



MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PROTOCOLO DE TESIS

Simulación molecular del gas hidrógeno sobre ZIF-8

P R E S E N T A:

Ing. Karla Elisa Lara Pedroza

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Florianne Castillo Borja

Miembros del comité de tesis

**Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez
Dr. Javier Gerson Zapiain Salinas**



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **19/enero/2026**

Oficio No. DEPI 056/2026

Asunto: Autorización impresión tesis

C. KARLA ELISA LARA PEDROZA
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Maestría, hacemos **constar** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: **"Simulación molecular de la adsorción de gas hidrógeno sobre ZIF-8"**, hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®

PRESIDENTE

DRA. FLORIANNE CASTILLO BORJA

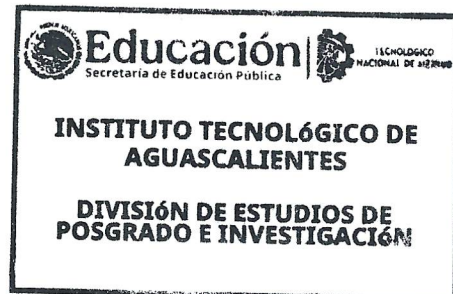
SECRETARIO

DR. ULISES IVÁN BRAVO SÁNCHEZ

VOCAL

DR. JAVIER GERSON ZAPIAIN SALINAS

ccp. Archivo
JFLH/yevo



2026
año de
**Margarita
Maza**





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
«Departamento»

Aguascalientes, Ags., **19/enero/2026**
Asunto: Autorización de uso de derechos

Karla Elisa Lara Pedroza, mayor de edad, con domicilio ubicado en Galio #121 Cima del chapulín, Aguascalientes, Ags., en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada "**Simulación molecular de la adsorción de gas hidrógeno sobre ZIF-8**" quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se registrá por las cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada "Simulación molecular de la adsorción de gas hidrógeno sobre ZIF-8", a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA – DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
«Departamento»

SÉPTIMA – AUTORÍA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia

Karla Elisa Lara Pedroza
AUTOR DE LA TESIS

Vo.Bo.

Florianne Castillo Borja
DIRECTOR DE LA TESIS

ccp. Archivo



2026
año de
Margarita
Maza



Av. Adolfo López Mateos # 1801, Fracc. Bona Gens. C.P. 20256 Aguascalientes, Ags.

Tel. : 449 910500 ext. «Teléfono»

Email: [«Email»](#)

Página web: www.tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
«Departamento»

Aguascalientes, Ags., 19/enero/2025
Asunto: Oficio de originalidad

**CONSEJO DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE**

El director de tesis de Karla Elisa Lara Pedroza, estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental con número de control G24153067, hace constar que, después de haber realizado la revisión del informe de originalidad generado con la herramienta Turnitin, el trabajo "Simulación molecular de la adsorción de gas hidrógeno sobre ZIF-8" es original conforme a los criterios establecidos. El porcentaje de similaridad es de 23 % y se adjunta resumen del reporte.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®*

FLORIANNE CASTILLO BORJA
DOCENTE
DEPARTAMENTO DE ING: QUÍMICA

Vo.Bo.

SERGIO FRAUSTO HERNÁNDEZ
COORDINADOR
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

ccp. Archivo



2026
año de
Margarita Maza





AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Tecnológico Nacional de México por brindarme la oportunidad de formar parte del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, el cual representó una etapa fundamental en mi formación académica y profesional. Este programa no solo fortaleció mis conocimientos científicos y técnicos, sino que también impulsó mi desarrollo crítico y mi compromiso con la investigación orientada a la sostenibilidad y la ingeniería ambiental.

De manera muy especial, agradezco a la Dra. Florianne Castillo Borja, por su invaluable acompañamiento a lo largo del desarrollo de este proyecto. Su dedicación, orientación constante, paciencia y calidad humana fueron clave para la culminación de este trabajo. Su experiencia y rigor científico contribuyeron significativamente a mi crecimiento como investigadora, así como a la solidez y calidad del presente estudio.

Extiendo un sincero agradecimiento a los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez y el Dr. Javier Gerson Zapiain Salinas, por sus valiosas observaciones, aportaciones y enseñanzas, las cuales enriquecieron este trabajo y fortalecieron mi formación académica. Su disposición y compromiso fueron fundamentales para mejorar el enfoque y el análisis de los resultados obtenidos.

Finalmente, agradezco profundamente a mis hijas Minerva y Nicole y a mi familia, quienes han sido mi mayor fuente de motivación y fortaleza. Su apoyo incondicional, comprensión y amor constante hicieron posible que pudiera concluir esta etapa. A ellos dedico este logro, que también es suyo.



RESUMEN

La presente tesis se enfoca en el estudio del almacenamiento de hidrógeno (H_2) como vector energético limpio, mediante el uso de materiales porosos avanzados, específicamente el ZIF-8, una estructura metal-orgánica (MOF) caracterizado por su alta estabilidad térmica y química, así como por su flexibilidad estructural. El hidrógeno es considerado una de las alternativas más prometedoras para la transición energética debido a su alta densidad energética gravimétrica y a que su combustión no genera emisiones contaminantes; sin embargo, su almacenamiento seguro y eficiente continúa siendo un desafío tecnológico relevante.

Con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción de H_2 , en este trabajo se propone la funcionalización del ZIF-8 con líquidos iónicos, específicamente 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($EMIM-BF_4$) y 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($BMIM-BF_4$). Estos líquidos iónicos han demostrado afinidad por ser gases ligeros y permiten modificar la polaridad interna del poro, lo cual puede favorecer las interacciones físico-químicas con el hidrógeno sin comprometer la estabilidad del material.

El estudio se llevó a cabo mediante simulaciones de dinámica molecular (MD), se modelaron tres sistemas principales: ZIF-8 puro, ZIF-8 funcionalizado con $EMIM-BF_4$ y ZIF-8 funcionalizado con $BMIM-BF_4$, todos en presencia de hidrógeno como gas adsorbido.

Los resultados muestran que la incorporación de líquidos iónicos modifica de manera significativa la distribución del hidrógeno dentro del ZIF-8, evidenciando diferencias claras entre $EMIM-BF_4$ y $BMIM-BF_4$ asociadas principalmente a la longitud de la cadena alquílica y a la heterogeneidad inducida en el entorno poroso. Estos hallazgos aportan una comprensión molecular detallada sobre cómo la funcionalización IL/MOF puede optimizar el almacenamiento de hidrógeno,



contribuyendo al diseño racional de nuevos materiales híbridos orientados a aplicaciones energéticas sostenibles

INDICE

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
2. OBJETIVOS	3
General	3
Específicos	3
3. JUSTIFICACIÓN.....	4
4. MARCO TEÓRICO	5
4.1 Simulación molecular	5
4.1.1 Introducción a la simulación molecular	5
4.1.2 Dinámica Molecular.....	5
4.1.3 Fundamentos de mecánica estadística.....	7
4.1.4 Campos de fuerzas	10
4.1.5 Campos de fuerzas más utilizados.....	14
4.2 LAMMPS	15
4.3 Método MONTECARLO.....	16
4.4 Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)	17
4.4.1 MOF ZIF-8	17
4.5 Líquidos iónicos en almacenamiento de gases	18
4.6 Adsorción.....	21
4.6.1 Isotermas de adsorción	21
4.7 Antecedentes	23
5. METODOLOGÍA.....	26
5.1 Selección del sistema de estudio	26
5.1.1 MOF: estructura y parámetros del ZIF-8.....	27
5.1.2 GAS: estructura y parámetros del Hidrógeno.....	28
5.1.2 Líquido iónico: selección y parametrización.....	32
5.2 Simulaciones realizadas.....	33
5.2.1 Metodología de simulación en LAMMPS para la obtención de isotermas de adsorción ZIF-8/H ₂ a 77K y 298K	34



5.2.2	Metodología de simulación en LAMMPS para la inserción de líquidos iónicos en estructura ZIF-8.....	36
5.2.3	Metodología para la simulación de adsorción de H ₂ en ZIF-8 funcionalizado con líquido iónico	38
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
7.	CONCLUSIONES	58
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
9.	APÉNDICES	65
A.	Parámetros del campo de fuerza	65



1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Pese a la búsqueda de alternativas hacia el uso de energías verdes, en la actualidad se sigue utilizando energía proveniente de combustibles fósiles, la cual representa el 80% del consumo de la energía global. [1]

Debido a los efectos nocivos para el medio ambiente al seguir empleando fuentes de energía convencionales, se ha encontrado alternativas que reduzcan los gases de efecto invernadero y generar energías limpias. El elemento hidrógeno (H_2) tiene propiedades químicas que lo hacen apto para su uso como combustible, ya que tiene características como tener tres veces más potencial energético por unidad de masa en comparación de la gasolina y no emite ningún tipo de emisión de carbón [1,2]. El hidrógeno puede presentar un gran potencial como vector energético de las energías renovables. A pesar de que el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes que se encuentran en la tierra, no se encuentra en estado puro, si no que está combinado formando compuestos como agua (H_2O). Otro de los problemas de este tipo de energía basada en H_2 , son las condiciones a las que se tiene que someter el hidrógeno para poder almacenar y transportar dicho gas. Los métodos convencionales para almacenar el hidrógeno incluyen la compresión, licuefacción y crio-compresión. En este trabajo se propone estudiar estructuras metal-orgánicas MOF (polímeros de coordinación que se componen por un centro metálico y un ligando) con la finalidad de ser utilizados como medio de almacenamiento de H_2 .

Los MOF son considerados materiales prometedores debido a la porosidad que presentan dichas moléculas y a su estructura cristalina, lo cual significa que tienen una gran cantidad de espacios vacíos, los cuales ayudan a capturar y almacenar gases como: dióxido de carbono, hidrógeno y metano [3]. La capacidad de



adsorción de gases en estructuras metal orgánicas, es una opción para solucionar el tema de almacenamiento y transporte de gases, como el hidrógeno.

Con la simulación de Dinámica Molecular se puede encontrar información valiosa acerca del comportamiento de este tipo de estructuras y la interacción que tienen con diferentes gases, así como las condiciones que propician los mecanismos de adsorción. La finalidad de estas investigaciones es beneficiar al medio ambiente, encontrando alternativas que reduzcan los gases de efecto invernadero, producto de la combustión de combustibles fósiles, y generar energías limpias. Además de encontrar la mejor variante de MOF como solución potencial para el almacenamiento de gases y encontrar un proceso que sea viable económicamente para que pueda ser aplicado, evitando condiciones criogénicas y de alta presión.



2. OBJETIVOS

General

Describir el comportamiento a nivel atómico de la adsorción del hidrógeno sobre MOFs.

Específicos

- Analizar el comportamiento y las interacciones del gas hidrógeno dentro de la molécula MOF, estudiar si se adsorbe en la superficie o a través de los poros.
- Comparar la capacidad de adsorción de hidrógeno en diferentes estructuras metal orgánicas (MOF).



3. JUSTIFICACIÓN

Las cuestiones del calentamiento global y el cambio climático han hecho que se abran nuevos caminos hacia un futuro que se caracteriza por la innovación tecnológica que busca alternativas para reducir las emisiones de carbono a través de las energías renovables y con esto disminuir la dependencia de las fuentes de energía tradicionales y a través de esto fomentar el crecimiento del sector de la energía verde [4]. Es por eso que el hidrógeno ha tomado relevancia en los últimos años debido a sus aplicaciones como vector energético y a la posibilidad de descarbonizar sectores de tipo industrial en los que se ha demostrado que es muy difícil reducir de manera significativa las emisiones de carbón [5]. Pero a pesar de todas las ventajas que ofrece el hidrógeno para el remplazo de combustible fósil, representa un reto la manera en que se almacena el gas. Actualmente, la manera en que puede ser resguardado es a través de métodos físicos y químicos como compresión, licuefacción y criocompresión, los cuales necesitan grandes presiones y bajas temperaturas [1]. Debido a las condiciones extremas de almacenamiento del hidrógeno se han buscado alternativas para poder almacenarlo de manera eficiente, tratando de eliminar dichas condiciones de presión y temperatura. Los MOFs tienen un papel importante ya que debido a su estructura cristalina y superficie amplia han demostrado ser candidatos potenciales para el almacenamiento de energía [6]. La simulación molecular ayuda a entender los procesos de adsorción a nivel atómico y molecular, proporcionando información detallada sobre la interacción de las moléculas de gas y los sitios activos de los MOFs, con la simulación molecular se busca reducir el número de síntesis experimentales, reduciendo los costos que implica la experimentación en un laboratorio y las condiciones extremas a las que tiene que estar sometido el gas hidrógeno.



4. MARCO TEÓRICO

4.1 Simulación molecular

4.1.1 Introducción a la simulación molecular

La simulación molecular es una herramienta computacional que se utiliza en diversos campos científicos, desde la biología y la química hasta la física y la ciencia en materiales. Esta ciencia nace como una necesidad de estudiar las moléculas que no se pueden observar por medio de microscopía electrónica, ayudando a entender con mayor claridad la dinámica molecular por medio de métodos numéricos [7].

Para poder realizar una simulación se debe de crear un modelo para poder reproducir de manera fidedigna un sistema o algún aspecto del mismo que se quiera caracterizar, estableciendo reglas y variando parámetros con la finalidad de comparar los datos obtenidos en la simulación con los del sistema real y poder evaluar la capacidad predictiva del modelo. Si la capacidad predictiva del modelo es alto, este puede ser utilizado para hacer predicciones del comportamiento de un sistema [8].

Este enfoque ha permitido estudiar el comportamiento de los átomos y las moléculas a nivel atómico y molecular y con esto conseguir información detallada sobre procesos fundamentales como la dinámica molecular, las interacciones intermoleculares y su estructura molecular.

4.1.2 Dinámica Molecular

Este tipo de técnica permite calcular las propiedades de transporte y equilibrio de sistemas clásicos de muchas partículas, basándose en el movimiento de las partículas que obedece las leyes de la mecánica clásica, para modelar este tipo de sistema se deben de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton [7].

Para poder analizar el comportamiento y la evolución de un sistema a través del tiempo, ya sea físico, químico o biológico, se debe calcular la fuerza entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones de movimiento de Newton. Este método genera las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por medio de la integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de frontera adecuadas [9]. Las ecuaciones de movimiento se integran y se evalúa el efecto traslacional, existiendo diferentes métodos de integración (Gear, Verlet, entre otros) [10].

La ecuación de movimiento de la partícula i está definida por la segunda ley de Newton:

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t) = -\nabla_{r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4.1)$$

donde m_i es la masa de la partícula, $r_i(t)$ su posición y U la energía potencial total del sistema, función de las posiciones de todas las N partículas. Esta formulación permite describir la evolución temporal del sistema y calcular sus propiedades dinámicas.

La fuerza F_i se relaciona con la aceleración mediante:

$$F_i = m_i a_i \quad (4.2)$$

Donde F representa la fuerza resultante de todas las fuerzas que van a actuar sobre una partícula. La posición y la velocidad de las partículas se obtienen a partir de:

$$v_i = \frac{dr_i}{dt}, \quad a = \frac{dv_i}{dt} \quad (4.3)$$

Estas expresiones constituyen la base de la Dinámica Molecular, la cual permite simular sistemas formados por partículas que interactúan entre sí mediante potenciales definidos.

