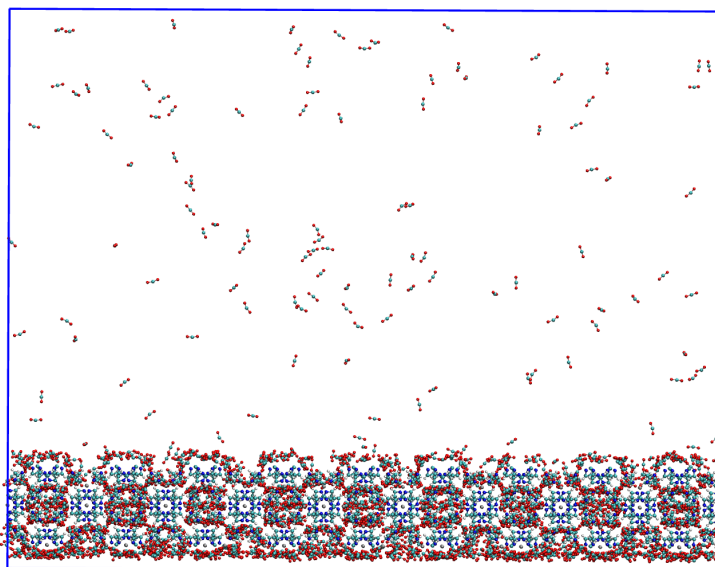


Figura 4.6: Visualización de la adsorción de 2600 moléculas de CO₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].

En esta última visualización se puede observar de manera cualitativa cómo las moléculas de CO₂ comienzan a agruparse aún más por debajo de la superficie que es donde se encuentran expuestos mayormente los átomos de zinc. A simple vista podrían haber más zinc expuestos en otras dos caras de la superficie pero hay que recordar estos están agrupados con las superficies vecinas por las condiciones periódicas de frontera.

Para el análisis de manera cuantitativa, se repite el análisis de perfil de densidades para esta nueva configuración (ver Figura 4.7).

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta nueva gráfica se repiten los colores del primer perfil de densidades para su comprensión. Con esta gráfica se observa de mejor manera cómo es que el gas se agrupa de manera más prominente en la región del zinc expuesto (región cercana a $z=0$) ya que, a simple vista, se observa una mayor concentración de CO_2 en dicha región en comparación a lo que pueda estar sobre la superficie.

Con esta nueva adsorción, se genera nuevamente una nueva función de distribución radial para verificar si se repite el comportamiento entre las interacciones de los grupos analizados anteriormente, de manera que se obtiene la gráfica en la figura 4.8. Aquí se observa cómo la intensidad del pico respecto al zinc ha aumentado y es el que atrae mayormente al dióxido de carbono en vez del metil para posteriormente seguir teniendo una mayor atracción, respresentada por el pico más intenso en color negro, mientras que el grupo metilo ahora es el segundo mayor atrayente y por último el nitrógeno.

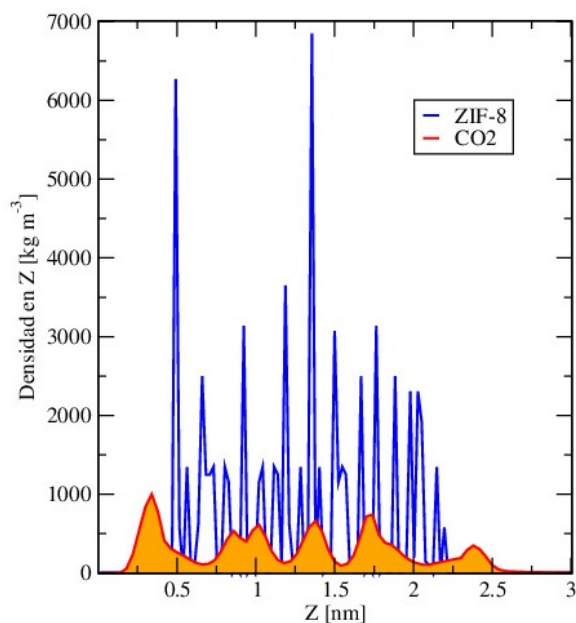


Figura 4.7: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (2600 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

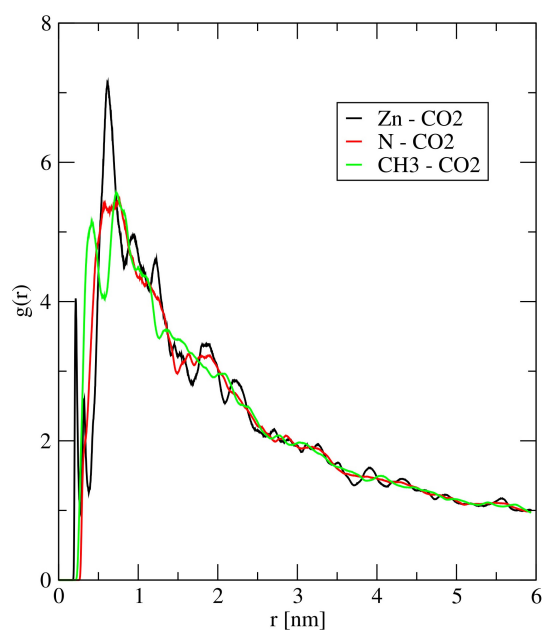


Figura 4.8: Función de distribución radial del CO₂ (2600 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Para este punto basta con repetir los pasos y los análisis anteriores para encontrar una diferencia o relación entre las distintas adsorciones. En las siguientes gráficas (figuras 4.9 y 4.10) se observa la adsorción de 4700 moléculas de CO₂ y su respectivo perfil de densidades.

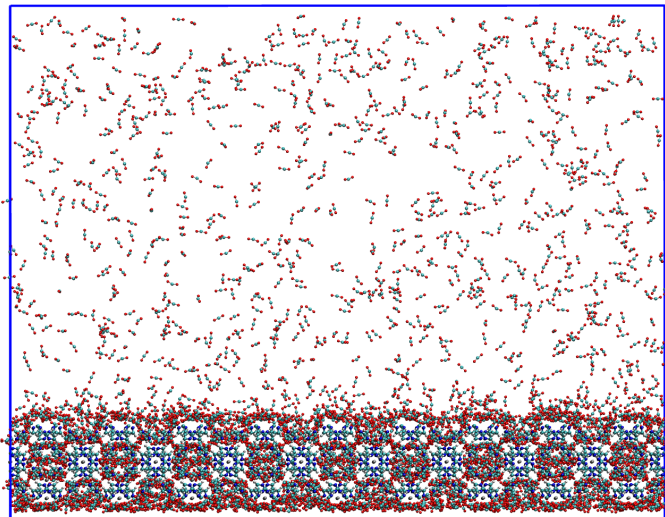


Figura 4.9: Visualización de la adsorción de 4700 moléculas de CO_2 en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].

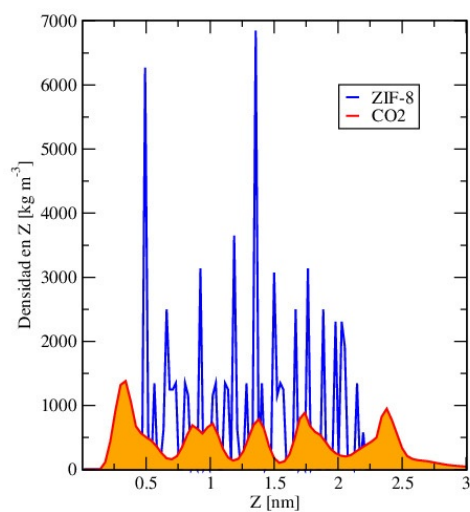


Figura 4.10: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (4700 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

Nuevamente, se puede observar cómo las moléculas de gas se agrupan mayormente en la parte inferior de la superficie con los zinc expuestos y, con la figura 4.9 se observa una mayor cantidad de moléculas en las cavidades expuestas por encima y por debajo de la superficie. Este último dato se puede corroborar con la figura 4.10, ya que en este perfil de densidades se observan los distintos picos pertenecientes a las agrupaciones que hay en la superficie. También, se obtiene su función de distribución radial:

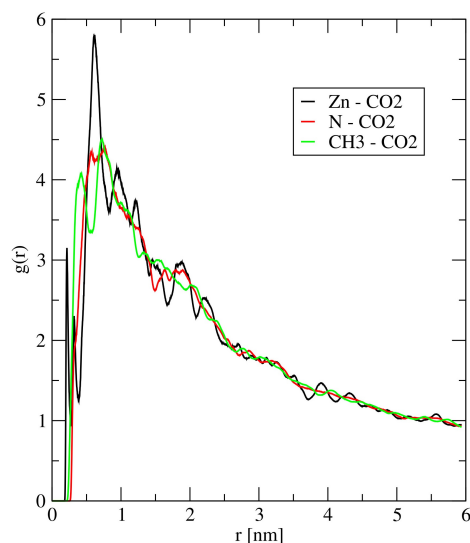


Figura 4.11: Función de distribución radial del CO₂ (4700 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Hay que destacar que, en comparación con la gráfica anterior de función de distribución radial (Figura 4.8), se sigue repitiendo el mismo comportamiento entre todas las interacciones con el CO₂.

La siguiente configuración a evaluar es la de 7100 moléculas de CO₂. Se enseñan las figuras pertenecientes a la adsorción de 7100 moléculas de CO₂ (figuras 4.12 y 4.13).

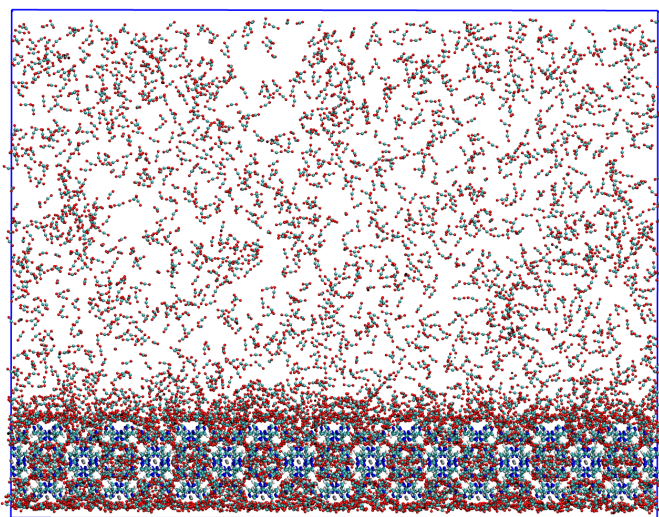


Figura 4.12: Visualización de la adsorción de 7100 moléculas de CO₂ en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].

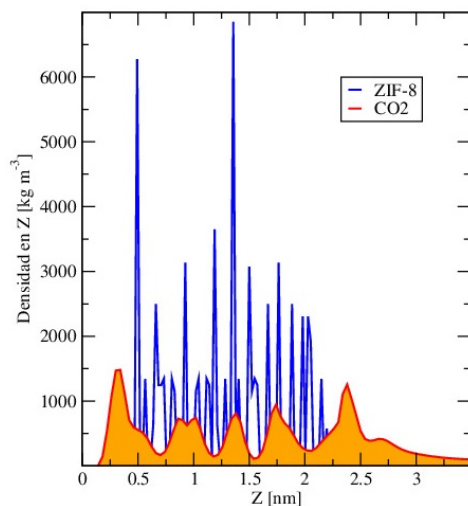


Figura 4.13: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (7100 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

En estas figuras se sigue observando un comportamiento similar al de la simulación anteriormente mencionada (4700 moléculas) con la excepción de que los picos a los extremos comienzan a crecer de manera más rápida y los picos pertenecientes al poro y las cavidades se están manteniendo prácticamente constantes, es decir ya están saturadas o muy cercanas a la saturación.

La función de distribución radial (figura 4.14), tiene mayor acumulación en los extremos de la superficie, se sigue observando el mismo comportamiento de las gráficas pasadas, prácticamente con cambios mínimos en la magnitud.

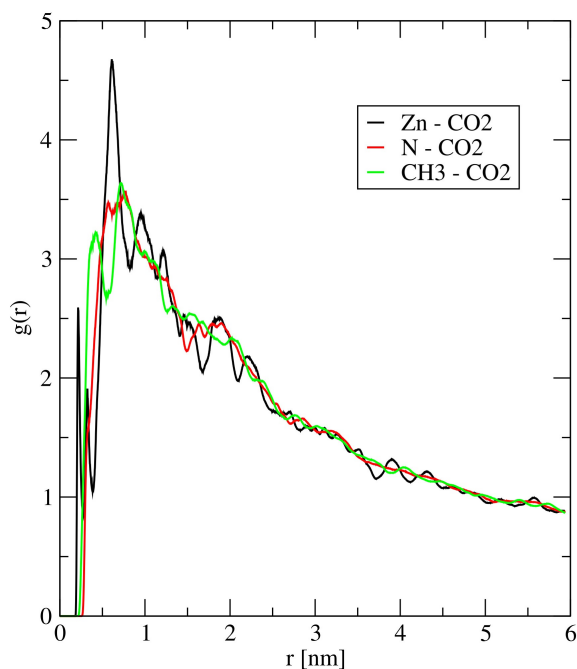


Figura 4.14: Función de distribución radial del CO₂ (7100 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Por último, se muestra tanto la simulación de 9200 moléculas de CO₂ (ver figura 4.15) en la cual a simple vista y, en comparación con las simulaciones anteriores, se logra distinguir cómo la superficie ya está aparentemente saturada debido a la cantidad de moléculas que ya no se encuentran concentradas alrededor o dentro de la superficie como se había visto en las simulaciones pasadas.

De la misma manera, su perfil de densidad másica corrobora esta observación (figura 4.16). A diferencia del último perfil de densidad másica (7100 moléculas) aquí se puede ver cómo el pico que está próximo a los zinc ha crecido poco en comparación a su otro extremo, esto quiere decir que la monocapa del extremo con los zinc expuestos ya no está aceptando más moléculas del gas. A su vez, se observa cómo la concentración de moléculas fuera de la adsorción que provoca la superficie crece mucho más en comparación a las demás simulaciones debido a la aparente saturación de la misma.

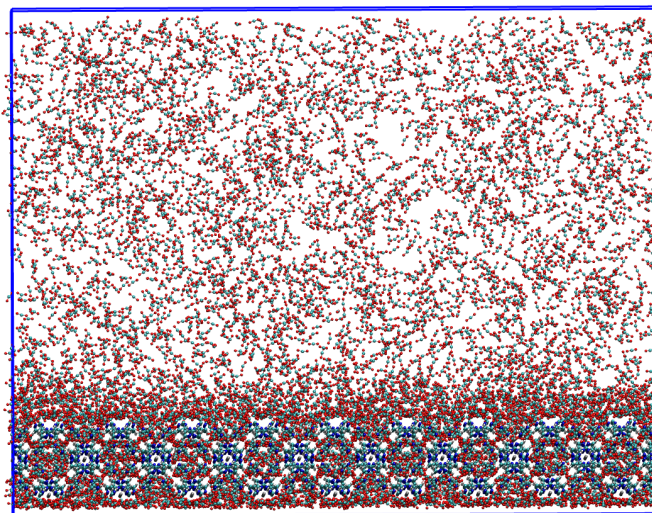


Figura 4.15: Visualización de la adsorción de 9200 moléculas de CO_2 en la superficie de ZIF-8, visualizada con VMD [51].

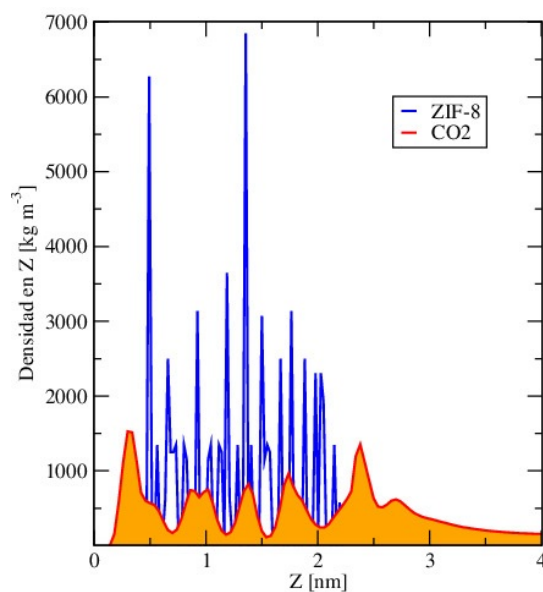


Figura 4.16: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del dióxido de carbono (9200 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

En la figura 4.17 está la función de distribución radial de la última simulación con los poros prácticamente saturados. En esta gráfica, se señala únicamente la similitud con las anteriores RDF ya que no solo la magnitud de las funciones se mantienen

proporcionales sino que la forma de las mismas nunca cambia de manera significativa durante la mayoría de las simulaciones.

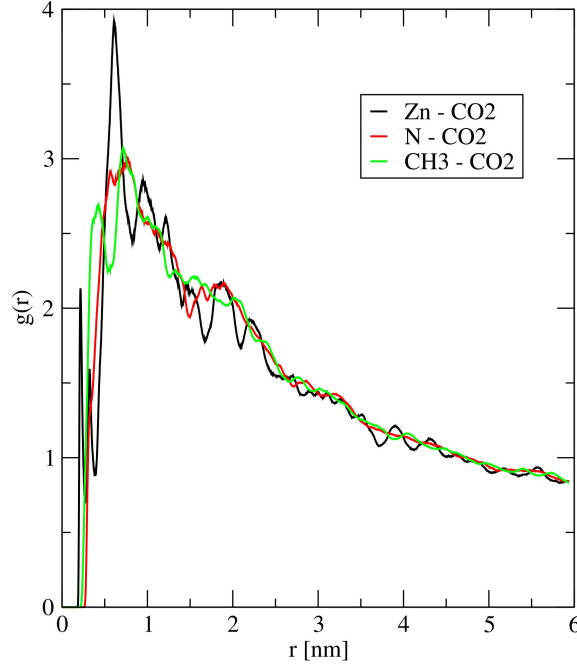


Figura 4.17: Función de distribución radial del CO₂ (9200 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Hasta el momento se han analizado 5 simulaciones de adsorción que pueden dar una idea general de cómo sucede la retención del dióxido de carbono en la superficie de ZIF-8.

Para considerar qué parte del gas había sido adsorbida, se integró la curva que representa la densidad del gas en z , z_{ads} desde $z = 0$ hasta la distancia en z en la cual la curva se aplana lo suficiente para considerar que ya no hay moléculas agrupándose o reteniéndose, es decir, la derivada de la función que representa la densidad en z del gas se aproxima lo suficiente a cero. Para esto se consideran dos puntos i y j los cuales se recorren sobre la función para así calcular la resta entre estas dos derivadas, cuando la diferencia de ambas derivadas de densidades es menor al 0.5 % se considera el punto final de la región adsorbida [58], es decir:

$$z_{ads} = \left| \frac{d\rho(z_j)}{dz_j} - \frac{d\rho(z_i)}{dz_i} \right| < 0.005$$

En la tabla A.1, se muestra de manera específica la cantidad de moléculas adsorbidas en las distintas simulaciones generadas sobre la superficie de ZIF-8, desde 500 hasta 9200 moléculas de CO₂. Cada simulación se hizo en 10 ns. Para generar esta tabla, se calculó el porcentaje de adsorción ($\%_{ads}$) y el número de moléculas adsorbidas (N_{ads})

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

calculado a partir de la integración del perfil de densidad de cada una de las simulaciones sobre la región adsorbida y N_{ads} calculado sobre la región adsorbida delimitada como se mencionó en el párrafo anterior.

En consecuencia, como se señala en el capítulo 2, con los datos de la tabla A.1 se puede generar una isoterma de adsorción que permita medir la capacidad adsorptiva del material ZIF-8 para el gas CO_2 . A partir de la gráfica generada se podrá identificar qué tipo de isoterma describe mejor este comportamiento y con esta información se podrá usar el ajuste necesario, ya propuesto en el capítulo 2.

Como se ha mencionado, la adsorción en las simulaciones iniciales fue muy completa ya que los porcentajes registrados demuestran una adsorción muy cercana al 100 %, y es hasta una concentración más avanzada que el porcentaje de adsorción comienza a bajar en unidades más significativas aunque siguen siendo repetitivas. En las simulaciones iniciales se tiene una diferencia en los porcentajes muy pequeño y este comportamiento comienza a repetirse en las simulaciones finales. Esto puede indicar que la saturación de la superficie puede estar cercana y que el porcentaje máximo de las siguientes simulaciones sea del 60 % si se sigue el mismo procedimiento.