A continuación, se presenta un resumen de cómo puede estructurarse un programa sencillo de dinámica molecular:

- Inicio del sistema, se determinan las condiciones iniciales de simulación (posición, velocidad y aceleración).
- Se inicia el bucle principal, calculando las fuerzas que actúan sobre cada partícula.
- Integrar las ecuaciones de movimiento (dinámica newtoniana), finalizando el bucle principal.
- Cálculo de todos los promedios necesarios para caracterizar las propiedades termodinámicas del sistema.[11]

4.1.3 Fundamentos de mecánica estadística

En esta sección, se presentará un resumen de los aspectos relevantes de la mecánica estadística en el contexto de la simulación molecular [12]. En términos generales, la mecánica estadística aprovecha las características mecánicas de átomos o moléculas para inferir propiedades macroscópicas de sistemas utilizando herramientas estadísticas.

Se considera que un sistema se compone de un conjunto de subsistemas similares distribuidos en diferentes estados, como propuso Tolman en 1938. El estado observable del sistema se conoce como macro estado, mientras que cada estado individual del conjunto de subsistemas se denomina microestado. Esta colección de microestados constituye el colectivo del sistema. En términos más específicos, un microestado representa una descripción detallada a nivel microscópico del sistema, mientras que un macro estado se refiere a sus propiedades macroscópicas, como presión (P), volumen (V), potencial químico (μ) o temperatura (T). Los macroestados están caracterizados por una distribución de probabilidad, ρ , sobre el conjunto de microestados correspondiente.

En la mecánica estadística, la probabilidad de un microestado depende únicamente de su energía. Por lo tanto, el valor promedio de la energía interna del sistema se calcula mediante una media ponderada de los microestados accesibles, según sus probabilidades. En términos generales, la función de partición abarca un continuo de estados posibles cuando se analiza desde la perspectiva de la mecánica clásica, lo que la convierte en una ecuación integral. Sin embargo, cuando se considera desde la mecánica cuántica, se expresa como una suma de los estados posibles. Esta función, un estado fundamental, permite obtener las propiedades termodinámicas del sistema en relación con el colectivo, y se vincula a la termodinámica clásica a través de la definición de un potencial termodinámico, Ψ_{COL} , que varía según el colectivo considerado en términos de la función de partición Q_{COL} .

$$\Psi_{COL} = -\ln(Q_{COL}) \quad (4.4)$$

Cuando es posible establecer la función densidad de probabilidad de un colectivo, este puede ser definido y aplicado. Entre los colectivos más relevantes en simulación molecular se encuentran el canónico (NVT), microcanónico (NVE), gran canónico (PVT), isoterma-isobárico (NPT) y el colectivo de Gibbs. A continuación, se presentarán las expresiones de la densidad de probabilidad para cada uno de estos colectivos.

En el colectivo canónico la densidad de la probabilidad es proporcional al factor de Boltzmann tal y como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\rho_{NVT}(\Gamma) \propto \exp\left[-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right] \quad (4.5)$$

Donde H es el Hamiltoniano del sistema, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. En este caso la función de partición es:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

En su forma cuasi-clásica:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{r} d\vec{p} \exp\left(-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

Donde $\vec{r}$ y $\vec{p}$ son los vectores de coordenadas y momento lineal, h la constante de Planck y N el número de moléculas o átomos del sistema. El término que incluye la constante de Planck hace referencia al cero de entropía para gases ideales.

La densidad de probabilidad será inversamente proporcional a la función de partición, y por tanto será el cociente de las expresiones (4.5), (4.6) ó (4.7).

La función que se define con la ecuación (4.4) para este tipo de colectivo es la energía libre de Helmholtz, A :

$$\frac{A}{k_B T} = -\ln Q_{NVT} \quad (4.8)$$

En el colectivo NVT, la evolución temporal normal ocurre a lo largo de una serie de superficies isoenergéticas independientes. Cada una de estas superficies se pondera según el factor de Boltzmann correspondiente.

De forma análoga a las ecuaciones anteriores, para el colectivo isotermodinámico se definen por las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{NPT}(\Gamma) \propto \exp[-H(\Gamma) + PV]/k_B T \quad (4.9)$$

Para la ecuación (4.9), el promedio del exponente corresponde a la entalpía del sistema. En este colectivo, la magnitud Volumen se une a la descripción microscópica, de forma que la función de partición queda como:

$$Q_{NPT} = \sum_T \sum_V \exp\left[-H(\Gamma) + \frac{PV}{k_B T}\right] \quad (4.10)$$

En forma cuasi-clásica:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int d\vec{r} d\vec{p} \exp\left(-\frac{H+PV}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

Donde V_0 es una unidad básica de volumen que hace adimensional a Q_{NPT} .

En este caso, la función termodinámica correspondiente es la energía libre de Gibbs.

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT} \quad (4.12)$$

De la misma forma que los colectivos anteriormente descritos, para el colectivo gran canónico, la función de densidad de probabilidad es ahora:

$$\rho_{\mu VT}(\Gamma) \propto \exp[-H(\Gamma) - \mu N]/k_B T] \quad (4.13)$$

Donde μ es el potencial químico. En este tipo de colectivo es el número de partículas N el que se engloba en la descripción microscópica. Quedando la función de partición como:

$$Q_{\mu VT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp \left[-H(\Gamma) - \frac{\mu N}{k_B T} \right] \quad (4.14)$$

En su forma cuasi-clásica:

$$Q_{\mu VT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp(\mu N/k_B T) \int d\vec{r} d\vec{p} \exp(-(\vec{r}, \vec{p})/k_B T) \quad (4.15)$$

La magnitud termodinámica que se relaciona con la función de partición de este colectivo es:

$$\frac{-PV}{k_B T} = -\ln Q_{\mu VT} \quad (4.16)$$

4.1.4 Campos de fuerzas

En este apartado se dará una breve explicación de los campos de fuerzas basándose en la literatura [13].

Un campo de fuerza es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema de acuerdo con las coordenadas de sus partículas. El

campo de fuerza consiste en una forma analítica de la energía potencial interatómica, $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ y un conjunto de parámetros que entran en esta forma.

Los parámetros suelen derivarse de cálculos cuánticos ab initio o semiempíricos, o bien ajustándolos a datos experimentales como la difracción de neutrones, rayos X y electrones, resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja, Raman y de neutrones, entre otros. Las moléculas se definen como un conjunto de átomos unidos por fuerzas elásticas simples (armónicas), donde la función de fuerza (FF) sustituye el potencial real por un modelo simplificado válido para la región que se está simulando. Idealmente, este modelo debe ser lo bastante simple como para permitir una evaluación rápida, pero suficientemente detallado para reproducir las propiedades de interés del sistema en estudio. Existen numerosos campos de fuerza disponibles en la literatura, con diferentes niveles de complejidad y diseñados para abordar diversos tipos de sistemas. No obstante, una expresión típica para un FF podría ser la siguiente:

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{improper} V_{imp} + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.17)$$

Donde los primeros cuatro términos se refieren a contribuciones intramoleculares o locales de la energía total (estiramiento de enlaces, flexión de ángulos y torsiones dihedrales e impropios), y los dos últimos términos sirven para describir las interacciones repulsivas y de Van der Waals (en este caso el potencial de Lennard-Jones) y las interacciones Coulombicas.

Como se muestra en la ecuación (4.17), el estiramiento de enlace se representa a menudo con una función armónica simple que controla la longitud de enlaces covalentes. Se pueden obtener valores razonables de r_0 a partir de rayos X

experimentos de difracción, mientras que la constante de resorte k_b puede ser estimado por medio de espectros infrarojos o Raman.

La flexión angular también suele estar representada por un potencial armónico, el cual equivale a la energía potencial asociada con el ángulo de flexión θ . Siendo k_a la constante de fuerza de la flexión angular y θ_0 es el ángulo de flexión de equilibrio, es decir, el valor alrededor del cual oscila el ángulo de flexión. Aunque en algunos casos se prefiere el potencial trigonométrico:

$$U_{bending} = \frac{1}{2} k_a (\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (4.18)$$

Algunas veces otros términos tienen que ser añadidos para optimizar el ajuste a los espectros vibracionales. La adición más común consiste en la forma de Urey-Bradley:

$$U_{UB} = \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_{UB} (s - s_0)^2 \quad (4.19)$$

El termino Urey-Bradley se utiliza típicamente para modelar la vibración de ángulos de torsión en moléculas orgánicas, como aquellos encontrados en sistemas moleculares flexibles. Este potencial es similar al potencial armónico que describe los enlaces, pero se aplica específicamente a la vibración de los ángulos de torsión y se basa en distancias entre átomos y parámetros específicos de fuerza, donde s es la distancia entre los dos átomos externos que forman el ángulo.

En cualquier molécula que contenga más de cuatro átomos en una fila, también necesitamos incluir un término de torsión o diédrico. Mientras que la flexión de ángulos, y en particular el estiramiento de enlaces, son movimientos de alta frecuencia que a menudo no son relevantes para el estudio de las propiedades de interés y pueden ser reemplazados por una aproximación rígida, los movimientos de torsión suelen ser cientos de veces menos rígidos que los movimientos de estiramiento de enlaces y son necesarios para garantizar el grado correcto de rigidez de la molécula y para reproducir los principales cambios conformacionales

debido a las rotaciones alrededor de enlaces. Por lo tanto, desempeñan un papel crucial en la determinación de la estructura local de una macromolécula o la estabilidad relativa de diferentes conformaciones moleculares. La energía de torsión generalmente se representa mediante una función coseno como la utilizada en la ecuación (4.17), donde ϕ es el ángulo de torsión, δ es la fase, n define el número de mínimos o máximos entre 0 y 2π , y V_n determina la altura de la barrera potencial. La combinación de dos o más términos con diferentes n permite construir un potencial diédrico con mínimos de diferentes profundidades.

Por último, se requiere un término adicional para mantener la planeidad de ciertos grupos específicos, como los carbonos sp^2 hibridados en grupos carbonilo o en anillos aromáticos. Esto se debe a que los términos de torsión normales mencionados anteriormente no son adecuados para mantener la planitud. Por lo tanto, este componente adicional describe la contribución positiva a la energía de esos movimientos fuera del plano. Expresiones típicas para la torsión impropia son:

$$U_{imp} = \sum_{impropers} \frac{k_{imp}}{2} [1 + \cos(2\omega - \pi)], \quad \text{ó} \quad (4.20)$$

$$U_{imp} = \sum_{impropers} \frac{k_{imp}}{2} (\omega - \omega_0)^2 \quad (4.21)$$

Donde ω es el ángulo impropio que corresponde a la desviación de la planaridad.

Las interacciones de Van der Waals entre dos átomos surgen del equilibrio entre las fuerzas de repulsión y atracción. La repulsión se debe a la superposición de las nubes de electrones de ambos átomos, mientras que las interacciones entre los dipolos inducidos dan como resultado un componente atractivo que varía como r^{-6} . El modelo de Lennard-Jones 12-6 (LJ) se utiliza muy a menudo para representar estas interacciones, pero no es raro encontrar algunos términos "más suaves" para describir la parte repulsiva.

Las fuerzas de Van der Waals actúan entre cualquier par de átomos pertenecientes a diferentes moléculas, pero también intervienen entre átomos pertenecientes a la misma molécula que están suficientemente separados. Es posible definir un conjunto de parámetros (por ejemplo, σ_{ij} y ϵ_{ij}) para cada par diferente de átomos, pero por conveniencia, la mayoría de los campos de fuerza proporcionan parámetros atómicos individuales (es decir, σ_i y ϵ_i), junto con algunas reglas para combinarlos. Por ejemplo, para el potencial de Lennard-Jones (LJ), la profundidad correspondiente del pozo de energía para la interacción entre dos átomos i y j se obtiene mediante la media geométrica, $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$, mientras que el valor en que el potencial se vuelve cero se puede obtener mediante la media geométrica, $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$, o la media aritmética, $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$, dependiendo del campo de fuerza elegido.

El último término en la ecuación (4.17) describe las interacciones electrostáticas. Aunque la densidad electrónica molecular se puede obtener con alta precisión mediante cálculos cuántico-mecánicos de alto nivel, reducir esta densidad a una descripción manejable para ser utilizada en una simulación de Dinámica Molecular (MD) no es trivial. La elección habitual es asignar una carga parcial a cada núcleo atómico y utilizar la ley de Coulomb para calcular su contribución a la energía total.

4.1.5 Campos de fuerzas más utilizados

Los primeros campos de fuerza surgieron en la década de 1960 con el desarrollo del método de mecánica molecular (MM), y su objetivo principal era predecir las estructuras moleculares, los espectros vibratorios y las entalpías de las moléculas aisladas. Estaban principalmente orientados a tratar moléculas orgánicas pequeñas, pero algunos de ellos han perdurado y siguen siendo desarrollados y utilizados hoy en día. Un ejemplo destacado son los potenciales MM desarrollados

por el grupo de Allinger: MM2 [14], MM3 [15] y MM4 [16]. Inicialmente, el primer campo de fuerza se creó para estudiar hidrocarburos, pero luego se ampliaron para poder tratar con muchos tipos diferentes de moléculas orgánicas o funcionalizadas (alcoholes, éteres, sulfuros, amidas, entre otros).

Desde entonces, el ámbito de la investigación se ha trasladado para tratar sistemas mucho más complejos, lo que ha llevado al desarrollo de campos de fuerza más ampliamente aplicables. Buenos ejemplos son los campos de fuerza Dreiding [17] y Universal (UFF) [18], que contienen parámetros para todos los átomos en la tabla periódica. Otros campos de fuerza muy populares son CHARMM, AMBER, GROMOS, OPLS y COMPASS [19],[20],[21],[22],[23]. Todos ellos son bastante generales, pero los tres primeros suelen emplearse en simulaciones de biomoléculas, mientras que OPLS [22] y COMPASS [23], fueron desarrollados originalmente para simular materia condensada. También hay que tener en cuenta que muchos de estos campos de fuerza están en constante evolución y existen diferentes versiones disponibles (por ejemplo, CHARMM19, CHARMM22, CHARMM27; GROMOS96, GROMOS45A3, GROMOS53A5, GROMOS53A6; AMBER91, AMBER94, AMBER96, AMBER99, AMBER02, etc.).

4.2 LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) es una herramienta versátil y ampliamente utilizada para la simulación de materiales basados en partículas a diferentes escalas: atómica, mesoscópica y continua. Desde su liberación como código abierto en 2004, LAMMPS se ha consolidado como uno de los programas más potentes en dinámica molecular (DM) gracias a su capacidad de adaptación, escalabilidad y estructura modular.

LAMMPS permite modelar una amplia variedad de sistemas físicos y químicos mediante ecuaciones clásicas de movimiento de Newton, integradas numéricamente con el algoritmo de Störmer-Verlet, garantizando estabilidad y



precisión en el cálculo de trayectorias atómicas. Su arquitectura paralela, basada en descomposición espacial y listas de vecinos distribuidas, permite un excelente rendimiento tanto en computadoras personales como en supercomputadoras con miles de núcleos o unidades GPU. Además, el simulador incluye algoritmos de balanceo de carga, métodos eficientes para interacciones de corto y largo alcance electrostático (como PPPM y Ewald), y herramientas para simulaciones multi-escala y multipropósito.