De la misma manera, con las columnas de moléculas totales ($N_{gas_{total}}$) y moléculas adsorbidas ($N_{gas_{ads}}$) se puede generar un gráfico que represente la relación que existe entre ellas, obteniendo así la siguiente isoterma de adsorción:

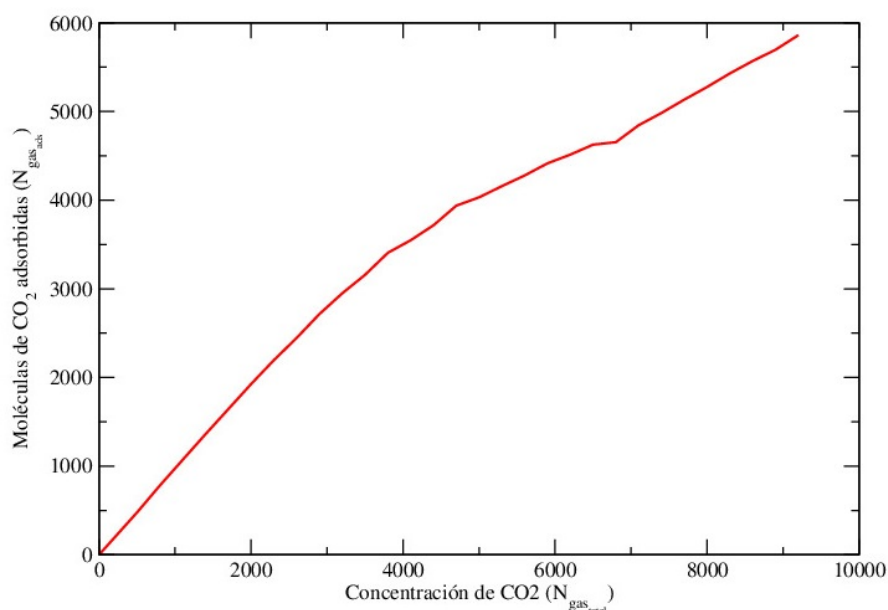


Figura 4.18: Isotherma para el sistema de ZIF-8 y CO_2 .

La isoterma mostrada anteriormente no es concluyente por sí misma debido a que no presenta algún comportamiento de isoterma de Langmuir o de Freundlich, por lo que se hace un ajuste de ambos tipos de isoterma.

Para el análisis de isoterma de tipo Langmuir, tomamos la ecuación (2.33) y dividimos ambos lados sobre C_e y así obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Kq_m} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (4.3)$$

En donde se puede observar que la ecuación toma la forma de una recta $\frac{1}{q}$ vs $\frac{1}{C_e}$, y su pendiente es $\frac{1}{Kq_m}$, con ordenada al origen $\frac{1}{q_m}$:

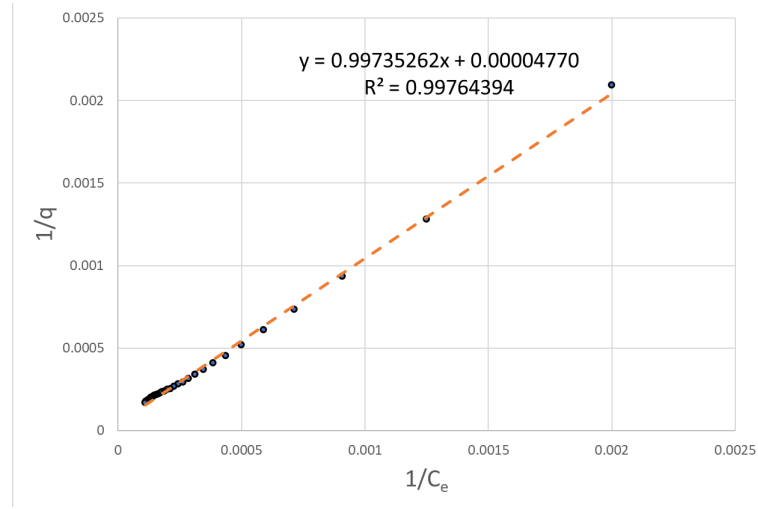


Figura 4.19: Ajuste de tipo Langmuir para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CO₂.

De este ajuste por regresión lineal, se obtiene la ecuación 4.4 ya presentada en el gráfico:

$$y = 0.99735262x + 0.00004770 \quad (4.4)$$

de manera que, relacionando (4.4) con la ecuación 4.3, se puede identificar que $y = \frac{1}{q}$, la pendiente $0.99735262000 = \frac{1}{Kq_m}$, $x = \frac{1}{C_e}$ y la ordenada al origen $0.0000477002 = \frac{1}{q_m}$. De esta última, se puede medir la capacidad adsortiva de la superficie de ZIF-8 para el CO₂:

$$q_m = 20,964.27 \approx 20,964$$

Este valor corresponde al de la asíntota horizontal que se presentaría en la figura 4.18. Con este análisis, se puede observar que las simulaciones llegaron apenas a más de un cuarto de la saturación de la superficie y que, gracias a la cantidad de datos, se aproximó de mejor manera la capacidad adsortiva del material para el CO₂. De simular muchas más veces, llegaríamos a una adsorción máxima de entre el 50-60 % para el sólido y que la cantidad máxima de moléculas adsorbidas sería de 20,964 siempre y cuando se mantengan dos fases en la simulación.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el análisis de isoterma tipo Freundlich, se toma el ajuste lineal de la ecuación (2.30):

$$\text{Ln}q = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C$$

Se identifica a q como la cantidad adsorbida, K_f como la constante de Freundlich, $\frac{1}{n}$ como la constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato y a C como la concentración inicial. Para este caso $N_{gas_{ads}}$ será q y $N_{gas_{total}}$ será C . De manera que se obtiene el siguiente ajuste:

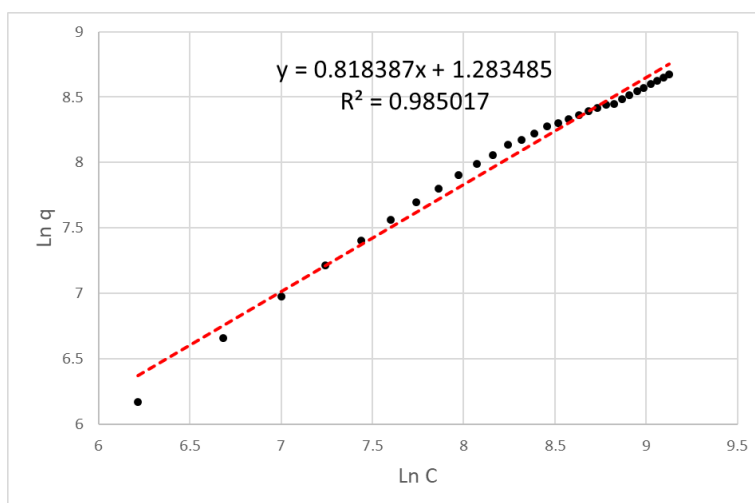


Figura 4.20: Ajuste tipo Freundlich para la obtención de la capacidad adsorptiva del sistema ZIF-8 y CO₂.

Donde $y = \text{Ln}q$, $1.283485 = \text{Ln}K_f$, $\frac{1}{n} = 0.818387$ y $x = \text{Ln}C$. Para obtener la constante de Freundlich basta con despejar el $\text{Ln}K_f$, calculando así:

$$K_f = 3.6092$$

Similarmente, despejamos n : Para obtener la constante de Freundlich basta con despejar el $\text{Ln}K_f$, calculando así:

$$n = 1.2219$$

Por el valor de R^2 para ambos tipos de isothermas se ve que el ajuste de tipo Langmuir es más concluyente para este sistema. Esto afirma lo presentado en [31] y en [59] donde los datos experimentales de la adsorción de CO₂ en el ZIF-8 en estado puro tienen la misma tendencia a una isoterma que puede ser ajustada por Langmuir. Esto contrasta de cierta manera con lo presentado por [30] en donde los datos se presentan de manera lineal y se asemeja más a un ajuste de tipo Freundlich. Esta diferencia se da principalmente debido al rango de presiones en las que fueron estudiadas ya que, se ve que la tendencia lineal se da principalmente entre 0 y 1 MPa y que lo estudiado por [30] se queda entre 0 y 0.1 MPa que es donde se conserva el comportamiento.

4.3. Adsorción de CH₄

En el caso del metano, se realizaron las simulaciones con la configuración mostrada en la figura 4.21. Siguiendo los mismos parámetros, se simuló la caja con la superficie y el gas a 298 K, en NVT y al finalizar se obtuvo la siguiente distribución de los átomos:

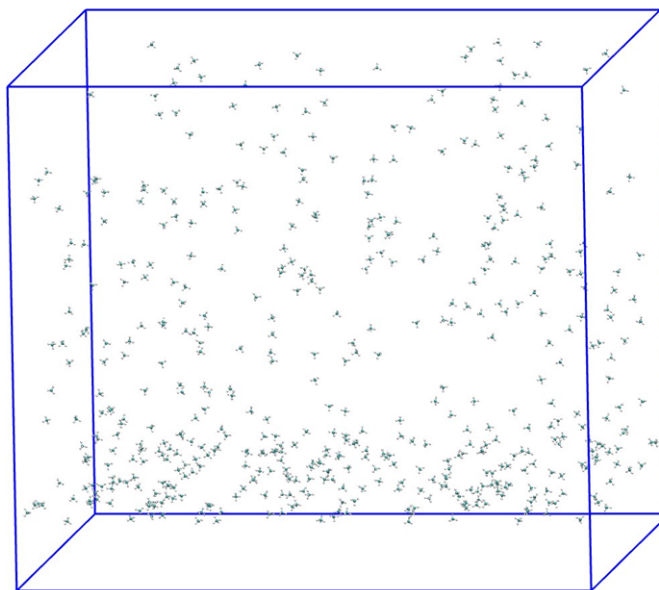


Figura 4.21: Visualización de la adsorción de 500 moléculas de CH₄ en la superficie de ZIF-8, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].

A simple vista podría parecer que la superficie casi no está reteniendo de manera significativa al metano, en comparación con el dióxido de carbono. Gracias al visualizador se puede observar de manera cualitativa que sí lo está reteniendo pero que está siendo más selectiva para adsorber al CH₄.