El código está escrito principalmente en C++, con soporte para Python, y su diseño modular facilita la incorporación de nuevos potenciales interatómicos, modelos físicos o rutinas de análisis. Esto ha permitido el desarrollo de más de 75 paquetes especializados que cubren desde modelos clásicos hasta métodos avanzados como potenciales basados en aprendizaje automático, dinámica de espines magnéticos, y acoplamientos con campos continuos o cuánticos.

4.3 Método MONTECARLO

Este método es estocástico, lo que significa que se basa en pasos aleatorios. Uno de los métodos Montecarlo más comunes es el muestreo de Metrópolis, que implica un recorrido aleatorio según valores de importancia predeterminados, como el criterio del factor de Boltzmann, para lograr un muestreo más rápido y eficiente.

Una de las condiciones fundamentales de este método es la hipótesis ergódica, que asume que el promedio de todas las coordenadas iniciales en el espacio fase (que representa todos los estados posibles de un sistema) es igual al promedio de las coordenadas en el espacio fase en un momento posterior. Esto implica que cualquier punto alcanzable en el espacio de configuración puede ser alcanzado en un número finito de pasos Montecarlo desde otro punto. En resumen, el método se basa en tomar el promedio de estas condiciones para todo el conjunto de datos [7].



4.4 Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)

Basándose en la definición de la IUPAC, las estructuras metal-orgánicas (MOFs) son compuestos de coordinación que se extienden a través de entidades de coordinación repetidas en 2 o 3 dimensiones, conteniendo huecos o poros potenciales para la adsorción de algún gas [25].

El campo de la adsorción ha evolucionado enormemente desde la popularización de las estructuras metal-orgánicas (MOFs) en la década de 1990. Estos materiales ofrecen una sintonización química y modularidad que, en cierta medida, carecen los "adsorbentes comunes" como las zeolitas y los carbones activados. Los MOFs han ampliado los límites de la porosidad, abriendo nuevas vías para el almacenamiento de gases. Su naturaleza cristalina permite la modelización predictiva de sus propiedades adsorbativas [26].

4.4.1 MOF ZIF-8

Las estructuras zeolíticas de imidazolato (ZIFs) constituyen una familia relativamente nueva de materiales adecuados para procesos de separación. Entre ellos, el ZIF-8 es uno de los más investigados debido a su excelente estabilidad térmica y química. Las mediciones experimentales de adsorción y difusión de especies con diámetro cinético mayor que el tamaño de la abertura del ZIF-8 (estimado en 3.4 Å) indican un comportamiento elástico de la estructura, ya que los poros adsorben compuestos desde metano e hidrógeno hasta propano y benceno [27].

A continuación, se presenta la molécula ZIF-8:



Figura 4.1 “Estructura básica de $Zn(2\text{-mlm})_4$ ZIF-8” [27].

4.5 Líquidos iónicos en almacenamiento de gases

Los líquidos iónicos son sales que presentan puntos de fusión relativamente bajos, generalmente inferiores a 100 °C. Están constituidos por un catión y un anión, y se distinguen por su alta estabilidad térmica y química, lo que permite su aplicación en procesos que alcanzan temperaturas de hasta 300 °C. Sin embargo, valores superiores a este límite suelen inducir su descomposición.

Estos compuestos se consideran disolventes avanzados, cuyas propiedades fisicoquímicas superan a las propiedades de los disolventes orgánicos convencionales, como alcoholes, éteres o cetonas. Su naturaleza iónica y su versátil composición les confieren la capacidad de disolver una amplia gama de sustancias, incluyendo compuestos polares, no polares, orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos. Entre sus principales ventajas destacan su permanencia en estado líquido a temperaturas superiores al ambiente, así como su inercia química frente a reactivos, productos o catalizadores presentes en un proceso químico.

La mayoría de los líquidos iónicos están conformados por un catión de origen orgánico y un anión que puede ser tanto orgánico como inorgánico. Propiedades como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen fundamentalmente de la naturaleza del anión, mientras que otras características, como la viscosidad, la

tensión superficial y la densidad, se encuentran principalmente influenciadas por la longitud de la cadena alquilo, la forma y la simetría del catión.

Existe una amplia variedad de líquidos iónicos como resultado de las múltiples combinaciones posibles entre cationes y aniones. Esta versatilidad estructural les confiere una gran diversidad de propiedades físicas, lo que los hace adecuados para distintas aplicaciones. Estos compuestos son considerados disolventes verdes de diseño, ya que sus propiedades pueden ajustarse o modificarse mediante la selección del catión y/o del anión apropiado.

Una de las propiedades más destacadas de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a temperaturas moderadas, característica que los clasifica como disolventes no volátiles. Esta particularidad contribuye a reducir la contaminación atmosférica y les otorga un comportamiento no inflamable, lo cual refuerza su atractivo desde una perspectiva ambiental y de seguridad en los procesos químicos.

Los líquidos iónicos también han sido ampliamente investigados en el campo de las separaciones de gases, ya sea como medios de almacenamiento inerte para el transporte de gases, como el dióxido de carbono, o como agentes de tratamiento y purificación en procesos relacionados con el gas natural [34].

A pesar de las ventajas asociadas al uso de líquidos iónicos, es necesario considerar también las limitaciones que presentan. En primer lugar, su costo suele ser significativamente mayor en comparación con el de los solventes convencionales. Además, debido a su elevada densidad y viscosidad, la eficiencia de captura de dióxido de carbono puede ser inferior a la alcanzada mediante ciertos materiales porosos. Entre los sólidos porosos con capacidad reconocida para la adsorción de CO_2 se incluyen los carbones activados, las zeolitas, las estructuras metal-orgánicas (MOFs) y las estructuras orgánico-covalentes (COFs), los cuales poseen estructuras altamente porosas a escala nanométrica que ocupan una fracción considerable de su volumen total. Esta característica les confiere áreas

superficiales elevadas y explica su desempeño como reservorios moleculares o como filtros selectivos.

En años recientes, se ha planteado la estrategia de impregnar estos materiales porosos con líquidos iónicos con el propósito de potenciar sus propiedades de adsorción y separación de gases, combinando así las ventajas estructurales del sólido con el carácter ajustable de los líquidos iónicos [35].

Los ILs evaluados se componen del anión $[\text{BF}_4]^-$ (tetrafluoroborato) y los cationes $[\text{EMIM}]^+$ (1-etil-3-metilimidazolio) y $[\text{BMIM}]^+$ (1-butil-3-metilimidazolio).

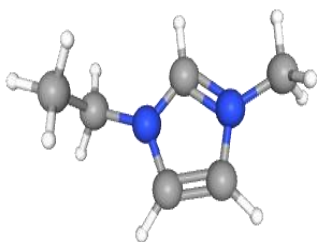


Figura 4.2. Estructura molecular del catión 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIM). Imagen obtenida de *PubChem* [36].

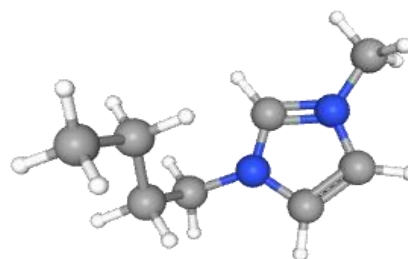


Figura 4.3. Estructura molecular del catión 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM). Imagen obtenida de *PubChem* [37].

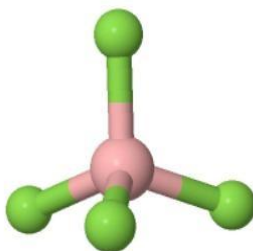


Figura 4.4. Representación tridimensional del anión *tetrafluoroborato* (BF_4^-). Imagen obtenida de *ChemTube3D* [38].

4.6 Adsorción

La adsorción es una operación de transferencia de masa ampliamente utilizada en la práctica para eliminar sustancias de fluidos (ya sean gases o líquidos). En términos generales, se puede definir como el proceso mediante el cual las especies químicas de un fluido se concentran en la superficie de un líquido o sólido [28].

4.6.1 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica o una ecuación que describe la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida en una superficie sólida (o adsorbente) y la concentración de esa sustancia en la fase gaseosa o líquida (o adsorbato) a una temperatura constante. En otras palabras, muestra cómo la cantidad de sustancia adsorbida varía con la concentración en equilibrio a una temperatura determinada. Estas isotermas son fundamentales para comprender y caracterizar procesos de adsorción en una amplia gama de aplicaciones, como la purificación de gases, la separación de componentes en soluciones líquidas y la eliminación de contaminantes del agua. Las isotermas de adsorción se utilizan para predecir la eficacia de un adsorbente y optimizar los procesos de adsorción en ingeniería de procesos y diseño de sistemas.

En la Tabla 4.1 se presentan algunos modelos de adsorción en equilibrio [45-47]:

Tabla 4.1. Principales modelos de adsorción

Modelo de equilibrio	Descripción	Ecuación
Modelo Langmuir	Este modelo supone una adsorción mono molecular en la que las moléculas de adsorbato se adhieren a sitios de adsorción específicos en la superficie del adsorbente. Se asume que un solo sitio está disponible por molécula de adsorbato y que la adsorción y desorción son procesos reversibles.	$n = \frac{n_m * b * p}{1 + b * p}$

Modelo de Freundlich	Este modelo describe una adsorción heterogénea en la que la cantidad adsorbida no es proporcional a la concentración del adsorbato en la solución, sino a una función de potencia de esta concentración.	$n = K * p^{1/m}$
Modelo FL	El modelo Freundlich-Langmuir (FL) es una ecuación empírica utilizada para describir isothermas de adsorción en superficies heterogéneas, combinando la saturación a altas presiones del modelo de Langmuir con una distribución de energías de adsorción tipo Freundlich.	$n = \frac{abp^c}{1 + bp^c}$
Modelo Dual-Site Langmuir (DSL)	Este modelo asume dos tipos de sitios de adsorción de manera independiente, cada uno teniendo un comportamiento tipo Langmuir.	$n = \frac{n_{m1}b_1p}{1 + b_1p} + \frac{n_{m2}b_2p}{1 + b_2p}$
Modelo Dual-Site Freundlich-Langmuir (DSFL)	El modelo DSFL extiende el modelo Freundlich-Langmuir considerando dos tipos de sitios de adsorción con distinta heterogeneidad energética.	$n = \frac{a_1b_1p^{c1}}{1 + b_1p^{c1}} + \frac{a_2b_2p^{c2}}{1 + b_2p^{c2}}$

Los parámetros que se presentan en las ecuaciones de la Tabla 4.1 se definen como: (n) siendo la cantidad adsorbida y (p) la presión de equilibrio. El parámetro (n_m) representa la capacidad máxima de adsorción y (b) la afinidad adsorbato-adsorbente. En el modelo de Freundlich, (K) se asocia con la capacidad de adsorción y (m) describe la heterogeneidad energética de la superficie. En el modelo Freundlich-Langmuir, (a) corresponde a la capacidad máxima y (c) caracteriza la heterogeneidad. Para los modelos de dos sitios, (n_{m1}), (n_{m2}), (a_1) y (a_2) representan las capacidades máximas de cada sitio, mientras que (b_1) y (b_2) sus afinidades, y (c_1) y (c_2) la heterogeneidad energética asociada a cada sitio.

4.7 Antecedentes

Mediante simulaciones en el ensamble Gran Canónico mediante métodos Montecarlo, se simuló la adsorción y difusión de gases CH_4 , H_2 , CO_2 , y N_2 en la superficie del absorbente ZIF-8 [29]. Con la finalidad de conocer la cantidad de adsorbato retenido, fueron construidas isothermas de adsorción de cada componente a diferentes temperaturas, obteniendo buena similitud con datos experimentales que fueron ajustados principalmente a los modelos de Langmuir y Freundlich. Además, se validó un nuevo campo de fuerzas flexible para el ZIF-8 basado en los campos AMBER, UFF, y DDEC, que describen las constantes intermoleculares del sistema de interés para un amplio rango de temperaturas. Se construyeron perfiles de densidad de probabilidad de adsorción, donde se descubrió que los sitios preferenciales en la adsorción de adsorbatos presentan máximas interacciones de Van der Waals. Este estudio menciona el potencial del adsorbente ZIF-8 como material capaz de adsorber gases en áreas como almacenamiento y separación de componentes.

Mediante Dinámica Molecular, se examinó el proceso de contacto de los fármacos doxorubicina (DOX) y epigallocatequina galato (EGCG) en la superficie del adsorbente ZIF-8 [30]. Los datos de las simulaciones indican que la capacidad de adsorción de DOX y EGCG depende de las combinaciones y la cantidad en que ambas moléculas son insertadas en la caja de simulación, mostrando tanto interacciones de Lennard-Jones como de Van Der Waals entre moléculas. La investigación se enfocó en describir las interacciones de las moléculas de los fármacos y las moléculas de la superficie del adsorbente a través de perfiles de energía libre en cada combinación de fármacos. El uso del adsorbente ZIF-8 evidencia su potencial para encapsular, retener y dirigir componentes.

Utilizando simulación por Dinámica Molecular, se estudió la adsorción de propano y propileno en el adsorbente ZIF-8 [31]. El campo de fuerzas TraPPE fue tomado



como base en la construcción de un nuevo campo de fuerzas enfocado en predecir de mejor manera las propiedades de difusión y la estructura del adsorbente ZIF-8. El estudio se centra en la importancia de la selección de gases para lograr una separación impulsada por diferencias en tasas de difusión y demuestra la versatilidad del MOF ZIF-8 en aplicaciones de separación gaseosa.

La estructura del adsorbente ZIF-8 fue modificada mediante la sustitución de diferentes metales (Cd, Co, Be) en su superficie [27], lo que permitió estudiar algunos efectos y cambios de comportamiento, como la flexibilidad y los tamaños de poro de la superficie, factores claves que influyen en la eficacia de adsorción de diversos gases. El campo de fuerzas utilizado se basa en modificaciones diseñadas específicamente para cada tipo de metal introducido en el ZIF-8. Aunque existen diversos estudios que mencionan la selectividad en la retención de adsorbatos, en este caso se explora la modificación directa del adsorbente como un método para ajustar la selectividad de los componentes.

Mediante Dinámica Molecular, se examina la estabilidad química de dos MOF's (ZIF-8 y ZIF-11) al ser sumergidos en diferentes solventes (benceno, metanol y agua) bajo condiciones extremas, lo que se ve reflejado en parámetros operativos típicos de los procesos industriales [32]. La estabilidad de estos adsorbentes muestra el potencial de los ZIF's para su uso en aplicaciones industriales.

Mediante análisis de Dinámica Molecular, fue estudiada la interacción y adsorción de moléculas de CO₂, N₂ y NO en la superficie del adsorbente ZIF-8 y en el grupo NO del TEMPO, definido como un tipo de radical libre orgánico presente dentro de la estructura del adsorbente [33]. Los resultados sugieren que el CO₂ interactúa con el grupo NO, inhabilitando sus interacciones con la superficie del adsorbente.

Los enfoques tomados en estos estudios pueden variar entre uno y otro, sin embargo, todos se basan en explorar las propiedades y naturaleza única del MOF ZIF-8, el cual muestra una gran versatilidad para retener una amplia gama de moléculas, desde gases como CO₂, CH₄, N₂ e H₂ hasta compuestos orgánicos



complejos en soluciones, así como una gran selectividad de compuestos debido a que su estructura permite diferenciar entre moléculas según su tamaño o forma mediante ajustes en la flexibilidad y tamaño de poros, donde la capacidad de incorporación de metales o la modificación de grupos funcionales puede ajustar aún más esta selectividad. Estas propiedades convierten al ZIF-8 en un excelente candidato para futuras investigaciones y desarrollos en campos de la ingeniería de procesos y la ciencia de materiales.



5. METODOLOGÍA

5.1 Selección del sistema de estudio

En el presente trabajo se eligió un sistema compuesto por el material poroso ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) y el gas hidrógeno (H_2), considerando su relevancia en aplicaciones de almacenamiento y captura de gases dentro del campo de la energía limpia.

El ZIF-8 pertenece a la familia de los Metal-Organic Frameworks (MOFs), estructuras cristalinas híbridas formadas por iones metálicos y ligandos orgánicos que generan una red tridimensional con alta porosidad y área superficial específica. Estas características le otorgan una notable capacidad de adsorción, estabilidad térmica y selectividad hacia moléculas pequeñas como el hidrógeno.

Por otra parte, el hidrógeno se considera un vector energético sostenible debido a su elevada densidad energética por unidad de masa y a que su combustión produce únicamente agua. Sin embargo, su almacenamiento seguro y eficiente continúa siendo un reto tecnológico, lo que motiva el estudio de materiales avanzados como los MOFs para su confinamiento físico.

Adicionalmente, se incorporó el estudio de líquidos iónicos (LIs), en este caso, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborato ($[EMIM][BF_4]$) y 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborato ($[BMIM][BF_4]$) con el propósito de analizar su influencia sobre el comportamiento de adsorción del hidrógeno dentro de la red porosa. Los líquidos iónicos presentan propiedades notables como baja volatilidad, alta estabilidad térmica y estructura ajustable mediante la combinación de cationes y aniones, lo que los convierte en candidatos atractivos para sistemas híbridos MOF-LI.

La combinación de estos componentes permite estudiar, mediante simulaciones de dinámica molecular, la interacción y afinidad entre el hidrógeno, el ZIF-8 y el líquido

iónico, proporcionando información a nivel atómico sobre la capacidad de almacenamiento.

5.1.1 MOF: estructura y parámetros del ZIF-8

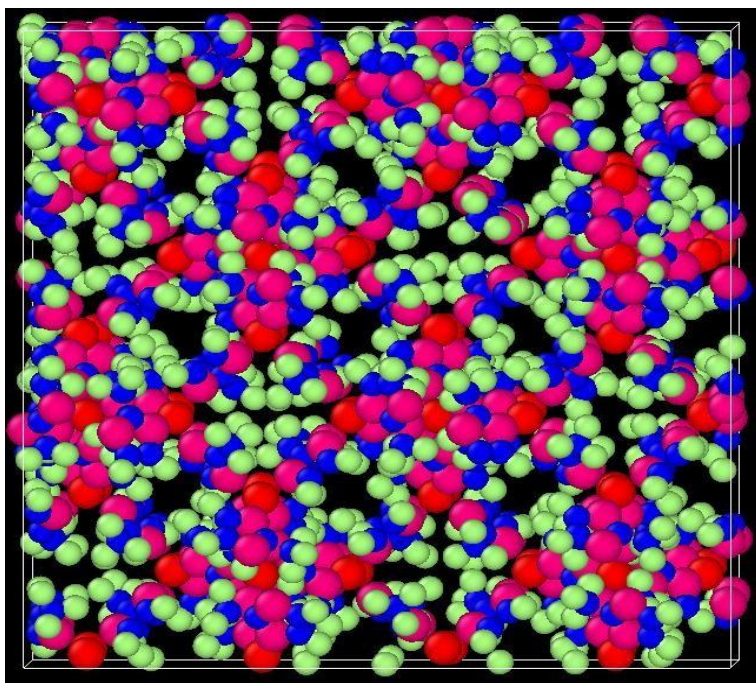


Figura 5.1. K.E. Lara-Pedroza, *visualización de la estructura ZIF-8 celda unitaria 2x2x2 (2208 átomos) obtenida mediante dinámica molecular, LAMMPS, elaboración propia, 2024.*

La Figura 5.1 muestra una representación tridimensional de 8 celdas unitarias de ZIF-8, donde las esferas de color azul son los carbonos, las de color verde son los hidrógenos, las rosas son los nitrógenos y las rojas son el zinc presente en el MOF.

Para poder estudiar la adsorción y movilidad de pequeñas moléculas dentro de materiales porosos, es de suma importancia emplear un modelo que pueda representar adecuadamente al sistema. La literatura señala que las simulaciones basadas en un sistema rígido pueden conducir a estimaciones erróneas de difusividad, permeabilidad y accesibilidad de poros, es por eso que la selección de

los parámetros para el ZIF-8, se tomaron del campo de fuerza desarrollado por Zheng y col. (Apéndice A). Debido a que permite simular de manera realista la flexibilidad estructural del ZIF-8, este modelo se distingue porque reproduce con alta exactitud propiedades estructurales experimentales y describe adecuadamente tanto las interacciones enlazadas como las no enlazadas, integrando cargas parciales obtenidas mediante métodos cuánticos. Esto permite representar de forma más realista el paisaje energético que experimentan moléculas huésped como CO_2 , CH_4 , H_2 o N_2 dentro del material [39].

5.1.2 GAS: estructura y parámetros del Hidrógeno

En el presente trabajo se evaluaron dos enfoques principales para representar al hidrógeno: el modelo con enlace explícito IFF alt12-6 [40], y el modelo sin enlace tipo grano grueso BUCH [41]. El hidrógeno con enlace explícito considera la molécula como dos átomos unidos mediante un potencial armónico que reproduce la longitud de enlace y la frecuencia vibracional característica del H_2 . Por otro lado, el modelo sin enlace de tipo grano grueso representa la molécula como una entidad pseudoatómica, generalmente mediante un potencial Lennard-Jones ajustado, para reproducir propiedades termodinámicas del gas. Lo anterior se hace ignorando explícitamente la vibración intramolecular, tratando la molécula como rígida, reduciendo significativamente el costo computacional. La elección entre ambos modelos dependió de la fidelidad requerida al reproducir datos experimentales de densidad y entalpía de vaporización.

Siguiendo la metodología empleada por Wang y colaboradores [40], para poder validar los campos de fuerzas seleccionados, se realizaron simulaciones en fase líquida y gaseosa, se empleó un sistema constituido por 270 moléculas de hidrógeno, un número ampliamente utilizado en la literatura para estudios termodinámicos. El sistema se confinó dentro de una caja cúbica con condiciones

periódicas, cuya longitud se ajustó para evitar interacciones físicas irreales. Para el proceso de equilibración inicial del sistema se utilizó el ensamble NVT, lo que permitió estabilizar la temperatura y garantizar una distribución de velocidades adecuada para el sistema, posteriormente se utilizó el ensamble NPT con el fin de obtener valores estadísticamente significativos tanto del comportamiento dinámico como de las propiedades termodinámicas del hidrógeno. Las simulaciones se llevaron a cabo a temperaturas cercanas al punto normal de ebullición del hidrógeno ≈ 20.37 K hasta 1000 K, a 1 atm de presión, obteniendo densidades (ρ) en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, así como la entalpía de vaporización en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculada a partir de simulaciones independientes de las fases líquida y gas, mediante la ecuación 5.1:

$$H_{vap} = (E_{gas} - E_{líquido}) + RT \quad (5.1)$$

Para poder calcular la entalpía de vaporización, el sistema se simuló en fase líquida mediante simulaciones NPT y NVT para lograr el equilibrio y un tamaño de caja de $23.8 \text{ \AA}$, mientras que para la fase gaseosa se utilizó una caja aproximadamente 100 veces más grande que la del líquido.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestra una representación del sistema gaseoso del hidrógeno, siendo la Figura 5.2 una representación de H_2 tipo grano grueso y la Figura 5.3, H_2 con enlace.

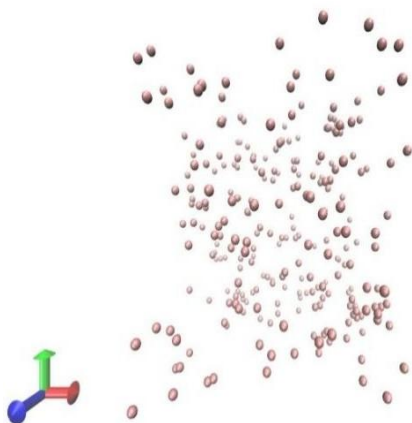


Figura 5.2. K.E. Lara-Pedroza, visualización de Hidrógeno modelo BUCH obtenida mediante dinámica molecular, LAMMPS, elaboración propia, 2024.

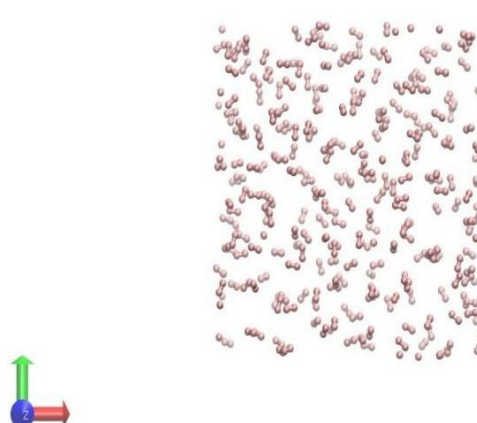


Figura 5.3. K.E. Lara-Pedroza, visualización de Hidrógeno modelo IFFalt12-6 obtenida mediante dinámica molecular, GROMACS, elaboración propia, 2024.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores promedio de densidad de hidrógeno, junto con su desviación estándar, obtenidos a partir de tres réplicas independientes de simulación para cada modelo de interacción y temperatura. Estos resultados permiten evaluar la estabilidad estadística de las simulaciones y comparar de manera global el desempeño de los modelos BUCH y Alt12-6.

Por su parte, la Tabla 5.2 muestra de forma detallada los valores individuales correspondientes a cada réplica, lo que facilita el análisis de la variabilidad entre corridas independientes y respalda la confiabilidad de los promedios reportados.

Tabla 5.1. Densidad del hidrógeno (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) simulada a 1 atm mediante los modelos BUCH e IFF alt12-6, comparada con datos experimentales [42].

Modelo	T (K)	Media	Desv. Est.	ρ exp	Error relativo (%)
BUCH	20.37	0.070525	9.55E-05	0.0709	0.53%
	250	0.098105	2.82E-06	0.096	2.14%
	500	0.048981	2.90E-06	0.048	2.00%
	750	0.032458	6.28E-06	0.032	1.41%
	1000	0.023735	2.08E-07	0.024	1.11%
IFF alt12-6	20.37	0.069503	0.00033	0.0709	2.00%
	250	0.079724	3.57E-05	0.096	20.71%
	500	0.154323	2.83E-04	0.048	68.83%
	750	—	—	0.032	—
	1000	—	—	0.024	—

Tabla 5.2 Reproducibilidad de la densidad de H_2 en $kg \cdot m^{-3}$: resultados de tres réplicas para los modelos BUCH y Alt12-6 a diferentes temperaturas.

Modelo	T (K)	Rep 1	Rep 2	Rep 3
BUCH	20.37	0.070626	0.070513	0.070437
	250	0.098104	0.098108	0.098104
	500	0.048988	0.048978	0.048976
	750	0.032451	0.032458	0.032464
	1000	0.023734	0.023736	0.023736
IFF alt12-6	20.37	0.069176	0.069491	0.069843
	250	0.079734	0.079726	0.079711
	500	0.154026	0.154354	0.154589
	750	No converge	No converge	No converge
	1000	No converge	No converge	No converge

Como parte del proceso de validación del campo de fuerza, se calculó la entalpía de vaporización del hidrógeno utilizando los modelos de interacción BUCH y Alt12-6. La Tabla 5.3 presenta los valores obtenidos, los cuales permiten evaluar la capacidad de cada modelo para reproducir propiedades termodinámicas fundamentales y, en consecuencia, sustentar la selección del potencial más adecuado para las simulaciones posteriores.

Tabla 5.3. Entalpía de vaporización del hidrógeno (ΔH_{vap} , $kcal \cdot mol^{-1}$) obtenida mediante los modelos BUCH e IFF alt12-6, comparada con el valor experimental.

Modelo	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Media	Desv. Est.	Error relativo (%)
BUCH	53.8548	53.2625	53.8768	53.6647	0.3485	8.67%
IFF alt12-6	54.4263	54.9862	53.8974	54.4366	0.5445	7.13%
Experimental	—	—	—	58.32	—	—

Los resultados obtenidos en la validación de los campos de fuerza evaluados muestran que, aunque el modelo IFF alt12-6 presenta una entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) más cercana al valor experimental de referencia, el modelo BUCH ofrece un desempeño global superior para los objetivos específicos de este trabajo, particularmente en lo referente a la reproducción del comportamiento termodinámico y estructural del hidrógeno en fase gas. El modelo BUCH reproduce la densidad del hidrógeno con errores pequeños y consistentes, mostrando una respuesta coherente en todo el rango de temperaturas evaluado. Esta propiedad es particularmente importante, ya que la densidad es un parámetro fundamental para la representación del llenado de poros, el cálculo de isótermas y la estimación de afinidades de adsorción en materiales porosos como ZIF-8, es por eso que se concluye que este campo de fuerza ofrece un equilibrio entre precisión y eficiencia y por ello fue seleccionado como el modelo principal para representar al hidrógeno en las simulaciones realizadas en este trabajo.

5.1.2 Líquido iónico: selección y parametrización

En este trabajo se seleccionaron los líquidos iónicos 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (EMIM- BF_4) y 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BMIM- BF_4) debido a su amplia utilización en estudios de almacenamiento y transporte de gases, así como por su estabilidad térmica y química, propiedades que los convierten en sistemas adecuados para evaluar procesos de adsorción en materiales porosos. Estos líquidos iónicos basados en imidazolio presentan estructuras bien caracterizadas y parámetros disponibles en la literatura, lo que facilita su implementación en simulaciones de dinámica molecular.

Con el objetivo de seleccionar un campo de fuerza adecuado, se realizaron simulaciones preliminares de densidad en fase líquida, empleando los parámetros revisados y reparametrizados propuestos por Acevedo y col. [43]. Los resultados

obtenidos para ambos líquidos iónicos mostraron una excelente concordancia con los valores experimentales, lo que evidencia que el conjunto de parámetros ajustado para OPLS [22], reproduce de manera confiable las interacciones catión-anión características de estos sistemas.

La Tabla 5.4 presenta las densidades obtenidas mediante simulación para los líquidos iónicos EMIM-BF₄ y BMIM-BF₄, calculadas a partir de tres simulaciones independientes y comparadas con valores experimentales reportados en la literatura. Asimismo, se incluye la densidad promedio y el error relativo, con el fin de evaluar la capacidad del modelo empleado para reproducir adecuadamente las propiedades volumétricas de estos sistemas.

Tabla 5.4. Densidad simulada de los líquidos iónicos EMIM-BF₄ y BMIM-BF₄ y comparación con valores experimentales [49], incluyendo el error relativo.

Sistema	ρ_1 (g·cm ⁻³)	ρ_2 (g·cm ⁻³)	ρ_3 (g·cm ⁻³)	ρ media (g·cm ⁻³)	ρ_{exp} [49] (g·cm ⁻³)	Error relativo (%)
EMIM-BF ₄	1.26087	1.27787	1.27415	1.27096	1.278	0.55
BMIM-BF ₄	1.20962	1.20394	1.19859	1.20405	1.209	0.41

5.2 Simulaciones realizadas

En este trabajo se llevaron a cabo diversas simulaciones computacionales con el objetivo de analizar el comportamiento del hidrógeno en interacción con el material poroso ZIF-8, así como evaluar el efecto de la presencia de líquidos iónicos en los procesos de adsorción. Para ello se implementaron metodologías complementarias que abarcan tanto dinámica molecular clásica [7,9], como simulaciones de adsorción mediante el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico (GCMC) [11].