Siguiendo el mismo análisis, toca observar el perfil de densidad másica de esta primera simulación:

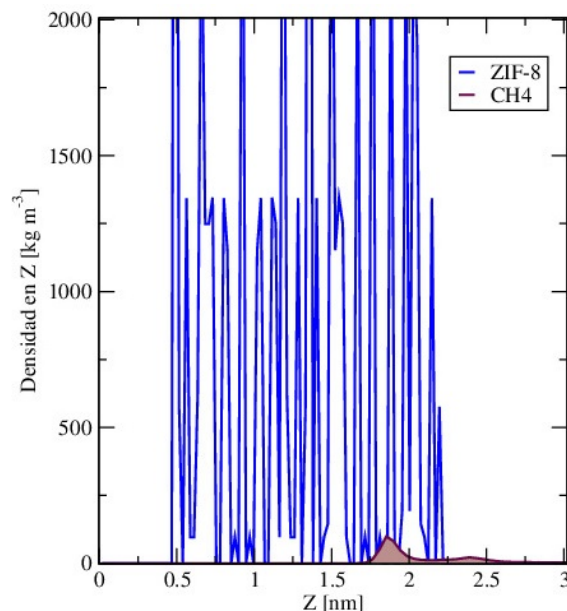


Figura 4.22: Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (500 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

Ese pequeño pico con área de color café claro que se encuentra pegado a la superficie es la cantidad que está siendo adsorbida. Hay que recordar que es un perfil de densidad másica y el metano es menos denso que el dióxido de carbono, por eso su tamaño. De manera análoga al procedimiento con el dióxido de carbono, se puede calcular la cantidad de moléculas adsorbidas gracias al graficador XMGRACE [57], la región adsorbida:

$$N_{CH_4_{ads}} = \%_{ads} \cdot N_{CH_4_{total}}$$

Para esta simulación de 500 moléculas de CH_4 se tiene un porcentaje de adsorción de 44.24 %, obteniendo así:

$$N_{CH_4_{ads}} = 44.24 \% \cdot 500 = 221.2 \approx 221$$

Por último, para esta primera simulación, se presenta su función de distribución radial en la figura 4.23. En esta gráfica se observa la atracción que existe entre el gas y los átomos de la superficie, se puede ver que los átomos de la superficie tienen interacciones de aproximadamente la misma magnitud debido a la forma de los gráficos, recordando que el zinc tiene menor cantidad presente en la superficie seguido del nitrógeno y el grupo metilo. Con esta información se observa que el zinc tiene mayor interacción debido al pico de mayor tamaño en comparación con el nitrógeno y el grupo metilo, pero este último sigue siendo el que se encuentra más rápido con el gas al presentar el pico más cercano.

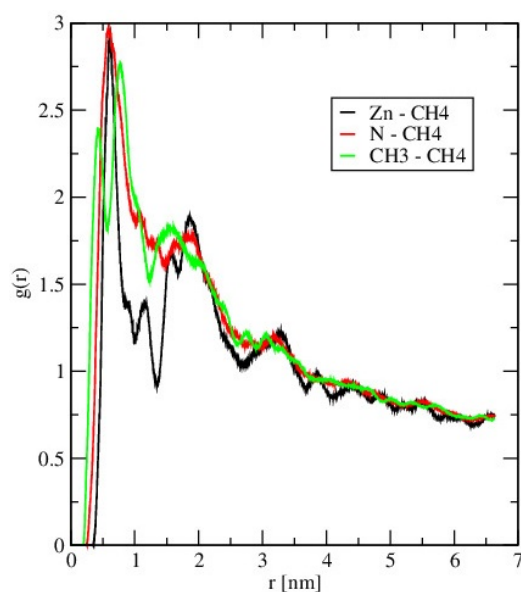


Figura 4.23: Función de distribución radial del CH₄ (500 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o metil, gráfica generada con XMGRACE [57].

Tras esta primera adsorción, se procede a seguir llenando la caja de simulación y, siguiendo el mismo procedimiento, se observa en la figura 4.24 la adsorción para 2150 moléculas.

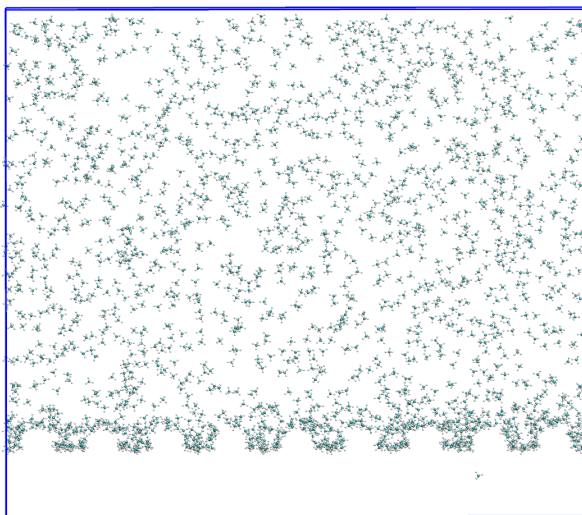


Figura 4.24: Visualización de la adsorción de 2150 moléculas de CH₄, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se puede ver cómo el gas no penetra la superficie y que esta misma actúa de manera más selectiva ya que retiene pocas moléculas y es únicamente en la parte de encima de la misma. Para observarlo desde otra perspectiva se enseña el perfil de densidad másica:

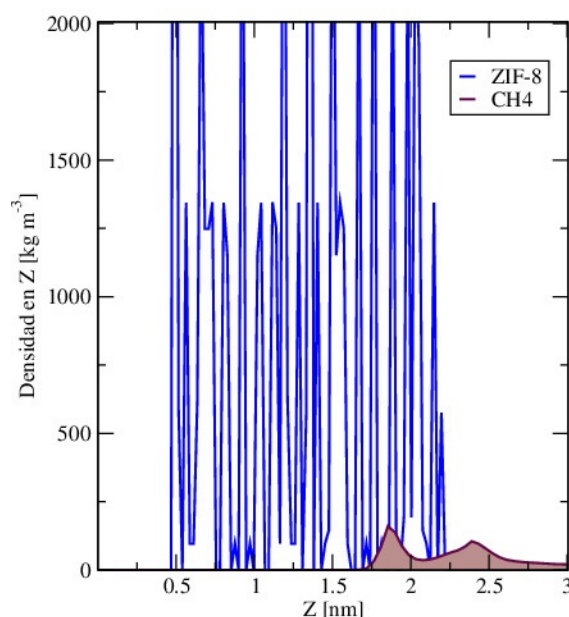


Figura 4.25: Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (2150 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

Aquí se puede observar lo mencionado anteriormente desde una perspectiva cuantitativa ya que el pico que está dentro de la superficie es el aglomeramiento de las moléculas de metano en la cavidad correspondiente de la superficie mientras que algunas otras se están acercando lo suficiente pero ambas pertenecen a la misma monocapa ya que las demás se distribuyen por el resto de la caja de simulación.

De manera similar, se vuelve a generar la función de distribución radial correspondiente para esta simulación (figura 4.26). En comparación al RDF anterior, aquí sí hay diferencia en cuanto a las interacciones con respecto a los distintos átomos, ya que se ve que el zinc pasa a ser el de menor interacción debido a la disminución de su magnitud mientras que el nitrógeno es el que atrae mayormente al metano, seguido por el metil, aunque se sigue presentando como el más cercano al gas.

Si recordamos, la molécula de metano es prácticamente una molécula neutra y difícilmente sería atraída hacia las cargas parciales del zinc que está en el lado opuesto de la superficie, de hecho eso explica que las moléculas no atraviesen y se adentren siquiera en el poro principal.

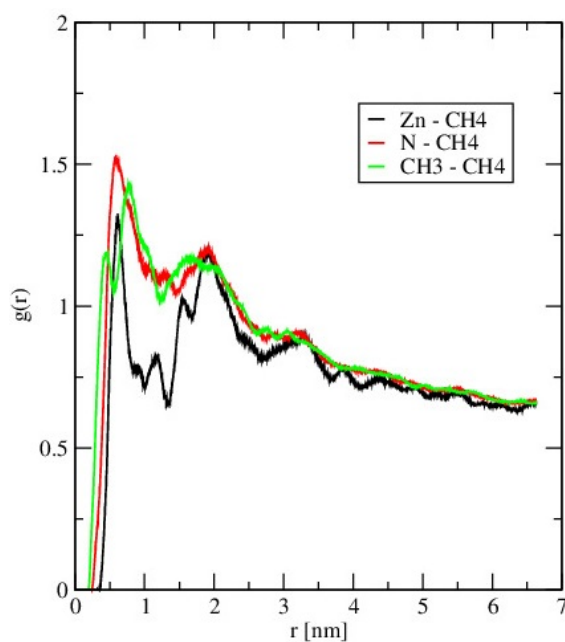


Figura 4.26: Función de distribución radial del CH_4 (2150 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Siguiendo el procedimiento ya presentado en la sección anterior, se presenta la adsorción de 4550 moléculas de metano en la figura 4.27.

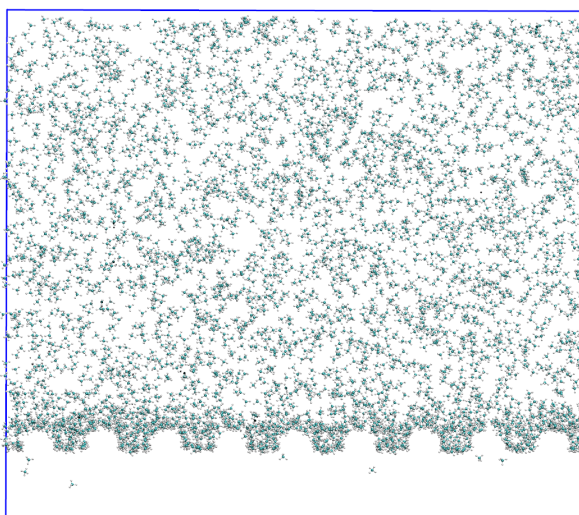


Figura 4.27: Visualización de la adsorción de 4550 moléculas de CH_4 , la superficie de ZIF-8 removida, visualizada con VMD [51].

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.27 se aprecia que el gas sigue sin penetrar la superficie ya que se sigue acumulando en las mismas cavidades. A simple vista se observan unas cuantas moléculas de gas dentro de la superficie pero realmente no son relevantes ya que no son suficientes para demostrar atracciones significativas. De hecho, se podría decir que están ocupando esos lugares debido a la repulsión que sienten por la demás cantidad de gas que las empujan más no por una atracción hacia la superficie.

Ahora, en el perfil de densidad másica (ver figura 4.28) se aprecia cómo los picos correspondientes a la monocapa aumentan de tamaño en consecuencia del aumento de la concentración y, como se mencionó, las moléculas dentro de los poros no causan relevancia en el perfil enseñado.