5.2.1 Metodología de simulación en LAMMPS para la obtención de isothermas de adsorción ZIF-8/H₂ a 77K y 298K

Para la simulación de las isothermas de adsorción de hidrógeno en ZIF-8 se empleó el paquete LAMMPS, utilizando una supercelda 2×2×2 del material compuesta por 2208 átomos de ZIF-8 bajo condiciones periódicas en las tres direcciones. El campo de fuerza se definió en unidades real con estilo atómico full, incorporando potenciales armónicos para enlaces, ángulos e impropios, torsiones tipo CHARMM y un potencial Lennard-Jones con un radio de corte de 15 Å. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se trataron mediante el método de Ewald con una precisión de 1×10^{-4} . El paso de integración se realizó a 0.25 fs con el fin de mejorar la estabilidad numérica y evitar desplazamientos no físicos en las etapas iniciales.

El hidrógeno molecular se describió mediante el modelo BUCH e inicialmente se generó un pequeño reservorio de moléculas en posiciones aleatorias dentro de la celda. Asimismo, se definió una región cúbica en el centro del dominio para controlar las inserciones y eliminaciones realizadas durante el proceso GCMC. Antes de iniciar la adsorción, se llevó a cabo un protocolo de relajación que incluyó una fase dinámica mediante el integrador nve/limit, el cual restringió los desplazamientos atómicos a 0.1 Å por paso restringiendo el desplazamiento máximo de los átomos y evitando inestabilidades numéricas asociadas a fuerzas excesivas o solapamientos iniciales, seguida de una minimización energética para eliminar tensiones residuales en la estructura cristalina del ZIF-8.

El sistema se equilibró posteriormente mediante simulaciones en los ensambles NVT y NPT. El primer ensamble permitió estabilizar la temperatura objetivo mediante un termostato de amortiguamiento de 100 fs, mientras que el segundo ajustó el volumen del sistema para alcanzar la presión correspondiente al punto de la isoterma. Este proceso garantizó un estado inicial coherente previo a la etapa de adsorción.

Una vez equilibrado el sistema, se activó el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico (GCMC) para simular la adsorción de hidrógeno. Se emplearon 100 intentos de inserción y eliminación de moléculas por ciclo, con un ciclo GCMC cada 50 pasos de dinámica molecular y un desplazamiento máximo de inserción de 0.2 Å para evitar movimientos aleatorios excesivos. El factor de corrección $t_{\text{fac}} = 5/3$ se utilizó para ajustar los grados de libertad de la molécula de H_2 durante las inserciones. Para evitar interferencias entre la dinámica del sólido y la del gas, se aplicaron termóstatos independientes para el ZIF-8 y para el hidrógeno.

La obtención de la isoterma se realizó de manera secuencial, comenzando por la presión más alta (80 bar). La configuración final de esta simulación se empleó como estado inicial para la siguiente presión descendente (70 bar), repitiéndose el procedimiento hasta llegar a 1 bar. Esta estrategia permitió asegurar la convergencia eficiente del sistema, dado que las configuraciones altamente ocupadas actúan como puntos de partida físicamente estables para presiones menores. Cada punto de presión se simuló durante 30 ps, registrándose continuamente el número de moléculas adsorbidas, energía total, temperatura, presión, volumen de celda y estadísticas de inserción GCMC. Al finalizar cada etapa, se generaron archivos de inserción de moléculas de hidrógeno para su análisis cuantitativo posterior.

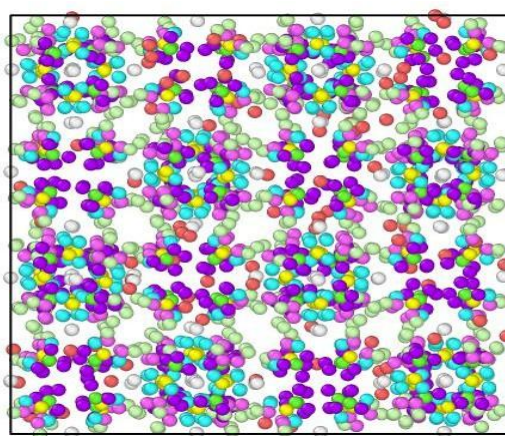


Figura 5.4. Inserción de H_2 (●) en ZIF-8.

5.2.2 Metodología de simulación en LAMMPS para la inserción de líquidos iónicos en estructura ZIF-8

Para estudiar la interacción del líquido iónico dentro de la estructura porosa del ZIF-8, se realizaron simulaciones de dinámica molecular y adsorción mediante LAMMPS utilizando una supercelda $2 \times 2 \times 2$ del material. El líquido iónico empleado (BMIM-BF_4 o EMIM-BF_4) fue parametrizado utilizando un campo de fuerza híbrido, debido a que su descripción requiere combinar diferentes estilos de interacción, tanto para enlaces internos como para términos no enlazados. En particular, se utilizó una combinación de potenciales LJ/CUT/COUL/LONG y LJ/CHARMM/COUL/CHARMM mediante `pair_style hybrid/overlay`, lo cual permitió representar adecuadamente tanto las interacciones de van der Waals como las interacciones electrostáticas del catión imidazolio y del anión tetrafluoroborato dentro de la red del ZIF-8.

Dado que un campo de fuerza híbrido no define de manera automática los parámetros cruzados entre especies químicamente distintas, fue necesario calcular manualmente los coeficientes de interacción ZIF-IL e IL-IL. Estos parámetros no se pudieron definir mediante el paquete LAMMPS, por lo que se calcularon externamente, aplicando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot, donde σ se obtuvo como la media aritmética y ϵ como la media geométrica de los parámetros de Lennard-Jones de cada par atómico. Los valores resultantes se incorporaron al archivo de parámetros del sistema y se incorporaron a los parámetros del sistema.

Una vez definidos los parámetros de interacción, se procedió a la inserción del líquido iónico dentro del ZIF-8. Se cargó la estructura base del ZIF-8 junto con el archivo de parámetros del líquido iónico, y posteriormente se generaron dos moléculas de IL dentro de la celda mediante el comando `create_atoms`, permitiendo su colocación en posiciones aleatorias y libres de solapamientos. Para estabilizar las posiciones iniciales del líquido iónico y evitar choques energéticos entre los

átomos del ZIF y del IL, se realizó una relajación previa mediante el integrador nve/limit, seguida de una minimización energética con tolerancias estrictas (10^{-4} / 10^{-6}). Esta etapa permitió acomodar el líquido iónico dentro de los poros sin deformar la estructura cristalina del ZIF-8.

Luego de la minimización, se aplicó un proceso de equilibración térmica bajo el ensamble NVT a 298 K, utilizando termóstatos independientes para el ZIF-8 y para el líquido iónico con el fin de evitar interferencias en los grados de libertad internos de cada componente. El control térmico independiente también permitió equilibrar de manera adecuada la movilidad del líquido iónico, cuya dinámica es significativamente más lenta que la del hidrógeno, garantizando una distribución física de las moléculas dentro de los poros.

Una vez equilibrado el sistema, se activó el proceso de adsorción mediante el comando fix gcmc, configurado para realizar ciclos de inserción y eliminación cada 50 pasos de dinámica molecular, con 30 intentos por ciclo y un desplazamiento máximo de 1.0 Å. Se definió un factor de corrección tfac de 5/3 para ajustar los grados de libertad durante la inserción de moléculas complejas como el IL. El ensamble GCMC operó bajo condiciones de 1 bar y 298 K, permitiendo explorar configuraciones de equilibrio en las cuales el líquido iónico encuentra posiciones estables dentro de los poros del ZIF-8. Durante esta etapa, se registraron continuamente el número de moléculas insertadas, la energía total, la presión instantánea y las variables de aceptación y rechazo de inserciones.

Al finalizar la simulación, el sistema equilibrado con el IL adsorbido se guardó mediante archivos de salida para utilizarlo en las posteriores simulaciones.

Las Figuras 5.5 y 5.6 presentan la red tridimensional del ZIF-8, representada en color gris, con el propósito de destacar la distribución espacial de los líquidos iónicos (IL) incorporados en la estructura porosa. Los IL se visualizan mediante esferas de colores, donde los átomos de carbono se representan en morado, nitrógeno en rojo,

hidrógeno en amarillo, boro en verde y flúor en rosa, lo que permite identificar claramente la localización y orientación de estas especies dentro de la red del material.

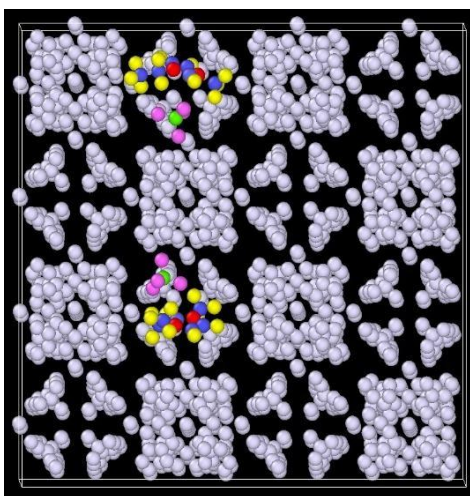


Figura 5.5. Inserción de $[EMIM][BF_4]$ en ZIF-8

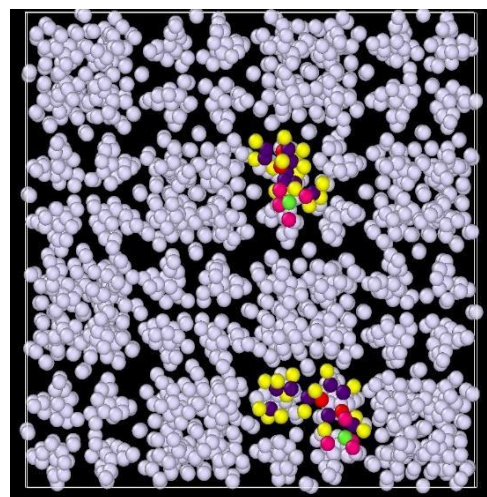


Figura 5.6. Inserción de $[BMIM][BF_4]$ en ZIF-8

5.2.3 Metodología para la simulación de adsorción de H_2 en ZIF-8 funcionalizado con líquido iónico

Una vez obtenido el sistema ZIF-8 con dos moléculas del líquido iónico (IL) previamente insertadas y equilibradas, este archivo final se utilizó como punto de partida para las simulaciones de adsorción de hidrógeno a 298 K. El objetivo fue obtener una isoterma completa en el rango de 1 a 80 bar, empleando incrementos de 10 bar. Todas las simulaciones se realizaron en LAMMPS bajo condiciones periódicas en las tres direcciones y utilizando unidades real con el estilo atómico full.



Debido a la coexistencia del ZIF-8, el líquido iónico y el hidrógeno, fue necesario mantener un campo de fuerza híbrido, combinando términos de Lennard-Jones y electrostáticos mediante LJ/CUT/COUL/LONG y LJ/CHARMM/COUL/CHARMM, junto con un tratamiento electrostático a largo alcance mediante PPPM con una precisión de 10^{-4} . Se utilizaron potenciales armónicos para enlaces, ángulos e impropios, mientras que las torsiones fueron tratadas mediante un estilo híbrido CHARMM-OPLS para garantizar la correcta descripción tanto del anillo imidazolio como de la flexibilidad del anión BF_4^- . Este enfoque permitió mantener la compatibilidad entre los parámetros del líquido iónico y los de la estructura cristalina del ZIF-8. Las interacciones cruzadas se calcularon mediante reglas de Lorentz-Berthelot en una etapa previa de parametrización y se incluyó en un archivo data para llamar por medio de un comando include para poder leer e insertar el contenido de otro archivo de entrada dentro del input principal.

El hidrógeno se introdujo en el sistema como moléculas H_2 modeladas mediante el potencial BUCH. Se generó un pequeño reservorio inicial de moléculas ubicadas aleatoriamente dentro de la celda sin solapamientos, y posteriormente se equilibró el sistema mediante una breve minimización energética para eliminar tensiones iniciales. Posteriormente, se aplicó un ensamble NVT a 298 K con un amortiguamiento de 100 fs para estabilizar térmicamente el sistema que incluye la matriz porosa, el líquido iónico y el hidrógeno. Adicionalmente, se utilizaron termóstatos independientes para cada componente (ZIF-8, IL y H_2) a fin de garantizar que sus grados de libertad internos se mantuvieran correctamente y evitar acoplamientos no deseados.

Una vez completada la etapa de equilibrio, se aplicó un ensamble NPT isotrópico a la presión correspondiente al punto de la isoterma (por ejemplo, 80 bar), con el propósito de permitir ajustes volumétricos coherentes con la presencia del IL en los poros del material. El amortiguamiento del barostato se fijó en 100 fs para asegurar una relajación suave sin inducir oscilaciones artificiales en el volumen.



Posteriormente se activó el proceso de adsorción mediante el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico (GCMC) aplicando el comando fix gcmc. Durante este procedimiento se realizaron ciclos GCMC cada 50 pasos de dinámica molecular, con 30 intentos de inserción o eliminación por ciclo, un desplazamiento máximo permitido de 1.0 Å para evitar movimientos no físicos y un factor de corrección de grados de libertad $t_{\text{fac}} = 5/3$, adecuado para modelos rígidos de moléculas diatómicas. La presión del exterior se especificó dentro del mismo comando GCMC para garantizar coherencia entre el control barostático y el proceso de inserción del gas.

El procedimiento se ejecutó de forma secuencial en presión descendente, comenzando por 80 bar, y la configuración final de cada simulación se utilizó como estado inicial para la presión siguiente (70 bar, luego 60 bar, y así sucesivamente hasta llegar a 1 bar). Este método reduce tiempos de convergencia y genera isothermas físicamente consistentes, pues la ocupación obtenida a presiones más altas sirve como punto de partida para las presiones inferiores.

Durante todas las simulaciones se registraron parámetros relevantes como energía total, temperatura, presión instantánea, número de moléculas de H_2 adsorbidas, y estadísticas de intentos y aceptaciones en GCMC. Finalmente, se generaron archivos correspondientes a cada condición de presión, permitiendo el análisis estructural de la distribución del hidrógeno dentro del ZIF-8 funcionalizado por el líquido iónico.

Las Figuras 5.7 y 5.8 presentan la estructura tridimensional del ZIF-8, representada en color gris, junto con la incorporación de los líquidos iónicos [EMIM][BF₄] y [BMIM][BF₄], visualizados mediante esferas de colores azul y rosa respectivamente. En ambas figuras, el hidrógeno se representa con esferas de mayor tamaño para resaltar su presencia, siendo mostrado en verde para el sistema con [EMIM][BF₄] y en morado para el sistema con [BMIM][BF₄].