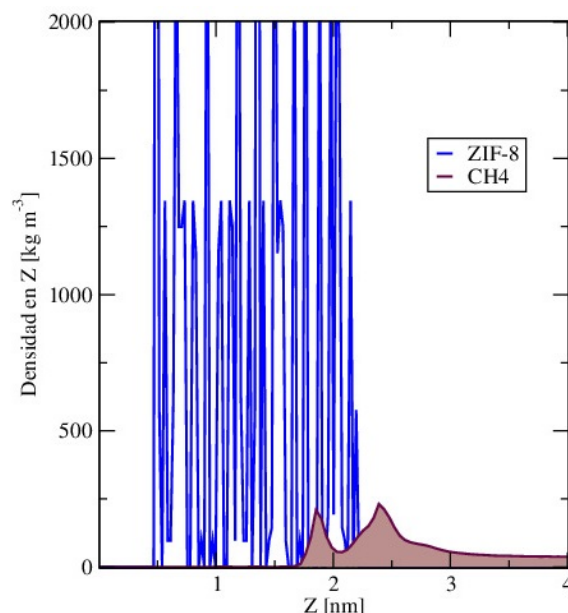


Figura 4.28: Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (4550 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

Para esta adsorción hay nuevamente un cambio en la función de distribución radial (figura 4.29) ya que se observa nuevamente una disminución entre la interacción entre los zinc y el metano, este dato no es de sorprender ya que la concentración del gas aumenta y prácticamente ninguna se adentra hacia la superficie en donde puedan acercarse a los zinc expuestos o a aquellos que están conformando los poros.

Con respecto al nitrógeno y al grupo metilo la proporción se mantiene casi similar, manteniendo al nitrógeno como el mayor atrayente, aunque su pico ya no es tan prominente como en la gráfica anterior y se asemeja en intensidad al del grupo metilo. De igual manera cambia el valor de las magnitudes de ambas gráficas.

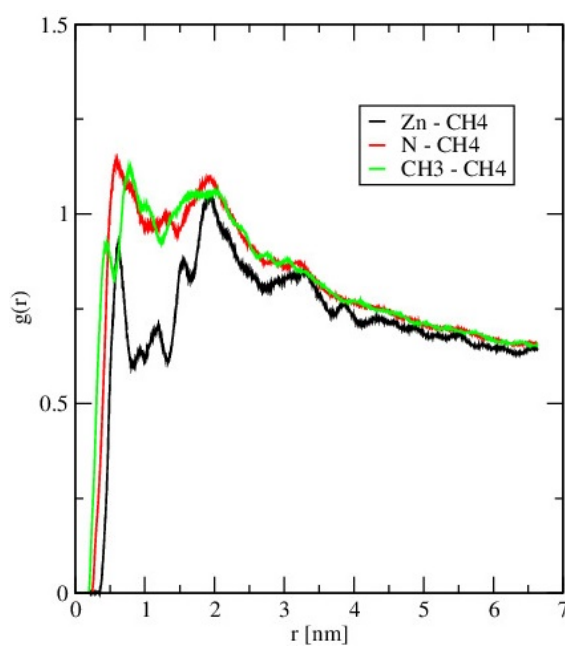


Figura 4.29: Función de distribución radial del CH₄ (4550 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Para la siguiente figura:

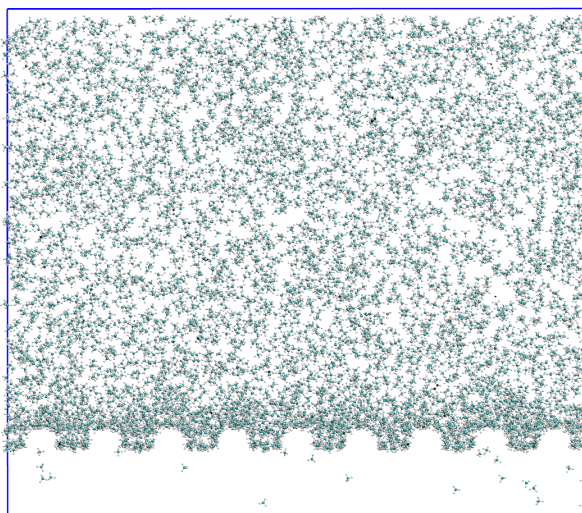


Figura 4.30: Visualización de la adsorción de 6950 moléculas de CH₄, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].

La adsorción de metano sobre la superficie del material de estudio se mantiene

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

igual que en casos anteriores, es decir, se sigue reteniendo en las cavidades que presenta la superficie y aumenta la monocapa. Este dato se corrobora con el perfil de densidad másica que se presenta en la figura 4.31.

En el último perfil de densidad másica se alcanzaba a apreciar un aumento en la monocapa que empezaba a dejar a ambos picos en la gráfica a la misma altura pero para este punto ya es más evidente cómo el segundo pico que está fuera de la cavidad comienza a crecer más, esto nos da una pauta a que la cavidad está cercana a la saturación o prácticamente saturada más no es sinónimo de que la superficie vaya a dejar de retener aún más moléculas de gas.

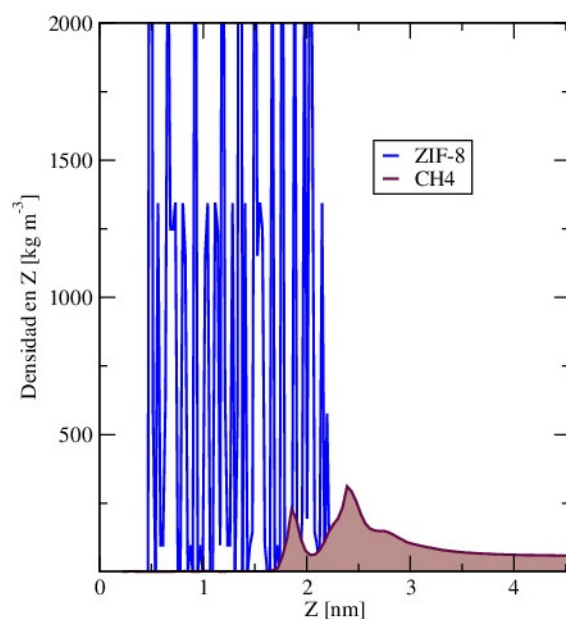


Figura 4.31: Perfil de densidad másica de la adsorción del metano (6950 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

En la siguiente función de distribución radial se podría esperar ver una continuación proporcional de las gráficas debido a la concentración de las moléculas sobre la superficie pero curiosamente se comienza a ver un emparejamiento en las magnitudes de las interacciones del nitrógeno y el metil ya que, a diferencia del resto de las gráficas, su primer pico comienza a acercarse mientras que el conteo con respecto al zinc sigue yendo a la baja como se esperaría.

En esta última adsorción comienzan a haber más moléculas dentro de los poros y ya hay algunas que incluso comienzan a atravesar la superficie y llegar al otro extremo pero siguen sin ser significativas para influir en los conteos del RDF o en los perfiles de densidades másicas.

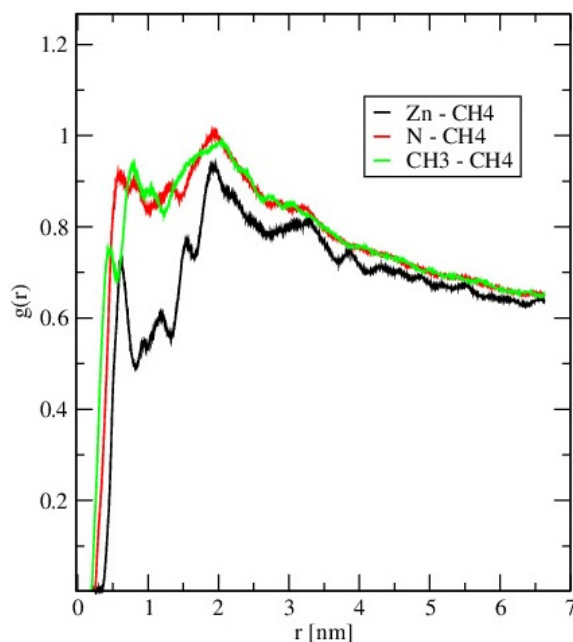


Figura 4.32: Función de distribución radial del CH₄ (6950 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

Por último, la última adsorción a analizar es la de 9200 moléculas, que se presenta en la figura 4.33

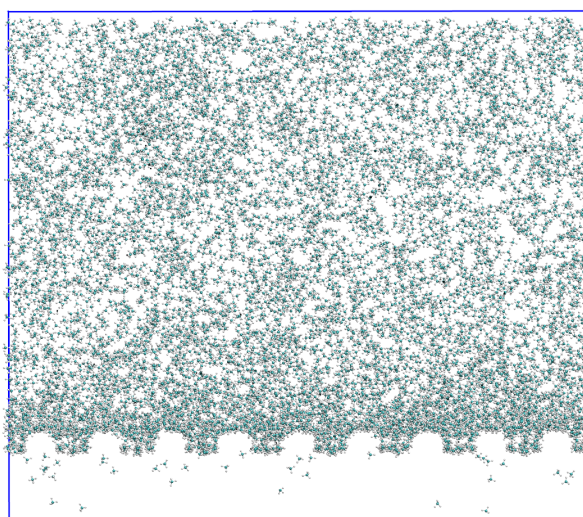


Figura 4.33: Visualización de la adsorción de 9200 moléculas de CH₄, la superficie de ZIF-8 fue removida, visualizada con VMD [51].

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para esta simulación, se observa que las moléculas que están dentro de la superficie no son significativas y que el metano se sigue apilando como se observó en las simulaciones previas.

El último perfil de densidad másica que se muestra que el pico que está por encima de la superficie sigue creciendo e incluso se observa cómo el relieve a su derecha comienza a ser más significativo en comparación a las adsorciones anteriores mientras que la concentración en las cavidades superiores deja de crecer como se había mencionado en la simulación anterior.

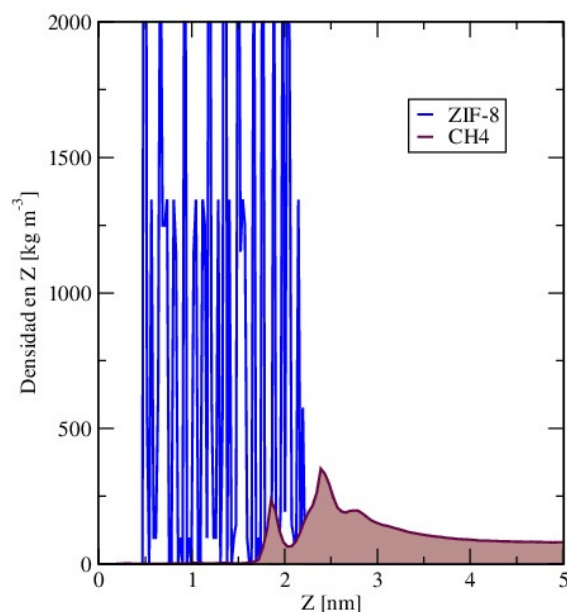


Figura 4.34: Perfil de densidad másica en z de la adsorción del metano (9200 moléculas), gráfica generada con XMGRACE [57].

En el último RDF, se puede observar de manera más precisa cómo la atracción entre los átomos del nitrógeno y el metil terminará siendo similar. Esto se debe a que la concentración será lo suficientemente grande tanto que la aproximación entre ambas partes será prácticamente idéntica, mientras que se excluye al zinc debido a que las moléculas no penetrarán o si lo hacen será muy difícil que alcancen esa región con altas concentraciones como se ha seguido viendo a lo largo de las últimas simulaciones.

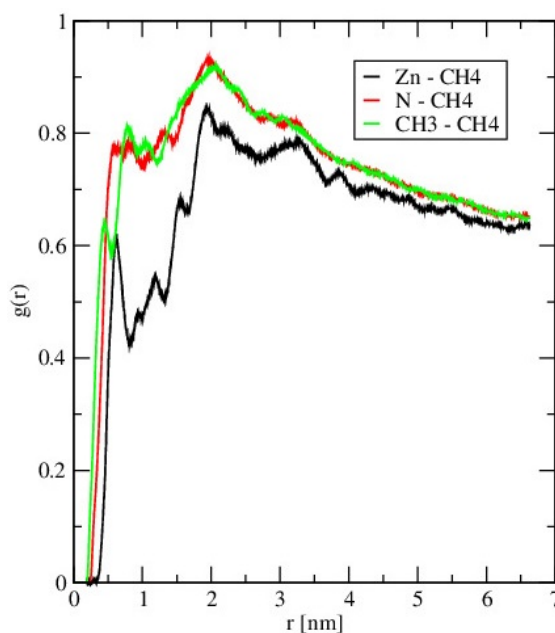


Figura 4.35: Función de distribución radial del CH₄ (9200 moléculas) respecto al zinc, nitrógeno o grupo metilo, gráfica generada con XMGRACE [57].

El análisis hasta el momento ha sido similar al dióxido de carbono, evaluando 5 adsorciones a 298 K en NVT que representen de manera general cómo se lleva a cabo la adsorción sobre la superficie.

Los resultados completos se muestran en la tabla A.2, desde 500 hasta 9200 moléculas de CH₄. Cada simulación se realizó por 10 ns.

Gracias a esta tabla se observa de manera específica la selectividad que llega a tener la superficie de ZIF-8 al querer retener al metano en comparación al dióxido de carbono ya que, desde el inicio tiene una adsorción menor al 50 %.

Con las columnas de concentración total ($N_{gas_{total}}$) y cantidad de moléculas adsorbidas ($N_{gas_{ads}}$) se puede generar la isoterma presentada en la figura 4.37.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

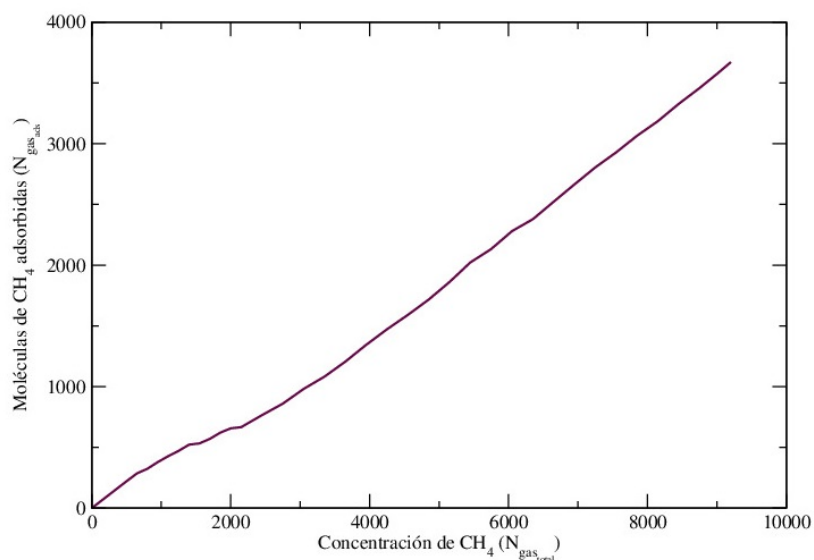


Figura 4.36: Isoterma para el sistema de ZIF-8 y CH₄.

De manera similar al análisis del dióxido de carbono, se genera un ajuste lineal de tipo Langmuir para medir la capacidad adsortiva, el cual se enseña en la figura 4.37.

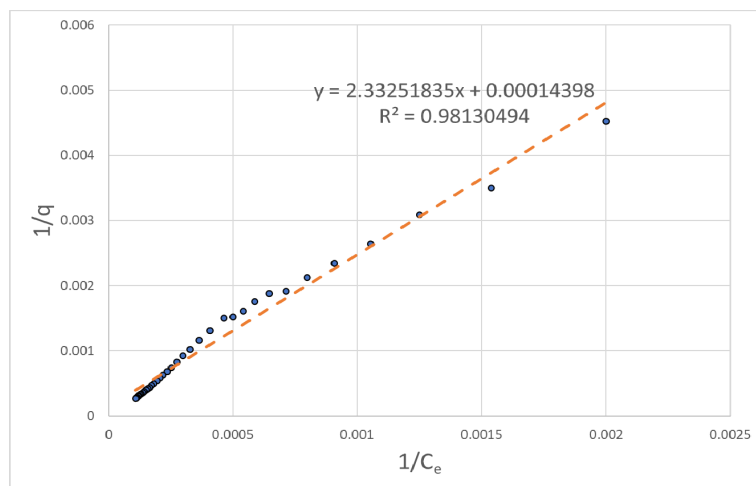


Figura 4.37: Aplicación de la ecuación de Langmuir para la obtención de la capacidad adsortiva del sistema ZIF-8 y CH₄.

Con el valor de la ordenada al origen del ajuste lineal se calcula:

$$q_m = 6,945.4 \approx 6,945$$

Como se mencionó en la sección del dióxido de carbono, este valor correspondería al de la asíntota horizontal de la figura 4.36 y al llenado de la monocapa.

Este último análisis puede resultar controversial debido a que la isoterma correspondiente al CH₄ no presenta estrictamente un comportamiento de tipo Langmuir pero el ajuste presentado nos dice que el grado de error es realmente bajo debido a que el valor R^2 es muy cercano a 1.

Para ampliar el análisis, se aplica el ajuste de isoterma tipo Freundlich. Siguiendo el procedimiento ya descrito en la sección anterior, se presenta la gráfica en la figura 4.38.

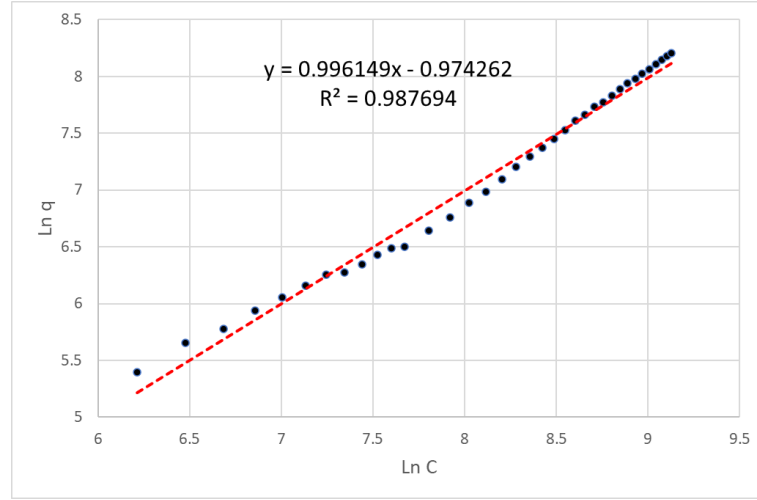


Figura 4.38: Ajuste tipo Freundlich para la obtención de la capacidad adsorptiva del sistema ZIF-8 y CH₄.

Se identifican las variables presentadas en el ajuste con las ya presentadas anteriormente. Donde $y = \text{Ln } q$, $-0.974262 = \text{Ln } K_f$, $\frac{1}{n} = 0.996149$ y $x = \text{Ln } C$. Para obtener la constante de Freundlich de este sistema despejamos de $\text{Ln } K_f$:

$$K_f = 0.3774$$

Similarmente, despejando n :

$$n = 1.0038$$

Considerando los valores de R^2 obtenidos en ambos modelos, se podría concluir que el ajuste de Freundlich es más representativo. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la concentración máxima simulada en este sistema está lejos de la región donde la curva de adsorción deja de ser lineal, como se describe en [30]. Asimismo, los datos experimentales reportados en [31] y [59] muestran que el comportamiento del gas sigue una isoterma tipo Langmuir, con una concentración adsorbida mucho menor en comparación con el CO₂, aunque evaluada en un rango de presiones más amplio.

Conclusiones

La simulación de la superficie de ZIF-8 con congelamiento arrojó valores negativos de la energía potencial, que es lo que se esperaría para un sólido, además del nulo movimiento de los átomos debido a la fijación de las posiciones de los átomos. Esto permitió replicar con suficiente certeza las propiedades adsorptivas del material en cuestión debido a que ahora sólo se tendrían en cuenta las interacciones intermoleculares que pudiera tener la superficie con las demás moléculas que no pertenecieran a ella.

Seguidamente, las propiedades de los gases fueron replicadas con suficiente precisión mediante la adaptación de sus respectivos parámetros de Lennard-Jones. Esto permitió la generación de cajas de simulación que se pudieran aplicar a la superficie previamente construida, asegurando que su energía potencial no interfiriera con la de la superficie previamente calculada.