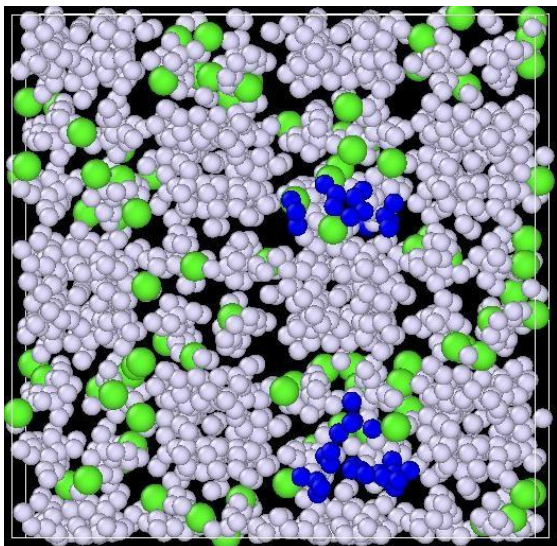


Figura 5.7. Inserción de H_2 en ZIF-8 funcionalizado con [EMIM][BF4].

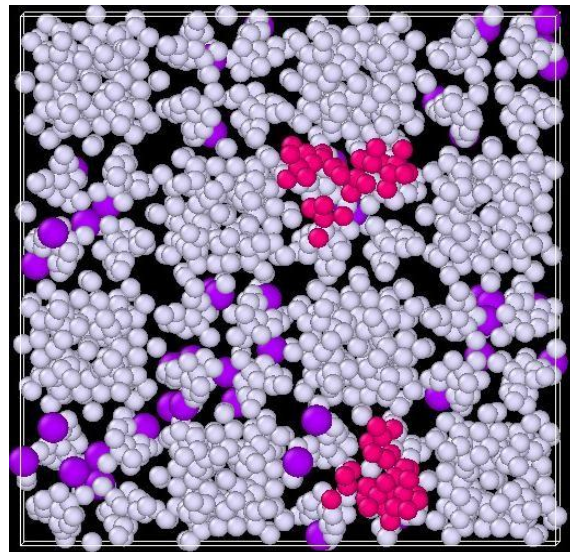


Figura 5.8. Inserción de H_2 en ZIF-8 funcionalizado con [BMIM][BF4].



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las simulaciones de dinámica molecular y del método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico (GCMC), aplicados para estudiar la adsorción de hidrógeno en la estructura porosa del ZIF-8, tanto en su estado puro como en presencia de líquidos iónicos. Los resultados incluyen la construcción de isothermas de adsorción a distintas temperaturas y presiones. Finalmente, se comparan los datos simulados con resultados experimentales reportados en la literatura, permitiendo evaluar el grado de concordancia del modelo empleado y la confiabilidad de las metodologías implementadas.

Con el propósito de garantizar la confiabilidad del modelo molecular empleado en este estudio, se realizó primero la simulación de las isothermas de adsorción de hidrógeno en el ZIF-8 sin la presencia de líquido iónico, a las temperaturas de 298 K y 77 K y en un intervalo amplio de presiones. Estas simulaciones constituyen una etapa fundamental de validación, ya que permiten evaluar si el campo de fuerza seleccionado reproduce adecuadamente el comportamiento experimental reportado para el ZIF-8.

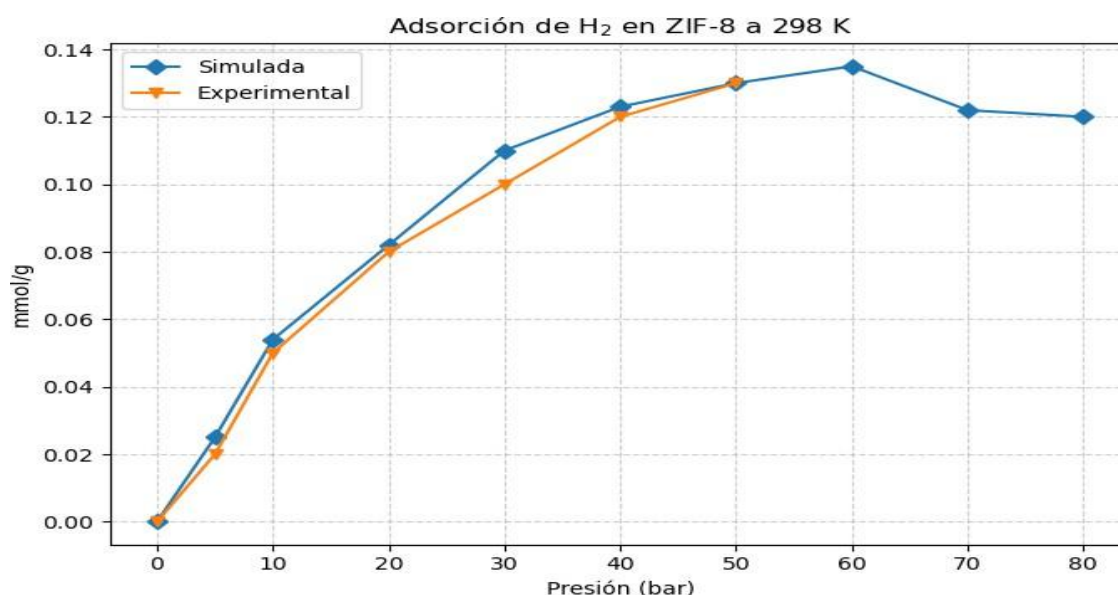


Figura 6.1. Isotherma de adsorción de H₂ en ZIF-8 a 298K.

La Figura 6.1 muestra la comparación entre la isoterma de adsorción de hidrógeno en ZIF-8 simulada mediante GCMC y los datos experimentales reportados en la literatura a 298 K [44]. En términos generales, la curva simulada reproduce con notable fidelidad la isoterma con datos experimentales, ambas presentando una adsorción extremadamente baja, coherente con el comportamiento de la fisisorción débil de Hidrógeno a temperatura ambiente.

Para calcular la adsorción simulada se empleó la relación:

$$N_{simulada} = N_{abs} - \rho_{bulk} * V_{free} \quad 6.1$$

Donde N_{abs} es el número total de moléculas de hidrógeno presentes en la simulación (adsorbidas + fase libre), ρ_{bulk} corresponde a la densidad del hidrógeno en fase gaseosa a la misma temperatura y presión, y V_{free} representa el volumen

accesible dentro del material. Esta corrección, ampliamente utilizada en la literatura, permite eliminar la contribución de moléculas que no están adsorbidas en la estructura del material, sino que simplemente ocupan el espacio libre del poro. El uso de esta ecuación garantiza que la comparación con los valores experimentales sea físicamente consistente.

La Figura 6.2 presenta la comparación entre la isoterma simulada de adsorción de hidrógeno en ZIF-8 a 77 K y los valores experimentales reportados en la literatura [44]. A diferencia del comportamiento observado a 298 K, la adsorción a 77 K es significativamente mayor debido a la reducción de la energía térmica y al incremento en la afinidad del H_2 por las superficies internas del material microporoso. Esto se refleja en ambos conjuntos de datos.

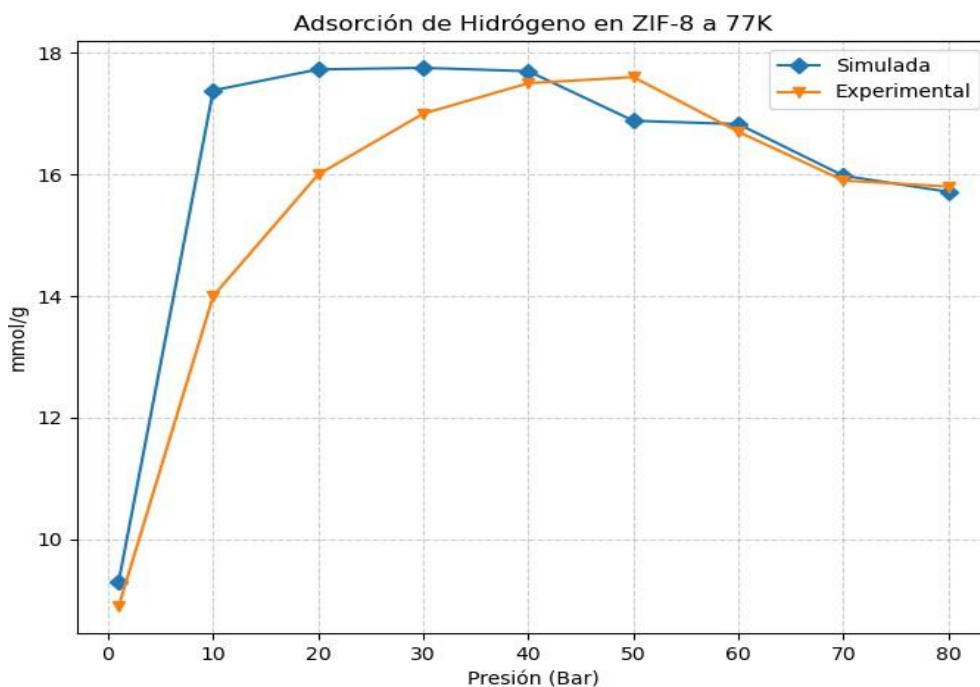


Figura 6.2. Isotherma de adsorción de H_2 en ZIF-8 a 77 K.

Para poder obtener la cantidad absorbida simulada al igual que en la Figura 6.1, se empleó la ecuación 6.1, la cual corrige la contribución del gas libre dentro del volumen accesible del poro de la estructura metal-orgánica. Esta corrección es particularmente importante a la temperatura de 77 K, ya que la densidad del hidrógeno en fase gaseosa es mayor en comparación con 298 K y, por lo tanto, la fracción correspondiente al gas no adsorbido dentro del volumen libre podría sobreestimar la adsorción si esta no se resta explícitamente.

En conjunto, estos resultados demuestran que el campo de fuerza utilizado es capaz de reproducir con alta precisión tanto la forma como la magnitud de la isoterma experimental a 77 K y 298 K. Esta validación es crítica para extender el estudio al sistema ZIF-8 funcionalizado con líquido iónico, pues garantiza que cualquier modificación en la capacidad de adsorción o en la accesibilidad de los poros pueda atribuirse a la presencia del IL y no a limitaciones inherentes del modelo base.

La Figura 6.3 muestra el comportamiento de adsorción de hidrógeno en el ZIF-8 funcionalizado con dos líquidos iónicos distintos (EMIM-BF₄ y BMIM-BF₄) comparado con los valores experimentales del ZIF-8 sin funcionalizar a 298 K. A diferencia del ZIF-8 puro, cuya capacidad de adsorción es extremadamente baja en condiciones ambientales, la presencia de los líquidos iónicos incrementa de manera notable la cantidad de hidrógeno retenido dentro del material. Este aumento es particularmente evidente a presiones superiores a 20 bar, donde ambos sistemas funcionalizados superan ampliamente la curva de referencia del ZIF-8 sin líquido iónico.

El sistema ZIF-8/EMIM-BF₄ exhibe una adsorción mayor en la mayoría del intervalo de presión, alcanzando valores cercanos a 0.7 mmol/g a 80 bar. Por su parte, ZIF-8/BMIM-BF₄ presenta una tendencia similar, aunque ligeramente inferior en presiones intermedias; sin embargo, muestra un incremento abrupto alrededor de 80 bar, superando incluso al sistema funcionalizado con EMIM-BF₄. Estas

diferencias reflejan las variaciones en tamaño, flexibilidad y polarizabilidad entre los cationes EMIM^+ y BMIM^+ , los cuales modifican de forma distinta el entorno local dentro de los poros del ZIF-8. La presencia del líquido iónico introduce interacciones adicionales con el hidrógeno —principalmente electrostáticas y de dispersión— que no están presentes en el material puro y que favorecen la retención de moléculas de H_2 dentro de la estructura.

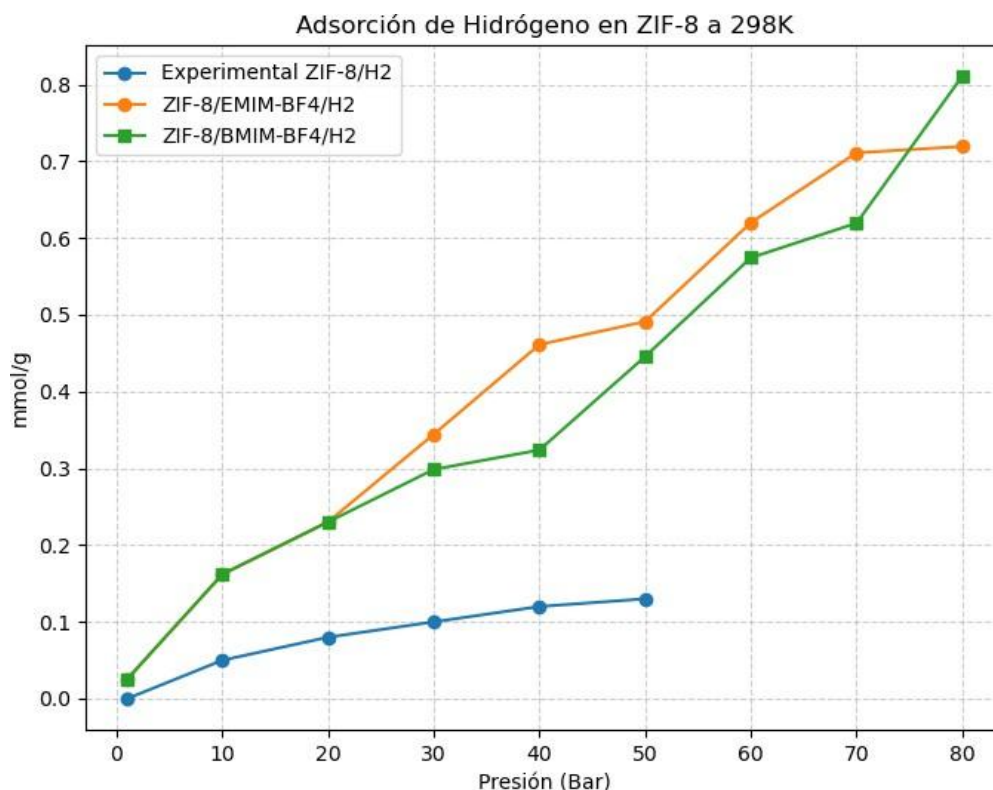


Figura 6.3. Isotherma de adsorción de H_2 en ZIF-8 funcionalizado a 298 K.

El incremento de la adsorción en los sistemas funcionalizados sugiere que los líquidos iónicos actúan como promotores de adsorción a temperatura ambiente. Este comportamiento puede atribuirse a dos mecanismos complementarios:

1. La creación de nuevos sitios energéticamente favorables para el hidrógeno debido a la presencia del IL dentro del poro.
2. La modificación del campo electrostático interno del ZIF-8, que incrementa la afinidad del H_2 en comparación con la estructura original. A pesar de que los líquidos iónicos ocupan una fracción del volumen accesible, su alta polaridad compensa esta reducción de espacio al generar interacciones favorables que aumentan la densidad de hidrógeno adsorbido.

En este apartado se presentan los resultados del ajuste de diferentes modelos de adsorción en equilibrio para describir la adsorción de hidrógeno en el sistema ZIF-8 funcionalizado con los líquidos iónicos EMIM-BF₄ y BMIM-BF₄ a una temperatura de 298 K. Los datos de adsorción obtenidos mediante simulación molecular fueron ajustados utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Dual-Site Langmuir, con el objetivo de evaluar su capacidad para representar el comportamiento de adsorción y analizar el efecto de la heterogeneidad inducida por la incorporación del líquido iónico. La comparación entre modelos se realizó empleando criterios estadísticos como el coeficiente de determinación (R^2) y el error cuadrático medio (RMSE), así como consideraciones físicas del sistema.