Con las distintas simulaciones de adsorción, se logró identificar de manera cualitativa y cuantitativa la influencia de ciertos átomos y la adsorción que estos representan en las interacciones intermoleculares con los gases dióxido de carbono y metano. Con los análisis de perfiles de densidad másica se pudo identificar que el dióxido de carbono es retenido de una manera más sencilla en comparación con el metano debido a las cargas parciales que presenta una molécula lineal como lo es el dióxido de carbono en comparación con la carga neutra de la molécula tetraédrica del metano. Dicho de otra manera, la polarizabilidad del dióxido de carbono favorece la adsorción sobre la superficie de ZIF-8 que presenta un comportamiento hidrofílico-hidrofóbico en contraste a las bajas interacciones electrostáticas debidas a la alta simetría que presenta el metano.

A su vez, las funciones de distribución radial lograron identificar la atracción entre los átomos de la superficie y los gases de efecto invernadero teniendo como mayor atracción con el dióxido de carbono al zinc y, al nitrógeno y al metil con el metano.

La diferencia en la selectividad de esta superficie para ambas moléculas puede observarse claramente en la capacidad adsorptiva del material, calculado por el ajuste de isoterma de tipo Langmuir, que resulta ser de un aproximado 60 % para el dióxido de carbono y ligeramente mayor al 40 % para el metano. Algo que también ejemplifica este fenómeno son las curvas representadas en las isotermas de adsorción de tipo Langmuir respectivas y en la rapidez con la que se adsorben las moléculas de ambos gases,

5. CONCLUSIONES

mientras que el dióxido de carbono es más afín al ZIF-8 el metano experimenta cierto rechazo de la superficie y se mantiene en las cavidades superiores. Por otra parte, el ajuste de tipo Freundlich se ajusta mejor al comportamiento mostrado en el metano en el rango de concentración estudiado.

Se resalta que la adsorción por dinámica molecular en el ensamble NVT es una buena opción para medir la capacidad adsorptiva de un material ya que permite partir de un punto medio entre dos adsorciones y permite el acomodo de moléculas más seguido lo que puede asemejarse de cierta manera a un experimento. Los materiales se encuentran en constante desarrollo por lo que, este proyecto, también sirve como punto de partida hacia una o más mejoras en la adsorción de distintos gases, las cuales pueden ser por la adición de líquidos iónicos, moléculas surfactantes y/o aplicaciones de campos eléctricos por mencionar algunas.

Desde una perspectiva práctica, tanto el ZIF-8 como sus modificaciones siguen siendo materiales viables pero de alto costo, por lo que estimar sus propiedades con simulaciones por computadora no solo ayuda a reducir el gasto monetario sino también el tiempo de investigación. Esto implica que hay que actualizar datos de manera constante, por ello la adaptación de campos de fuerza resulta tan importante para la ciencia debido a que estas modificaciones promueven resultados más precisos de los ambientes controlados que se pueden generar en un experimento, lo cual eventualmente llevará a una aplicación importante desarrollada por la ingeniería.

Apéndice

A.1. Función de distribución radial $g(r)$

La función de distribución radial (RDF por sus siglas en inglés) o función de correlación por pares g_{AB} entre las partículas de tipo A y B se define de la siguiente manera:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (A.1)$$

donde $\langle \rho_B(r) \rangle$ es la densidad de partículas de tipo B alrededor de las partículas de tipo A a cierta distancia r , y $\langle \rho_B \rangle_{local}$ es la densidad de partículas de tipo B promediadas sobre todas las esferas alrededor de las partículas de tipo A con radio $r_{máx}$ (ver figura A.1).

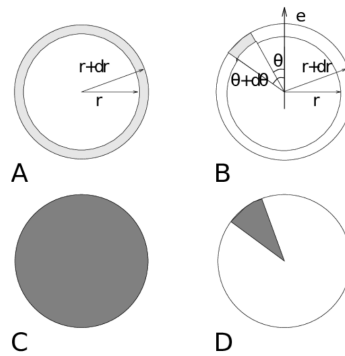


Figura A.1: Definición de las rebanadas por una función de distribución radial: A. $g_{AB}(r)$. B. $g_{AB}(r, \theta)$. Las rebanadas son de color gris claro. C. Normalización $\langle \rho_B \rangle_{local}$. D. Normalización $\langle \rho_B \rangle_{local, \theta}$. Los volúmenes de normalización son de color gris oscuro[39].

Usualmente el valor de $r_{máx}$ es de la mitad del largo de la caja de simulación. El

promedio también se realiza en el tiempo. En práctica, el programa GROMACS genera un análisis dividiendo al sistema en rebanadas esféricas (desde r hasta $r + dr$, ver figura A.1 A) para hacer un histograma en vez de una función δ . Un ejemplo de un RDF del oxígeno-oxígeno en un modelo de agua SPC 80 (incluido por default en GROMACS) está dado en la siguiente figura:

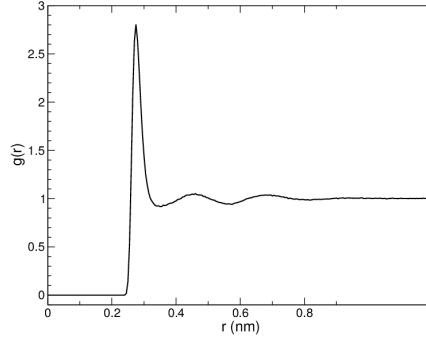


Figura A.2: $g_{OO}(r)$ para el Oxígeno-Oxígeno del agua SPC [39].

Con GROMACS también es posible calcular un RDF dependiente del ángulo $g_{AB}(r, \theta)$, donde el ángulo θ se define con respecto a un eje de prueba $\mathbf{e}$, ver figura A.1 B.

$$g_{AB}(r, \theta) = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local, \theta}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)(\theta_{ij} - \theta)}{2\pi r^2 \sin(\theta)} \quad (A.2)$$

$$\cos(\theta_{ij}) = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}}{\|\mathbf{r}_{ij}\| \|\mathbf{e}\|} \quad (A.3)$$

Hay que notar que en este caso la normalización $\langle \rho_B \rangle_{local, \theta}$ es la densidad promedio en todas las rebanadas angulares desde θ hacia $\theta + d\theta$ hasta r_{max} , ver figura A.1 D.

A.2. Resultados de la adsorción para CO₂ y CH₄

Tabla A.1: Resultados de la adsorción de las distintas simulaciones para el CO₂.

$N_{gas_{total}}$	$\%_{ads}$	$N_{gas_{ads}}$	$N_{gas_{total}}$	$\%_{ads}$	$N_{gas_{ads}}$
500	95.56	477.80	5000	80.64	4032
800	97.58	780.64	5300	78.45	4157.85
1100	97.32	1070.52	5600	76.41	4278.96
1400	97.12	1359.60	5900	74.83	4414.97
1700	96.63	1642.71	6200	72.80	4513.60
2000	96.24	1924.80	6500	71.17	4626.05
2300	95.45	2195.35	6800	68.44	4653.92
2600	94.10	2446.60	7100	68.25	4845.75
2900	93.65	2715.85	7400	67.34	4983.16
3200	92.16	2949.12	7700	66.68	5134.36
3500	90.23	3158.05	8000	65.96	5276.80
3800	89.63	3405.94	8300	65.42	5429.86
4100	86.52	3547.32	8600	64.76	5569.36
4400	84.46	3716.24	8900	64.01	5696.89
4700	83.79	3938.13	9200	63.71	5861.32

Tabla A.2: Resultados de la adsorción de las distintas simulaciones para el CH₄.

$N_{gas_{total}}$	$\%_{ads}$	$N_{gas_{ads}}$	$N_{gas_{total}}$	$\%_{ads}$	$N_{gas_{ads}}$
500	44.24	221.2	4250	34.64	1472.2
650	43.94	285.61	4550	34.95	1590.225
800	40.504	324.032	4850	35.39	1716.415
950	39.9	379.05	5150	36.14	1861.21
1100	36.867	405.537	5450	37.107	2022.331
1250	35.65	445.625	5750	37.09	2132.675
1400	35.19	492.66	6050	37.69	2280.245
1550	34.347	532.38	6350	37.45	2378.075
1700	33.53	570.01	6650	37.93	2522.345
1850	33.57	621.045	6950	38.35	2655.325
2000	32.84	656.8	7250	38.69	2805.025
2150	30.99	666.285	7550	38.79	2928.645
2450	31.23	765.135	7850	39.047	3065.189
2750	31.27	859.925	8150	39.08	3185.02
3050	32.16	980.88	8450	39.38	3327.61
3350	32.31	1082.385	8750	39.52	3458
3650	33.04	1205.96	900	39.71	3573.9
3950	34.02	1343.79	9200	39.9	3670.8

Bibliografía

- [1] “What is greenhouse gases?” Disponible: <https://science.nasa.gov/climate-change/faq/what-is-the-greenhouse-effect/>
- [2] “Dióxido de carbono.” Disponible: <https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/dioxido-de-carbono/?intent=111>
- [3] “Metano.” Disponible: <https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/metano/?intent=111>
- [4] “Aura’s ozone” Disponible: <https://science.nasa.gov/mission/aura/ozone/>
- [5] “Descripción general de los gases de efecto invernadero — US EPA”. US EPA. Disponible: <https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/descripcion-general-de-los-gases-de-efecto-invernadero>
- [6] Z. Abbasi, L. Cseri, X. Zhang, B. P. Ladewig, y H. Wang, “Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Porous Carbon Materials for Sustainable Adsorptive Wastewater Treatment”, *Sustainable Nanoscale Engineering*, G. Szekely y A. Livingston, Eds. Elsevier, 2020, pp. 163-194. Disponible: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814681-1.00007-2>
- [7] J. Yao y H. Wang, “Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4470-4493, 2014. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c3cs60480b>
- [8] J. B. James y Y. S. Lin, “Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations”, *J. Membrane Sci.*, vol. 532, pp. 9-19, junio de 2017. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.017>
- [9] H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, y O. M. Yaghi, “Zeolite A imidazolate frameworks”, *Nature Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 501-506, mayo de 2007. Disponible: <https://doi.org/10.1038/nmat1927>
- [10] R. Banerjee et al., “High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture”, *Science*, vol. 319, no. 5865, pp. 939-943, febrero de 2008. Disponible: <https://doi.org/10.1126/science.1152516>