La Figura 6.4 compara los datos simulados de adsorción de hidrógeno en el MOF funcionalizado con distintos modelos de adsorción. En general, todos los modelos muestran una buena concordancia con los datos en el rango de presión de 1 a 80 bar, reflejada en valores elevados de R^2 (≈ 0.99) y bajos RMSE (0.022-0.024), como se resume en la Tabla 6.1.

El modelo de Langmuir reproduce adecuadamente la tendencia general, aunque su supuesto de una superficie homogénea limita su capacidad para describir la heterogeneidad energética introducida por el líquido iónico. El modelo de Freundlich presenta un ajuste ligeramente mejor a bajas presiones, lo que indica una distribución de energías de adsorción; sin embargo, la ausencia de un término de saturación restringe su aplicabilidad a altas presiones. El modelo FL ofrece un

compromiso adecuado entre calidad de ajuste e interpretación física, al combinar heterogeneidad a bajas presiones con saturación a altas presiones, lo que lo hace apropiado para sistemas IL-MOF.

El modelo Dual-Site Langmuir muestra el mejor desempeño estadístico, sugiriendo la presencia de al menos dos tipos de sitios de adsorción con distintas afinidades, en concordancia con la naturaleza del sistema ZIF-8/EMIM-BF₄. No obstante, su mayor complejidad y número de parámetros implica un posible riesgo de sobreajuste. En conjunto, los resultados evidencian una mejora progresiva del ajuste al incorporar modelos que consideran la heterogeneidad energética del sistema.

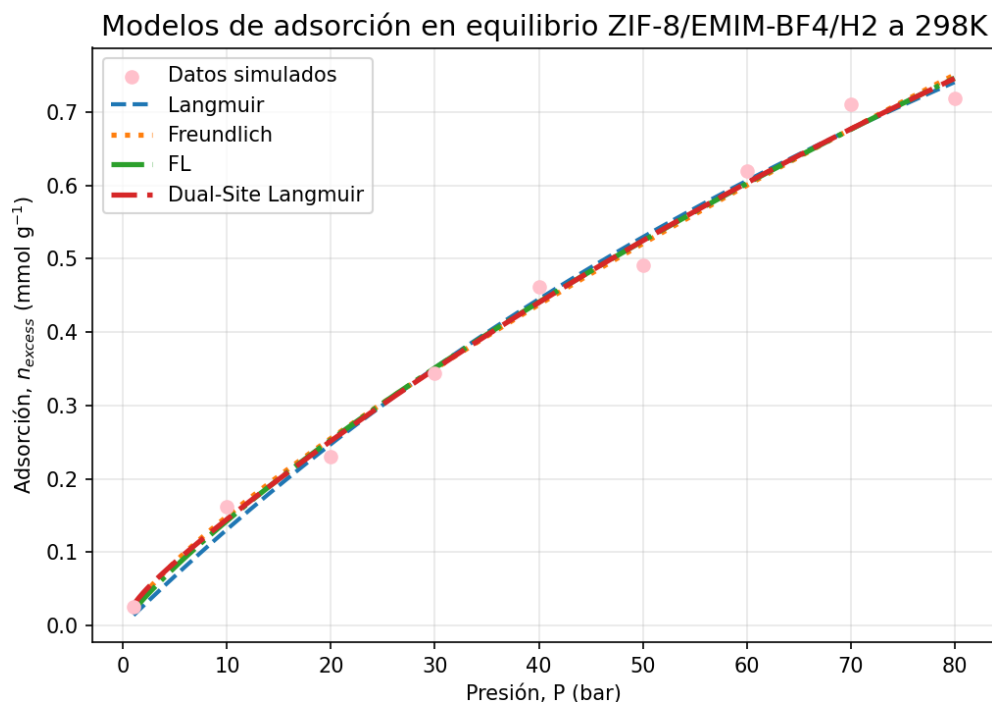


Figura 6.4. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/EMIM-BF₄ a 298 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich, Freundlich (FL) y Dual-Site Langmuir.

Tabla 6.1 Comparación estadística de los modelos de adsorción aplicados al sistema ZIF-8/EMIM-BF₄/H₂ a 298 K.

Modelo	R ²	RSME
Langmuir	0.989655	0.023609
Freundlich	0.99041	0.023164
FL	0.990266	0.022901
Dual-Site Langmuir	0.990724	0.022355

En conjunto, los resultados indican que la incorporación del líquido iónico EMIM-BF₄ en la estructura del ZIF-8 introduce heterogeneidad energética en el sistema, lo cual no puede ser descrito adecuadamente mediante modelos simples como Langmuir. El modelo FL ofrece el mejor compromiso entre precisión estadística y simplicidad, por lo que se selecciona como el modelo más representativo para describir la isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/EMIM-BF₄ a 298 K. El modelo Dual-Site Langmuir, aunque presenta el mejor ajuste estadístico, se emplea principalmente para interpretar la coexistencia de sitios de adsorción con diferente afinidad asociados al MOF y al líquido iónico.

La Figura 6.5 presenta el ajuste de los datos simulados de adsorción de hidrógeno en el sistema ZIF-8/BMIM-BF₄ mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir de doble sitio (DSL). En concordancia con el análisis realizado previamente para el sistema ZIF-8/EMIM-BF₄, todos los modelos reproducen adecuadamente la tendencia general de los datos en el rango de presión estudiado, como lo indican los valores de la Tabla 6.2 del coeficiente de determinación ($R^2 \approx 0.97$).

El modelo de Langmuir muestra un buen ajuste global ($R^2 = 0.96897$); sin embargo, al igual que en el sistema funcionalizado con EMIM-BF₄, el supuesto de un único tipo de sitio de adsorción resulta insuficiente para describir completamente la

complejidad del material híbrido, observándose ligeras desviaciones a presiones intermedias y altas. El modelo de Freundlich presenta una mejora marginal ($R^2 = 0.96932$), lo que nuevamente sugiere la presencia de heterogeneidad energética inducida por la incorporación del líquido iónico; no obstante, su carácter empírico y la ausencia de un término de saturación limitan su interpretación física a altas presiones. En este contexto, el modelo FL no muestra una mejora adicional respecto a Freundlich, presentando métricas idénticas, lo cual indica que, en el rango de presión analizado, la contribución del término de saturación no resulta dominante.

El modelo Dual-Site Langmuir exhibe el mejor desempeño estadístico, con el mayor valor de R^2 (0.97328) y el menor RMSE (0.03813). De manera consistente con los resultados obtenidos para ZIF-8/EMIM-BF₄, este comportamiento sugiere la presencia de al menos dos tipos de sitios de adsorción energéticamente distintos. En el caso del sistema ZIF-8/BMIM-BF₄, dicha heterogeneidad puede asociarse tanto a los sitios propios de la estructura del ZIF-8 como a regiones del poro modificadas por el líquido iónico, reforzando la idea de que la funcionalización del MOF introduce entornos de adsorción adicionales y permite una descripción más realista del proceso mediante un modelo de doble sitio.

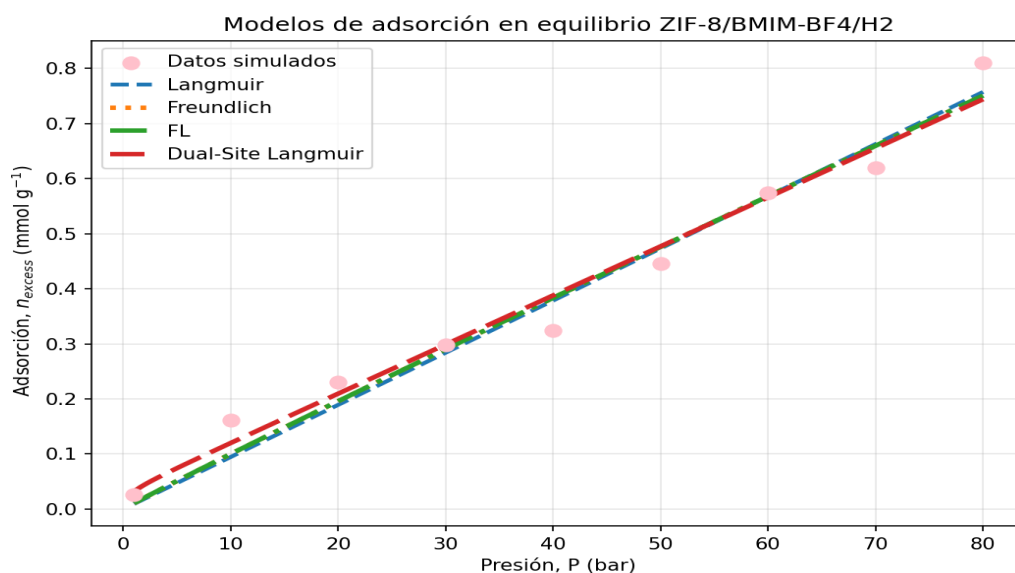


Figura 6.5. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/BMIM-BF₄ a 298 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich, Freundlich (FL) y Dual-Site Langmuir.

Tabla 6.2 Comparación estadística de los modelos de adsorción aplicados al sistema ZIF-8/BMIM-BF₄/H₂ a 298 K.

Modelo	R ²	RSME
Langmuir	0.968967	0.041093
Freundlich	0.969317	0.040861
FL	0.969317	0.040861
Dual-Site Langmuir	0.973282	0.038129

En conjunto, el análisis de los sistemas ZIF-8/EMIM-BF₄ y ZIF-8/BMIM-BF₄ muestra que, si bien los modelos clásicos de un solo sitio describen adecuadamente la tendencia general de la adsorción de hidrógeno, la incorporación del líquido iónico introduce una heterogeneidad energética adicional que se refleja en una mejora progresiva del ajuste al emplear modelos más complejos. En ambos casos, los modelos que consideran la existencia de múltiples tipos de sitios de adsorción, particularmente el modelo Dual-Site Langmuir, presentan el mejor desempeño estadístico, lo que sugiere la coexistencia de regiones con distinta afinidad dentro del material funcionalizado. Estos resultados evidencian que la naturaleza del catión del líquido iónico influye en la distribución de sitios de adsorción sin modificar el comportamiento global del sistema, sentando así las bases para un análisis energético más profundo mediante la evaluación de la entalpía isostérica de adsorción.

La entalpía isostérica de adsorción, expresada como $-\Delta H_{ads}$, es un parámetro termodinámico que permite cuantificar la intensidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente a una cantidad fija de adsorción. Su evaluación proporciona información relevante sobre la afinidad energética de los sitios de adsorción y la heterogeneidad del material, siendo especialmente útil en sistemas híbridos como los MOFs funcionalizados con líquidos iónicos. En este contexto, el análisis de $-\Delta H_{ads}$ realizado siguiendo la metodología propuesta por Nuhnen y *col.*

[48], complementa el estudio de las isothermas de adsorción al aportar una descripción energética del proceso.

Las Figuras 6.6 y 6.7 muestran las isothermas de adsorción de hidrógeno en el sistema ZIF-8/EMIM-BF₄ a 288 y 298 K, junto con los ajustes obtenidos mediante los modelos Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL). En ambos casos, los modelos reproducen adecuadamente la tendencia general de los datos simulados, permitiendo describir de manera continua el comportamiento de la adsorción en todo el rango de presión estudiado. Estos ajustes constituyen la base para el posterior cálculo de la entalpía isostérica de adsorción, al posibilitar la interpolación de presiones a cantidad adsorbida constante.

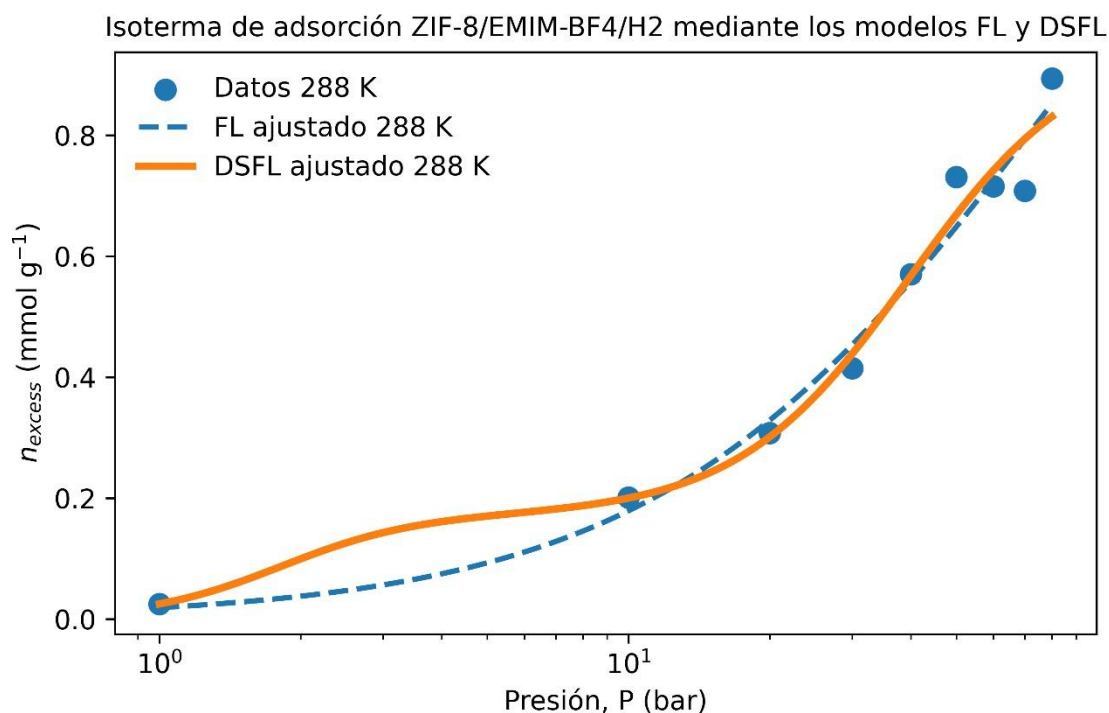


Figura 6.6. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/EMIM-BF₄ a 288 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL).