- [11] J. A. Gee, J. Chung, S. Nair, y D. S. Sholl, “Adsorption and Diffusion of Small Alcohols in Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-90”, *Journal Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 6, pp. 3169-3176, febrero de 2013. Disponible: <https://doi.org/10.1021/jp312489w>
- [12] J. O. Ighalo, S. Rangabhashiyam, C. A. Adeyanju, S. Ogunniyi, A. G. Adeniyi, y C. A. Igwegbe, “Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) for aqueous phase adsorption - A review”, *J. Ind. Eng. Chemistry*, vol. 105, pp. 34-48, enero de 2022. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.09.029>
- [13] R. Cossu, H.-J. Ehrig, y A. Muntoni, “Physical-Chemical Leachate Treatment”, *Solid Waste Landfilling*, A. Editores, Ed. Elsevier, 2018, pp. 575-632. Disponible: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00028-0>
- [14] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, y Y. Xia, “Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 40, pp. 16811-16831, julio de 2014. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c4ta02984d>.
- [15] H. Huang, W. Zhang, D. Liu, B. Liu, G. Chen, y C. Zhong, “Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 23, pp. 6297-6305, diciembre de 2011. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.009>
- [16] P. Krokidas et al., “ZIF-67 Framework: A Promising New Candidate for Propylene/Propane Separation. Experimental Data and Molecular Simulations”, *J. Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 15, pp. 8116-8124, abril de 2016. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00305>
- [17] R. B. Rankin, J. Liu, A. D. Kulkarni, y J. K. Johnson, “Adsorption and Diffusion of Light Gases in ZIF-68 and ZIF-70: A Simulation Study”, *J. Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 39, pp. 16906-16914, septiembre de 2009. Disponible: <https://doi.org/10.1021/jp903735m>
- [18] G. Zhong, D. Liu, y J. Zhang, “The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts”, *J. Mater. Chemistry A*, vol. 6, no. 5, pp. 1887-1899, 2018. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c7ta08268a>
- [19] Z. Mo, D. Tai, H. Zhang, y A. Shahab, “A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water”, *Chem. Eng. J.*, p. 136320, abril de 2022. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136320>
- [20] M. Bergaoui, M. Khalfaoui, A. Awadallah-F, y S. Al-Muhtaseb, “A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄- hydrocarbons”, *J. Natural Gas Sci. Eng.*, vol. 96, p. 104289, diciembre de 2021. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104289>

- [21] A. Ozcan, R. Semino, G. Maurin, y A. O. Yazaydin, “Modeling of Gas Transport through Polymer/MOF Interfaces: A Microsecond-Scale Concentration Gradient-Driven Molecular Dynamics Study”, *Chemistry Mater.*, vol. 32, no. 3, pp. 1288-1296, enero de 2020. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04907>
- [22] J. Im, N. Yim, J. Kim, T. Vogt, y Y. Lee, “High-Pressure Chemistry of a Zeolitic Imidazolate Framework Compound in the Presence of Different Fluids”, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 36, pp. 11477-11480, septiembre de 2016. Disponible: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07374>
- [23] R. Bose, J. Ethiraj, P. Kumar, y K. V. V. Reddy, “Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs) for the Removal of Heavy Metals from Water: An Overview”, *Catalysts*, vol. 11, no. 10, p. 1177, octubre de 2021. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00219-2>
- [24] K.S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe y O. M. Yagui, “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 27, pp. 10186-10191, mayo de 2006. Disponible: <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- [25] H. Zhang, D. Liu, Y. Yao, B. Zhang y Y. S. Lin, “Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature”, *Journal of Membrane Science*, vol. 485, pp. 103–111, julio de 2015. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.023>
- [26] H. Jiang, Q. Yan, R. Chen y W. Xing, “Synthesis of Pd@ZIF-8 via an assembly method: Influence of the molar ratios of Pd/Zn²⁺ and 2-methylimidazole/Zn²⁺”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 225, pp. 33–40, mayo de 2016. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.010>
- [27] D. Ge y H. K. Lee, “Water stability of zeolite imidazolate framework 8 and application to porous membrane-protected micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, no. 47, pp. 8490–8495, noviembre de 2011. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.077>
- [28] J.-Q. Jiang, C.-X. Yang, y X.-P. Yan, “Zeolitic imidazolate framework-8 for fast adsorption and removal of benzotriazoles from aqueous solution”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 19, pp. 9837-9842, septiembre de 2013. Disponible: <https://doi.org/10.1021/am403079n>
- [29] M. Mathaba y M. O. Daramola, “Sodalite- and Chitosan-Based Composite Membrane Materials for Treatment of Metal-Containing Wastewater in Mining Operations”, en *Water Management, Green Chemistry and Chemical Engineering*: CRC Press, 2018, pp. 169-190. Disponible: <https://doi.org/10.1201/b22241-10>

BIBLIOGRAFÍA

- [30] J. McEwen, J.-D. Hayman, y A. Ozgur Yazaydin, “A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon”, *Chem. Phys.*, vol. 412, pp. 72–76, febrero de 2013. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012>
- [31] A. Awadallah-F, F. Hillman, S. A. Al-Muhtaseb, y H.-K. Jeong, “Adsorption Equilibrium and Kinetics of Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide Gases onto ZIF-8, Cu10 %/ZIF-8, and Cu30 %/ZIF-8”, *Ind. Eng. Chemistry Res.*, vol. 58, no. 16, pp. 6653-6661, marzo de 2019. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05892>
- [32] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, y G. B. Suffritti, “Force Field for Molecular Dynamics Computations in Flexible ZIF-8 Framework”, *J. Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 933-938, enero de 2012. Disponible: <https://doi.org/10.1021/jp209463a>
- [33] X. Wu, J. Huang, W. Cai, y M. Jaroniec, “Force field for ZIF-8 flexible frameworks: atomistic simulation of adsorption, diffusion of pure gases as CH₄, H₂, CO₂ and N₂”, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 32, pp. 16503-16511, 2014. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c4ra00664j>
- [34] S. Yagüe et al., “Bioinformática con Ñ”: a collaborative project of young Spanish scientists to write a complete book about Bioinformatics”, Disponible: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1066360>
- [35] M. Masetti y W. Rocchia, “Molecular mechanics and dynamics: Numerical tools to sample the configuration space”, *Frontiers Biosci.*, vol. 19, no. 4, p. 578, 2014. Disponible: <https://doi.org/10.2741/4229>
- [36] R. W. Hockney, “Potential calculation and some applications”, en *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications*. Elsevier, 1970.
- [37] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, y K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters”, *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 637-649, 1982.
- [38] M. P. Allen y D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids”, *Math. Comput.*, vol. 57, no. 195, julio de 1991.
- [39] “GROMACS: FAST, FLEXIBLE, FREE”, Disponible: <https://doi.org/10.5281/zenodo.10721192>
- [40] T. Darden, D. York, y L. Pedersen, “Particle mesh Ewald: An Nlog(N) method for Ewald sums in large systems”, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 10089-10092, 1993.
- [41] Y. Artioli, “Adsorption”, en *Encyclopedia of Ecology*. Elsevier, 2008, pp. 60–65. Disponible: <https://doi.org/10.1016/b978-008045405-4.00252-4>

- [42] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976, p. 51
- [43] A. L. Myers, P. A. Monson, *Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experiment*, Langmuir, 2002, 18, 10261–10273.
- [44] H. A. Patel, J. Byun y C. T. Yavuz, “Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods”, *ChemSusChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1303–1317, marzo de 2017. Disponible: <https://doi.org/10.1002/cssc.201601545>
- [45] O. H. P. Gunawardene, C. A. Gunathilake, K. Vikrant, y S. M. Amaraweera, “Carbon Dioxide Capture through Physical and Chemical Adsorption Using Porous Carbon Materials: A Review”, *Atmosphere*, vol. 13, no. 3, p. 397, febrero de 2022. Disponible: <https://doi.org/10.3390/atmos13030397>
- [46] L. Liu, X.-B. Luo, L. Ding, y S.-L. Luo, “Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water”, en *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. Elsevier, 2019, pp. 83-147. Disponible: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814837-2.00004-4>
- [47] A. K. Singh, “Nanoparticle Ecotoxicology”, en *Engineered Nanoparticles*. Elsevier, 2016, pp. 343-450. Disponible: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801406-6.00008-x>
- [48] M. J. Abraham et al., “GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers”, *SoftwareX*, vol. 1-2, pp. 19-25, septiembre de 2015. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
- [49] S. Moggach, T. Bennett, y A. Cheetham, “The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa”, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 38, pp. 7087-7089, septiembre de 2009. Disponible: <https://doi.org/10.1002/anie.200902643>
- [50] GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, y John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [51] W. Humphrey, A. Dalke, y K. Schulten, “VMD - Visual Molecular Dynamics”, *J. Molec. Graphics*, vol. 14, pp. 33-38, 1996.
- [52] K. Trepte y S. Schwalbe, “porE: A code for deterministic and systematic analyses of porosities”, *J. Comput. Chemistry*, vol. 42, no. 9, pp. 630-643, enero de 2021. Disponible: <https://doi.org/10.1002/jcc.26484>
- [53] B. Vujić y A. P. Lyubartsev, “Transferable force-field for modelling of CO₂, N₂, O₂ and Ar in all silica and Na⁺ exchanged zeolites”, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 24, n.º 4, p. 045002, marzo de 2016. Disponible: <https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/4/045002>

- [54] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, y M. O. McLinden, “Thermophysical Properties of Fluid Systems”, en *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, P. J. Linstrom y W. G. Mallard, Eds. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899. Disponible: <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- [55] H. Espinosa-Jiménez, A. B. Salazar-Arriaga, y H. Dominguez, “Development of a new force field for the family of primary aliphatic amines using the three steps systematic parameterization procedure”, *Condens. Matter Phys.*, vol. 26, no. 2, p. 23603, 2023. Disponible: <https://doi.org/10.5488/cmp.26.23603>
- [56] M. P. Oliveira, Y. M. Gonçalves, S. K. Ol Gheta, S. R. Rieder, B. A. Horta, y P. H. Hünenberger, “Comparison of the united-and all-atom representations of (halo) alkanes based on two condensed-phase force fields optimized against the same experimental data set”, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 18, no. 11, pp. 6757-6778, 2022.
- [57] P. J. Turner, *XMGRACE*, Version 5.1.19. Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton, OR, 2005.
- [58] E. Aguilar-Huerta y H. Domínguez, “Surfactant modified asphaltene and graphite surfaces to enhance CH₄ and CO₂ adsorption”, *The J. Phys. Chem. C*, vol 128, no.45, pp. 19142-19152, noviembre de 2024. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c034453>
- [59] C. Duan, F. Li, J. Xiao, Z. Liu, C. Li y H. Xi, “Rapid room-temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks with high space-time yield”, *Sci. China Mater.*, vol. 60, n.º 12, pp. 1205–1214, noviembre de 2017. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9136-y>