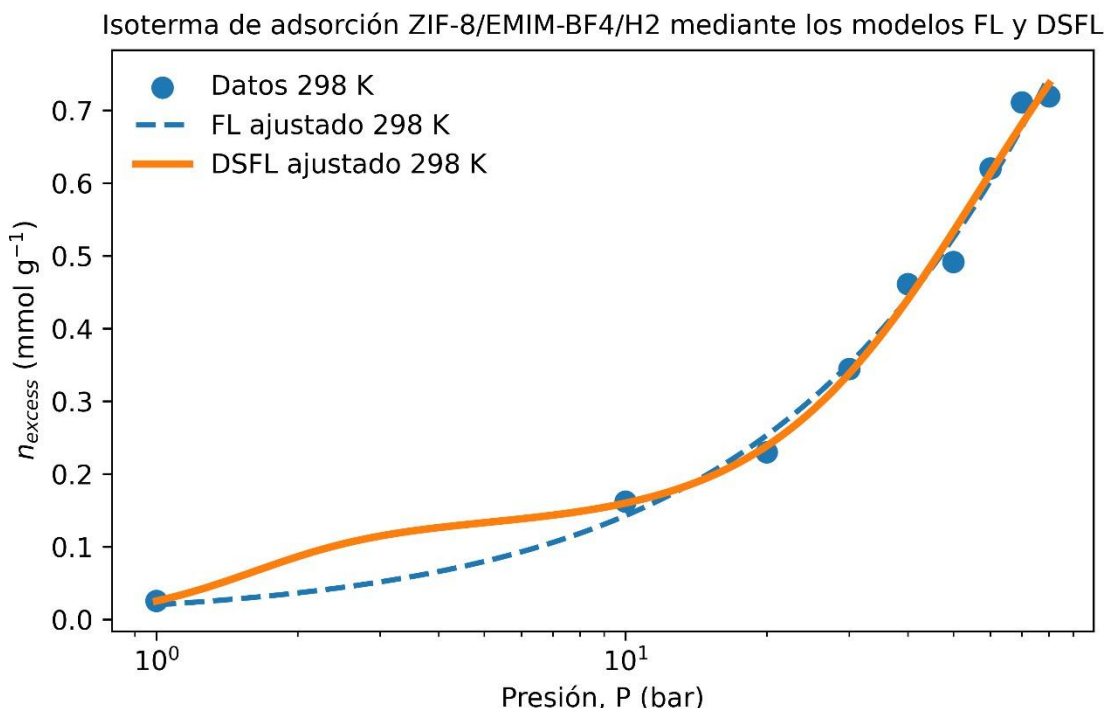


Figura 6.7. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/EMIM-BF₄ a 298 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL).

La Figura 6.8 presenta la variación de la entalpía isostérica de adsorción, expresada como $-\Delta H_{\text{ads}}$, en función de la cantidad adsorbida, calculada a partir de las isothermas a 288 y 298 K mediante la relación de Clausius-Clapeyron. En términos generales, se observa que los valores de $-\Delta H_{\text{ads}}$ se sitúan mayoritariamente en el intervalo típico de interacciones débiles, lo que es indicativo de un proceso de adsorción dominado por fisisorción.

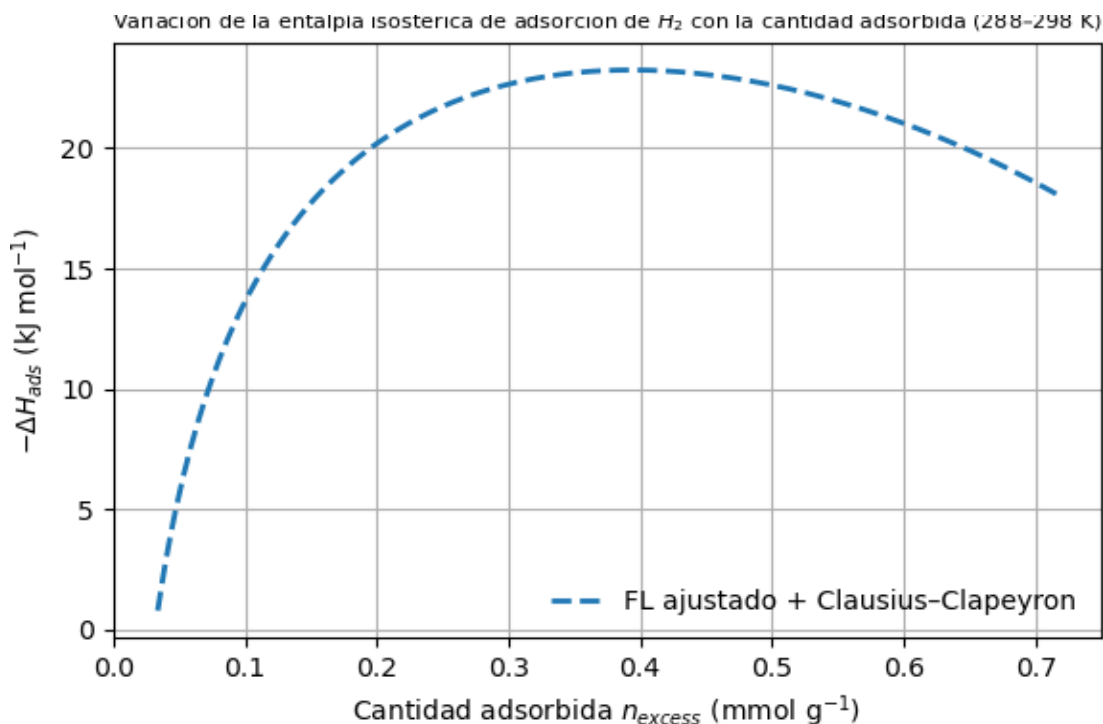


Figura 6.8. Variación de la entalpía isostérica de adsorción $-\Delta H_{ads}$ del H_2 en ZIF-8/EMIM- BF_4 en función de la cantidad adsorbida.

A bajas cantidades adsorbidas se observa un incremento pronunciado de $-\Delta H_{ads}$, lo que indica que las primeras moléculas de H_2 interactúan preferentemente con los sitios de mayor afinidad energética dentro del material. Este comportamiento es característico de un proceso de fisisorción, sin formación de enlaces químicos.

A medida que la cantidad adsorbida aumenta, la entalpía alcanza un máximo moderado y posteriormente muestra una ligera disminución. Esta tendencia refleja la ocupación progresiva de sitios energéticamente menos favorables y una mayor contribución de interacciones hidrógeno-hidrógeno dentro de los poros, lo cual conduce a una homogenización del entorno energético del adsorbato.

De manera análoga al sistema funcionalizado con EMIM-BF₄, las Figuras 6.10 y 6.11 muestran las isotermas de adsorción de hidrógeno en ZIF-8/BMIM-BF₄ a 288 y 298 K, junto con los ajustes obtenidos mediante los modelos Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL). En este caso, ambos modelos reproducen adecuadamente los datos simulados en todo el rango de presión estudiado, sin observarse diferencias marcadas entre FL y DSFL, lo que sugiere un comportamiento de adsorción más uniforme en comparación con el sistema ZIF-8/EMIM-BF₄.

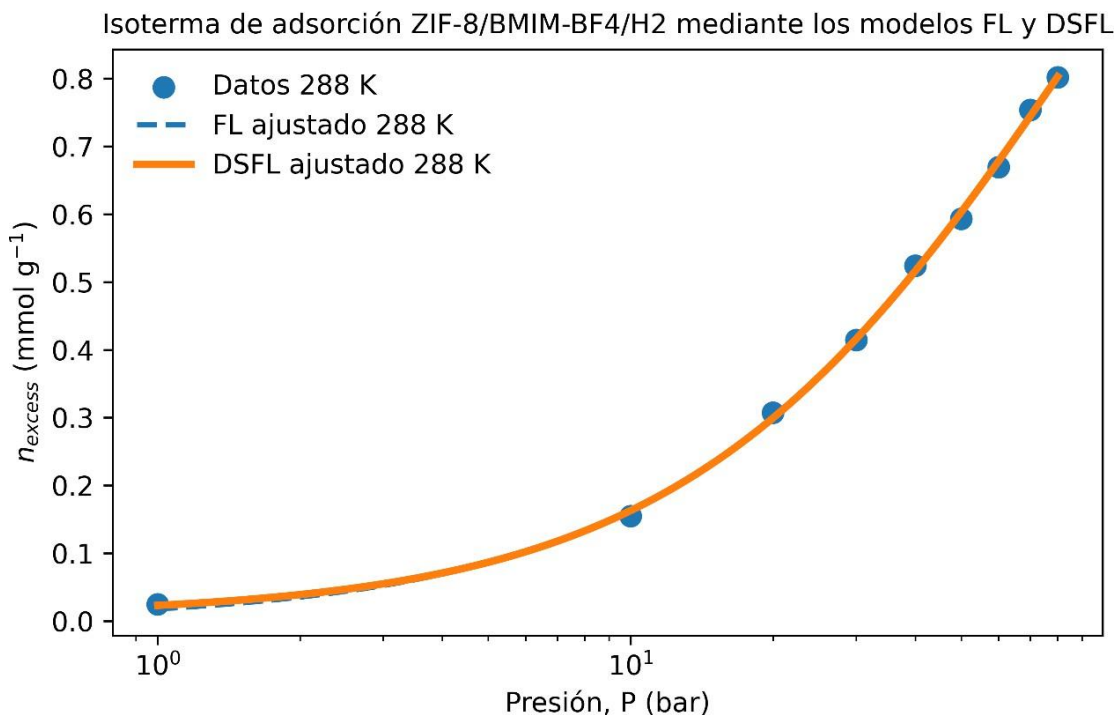


Figura 6.10. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/BMIM-BF₄ a 298 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL).

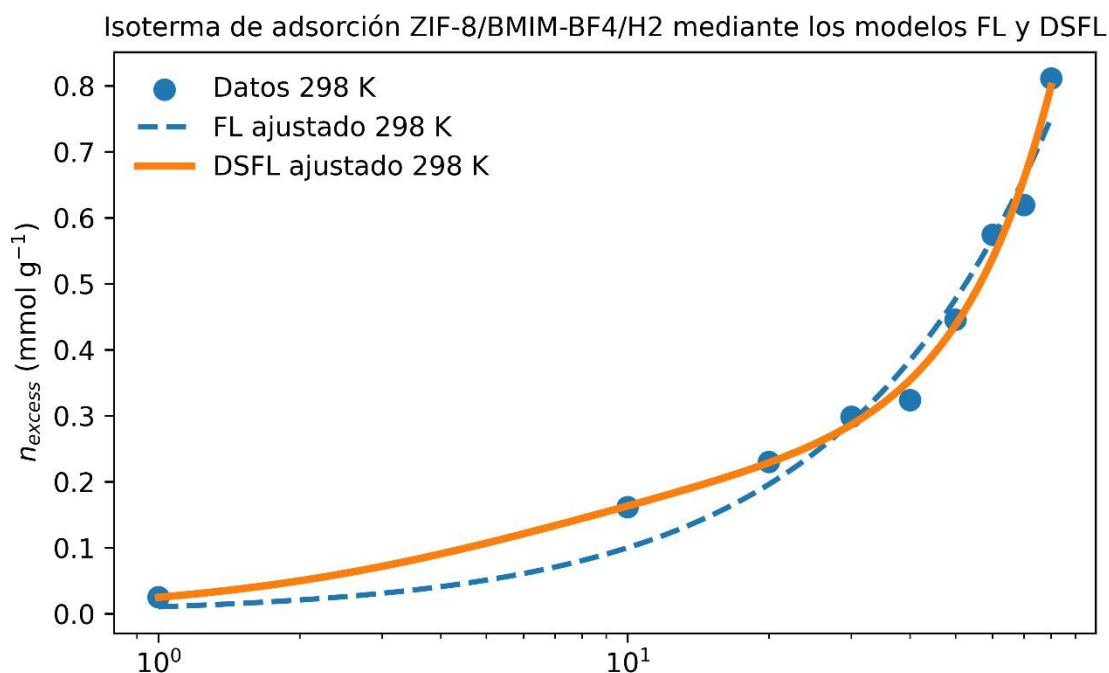


Figura 6.11. Isoterma de adsorción de H₂ en ZIF-8/BMIM-BF₄ a 298 K. Los símbolos representan los datos simulados, mientras que las líneas corresponden a los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir-Freundlich (FL) y Langmuir-Freundlich de doble sitio (DSFL).

La figura 6.12 presenta la evolución de la entalpía isostérica de adsorción del H₂ en función de la cantidad adsorbida, obtenida mediante el modelo Freundlich-Langmuir (FL) y la ecuación de Clausius-Clapeyron entre 288 y 298 K. Este resultado permite evaluar el comportamiento energético del sistema a lo largo del proceso de llenado del material poroso.

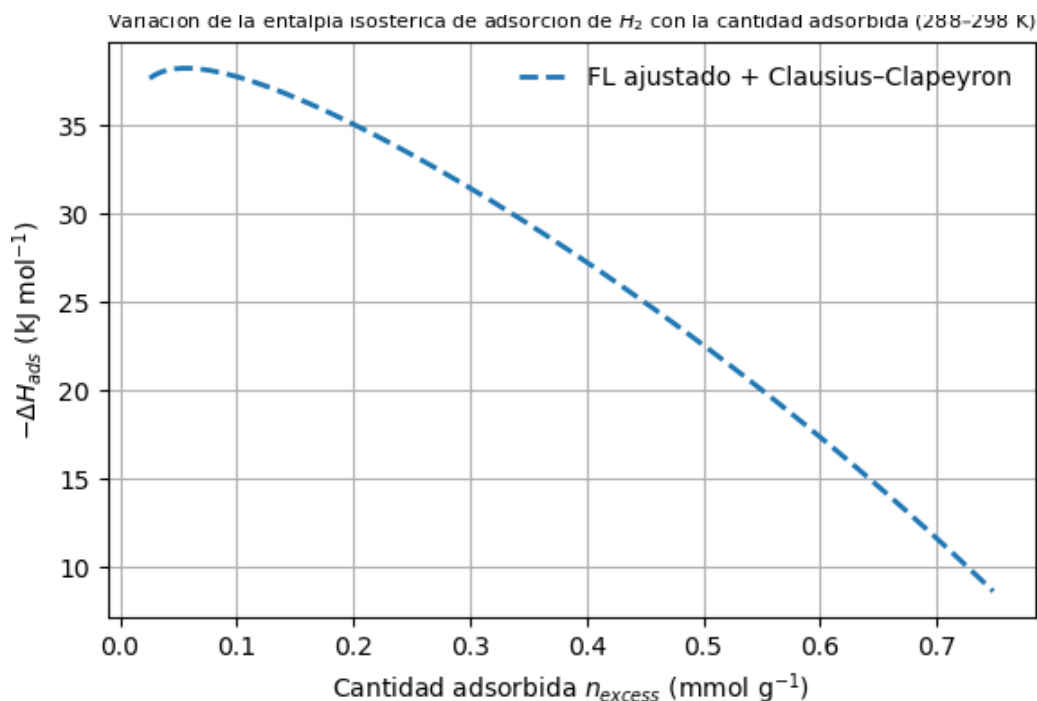


Figura 6.12. Variación de la entalpía isostérica de adsorción $-\Delta H_{ads}$ del H_2 en ZIF-8/BMIM- BF_4 en función de la cantidad adsorbida.

La entalpía de adsorción muestra una tendencia decreciente bien definida conforme aumenta la cantidad adsorbida, lo que indica una redistribución progresiva de la energía de interacción dentro del material. Este comportamiento sugiere que, una vez ocupados los sitios de mayor afinidad, la adsorción continúa en regiones del poro donde las interacciones son más débiles y homogéneas.

la magnitud de los valores obtenidos y su evolución gradual con la cantidad adsorbida indican que el sistema se aproxima progresivamente a un régimen controlado por interacciones adsorbato-adsorbato, característico de la fisisorción de hidrógeno en materiales microporosos. En conjunto, este comportamiento confirma que el proceso de adsorción se mantiene dentro de un régimen físico y reversible, coherente con los objetivos de almacenamiento eficiente de H_2 .



7. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos, se determina que la simulación molecular constituye una herramienta robusta y confiable para el diseño y evaluación de materiales avanzados orientados al almacenamiento de hidrógeno. El estudio sistemático del ZIF-8 flexible, tanto en su forma original como funcionalizado con los líquidos iónicos EMIM-BF₄ y BMIM-BF₄, permitió establecer relaciones claras entre la modificación del entorno químico del poro, la afinidad adsorbente-adsorbato y el desempeño global del material bajo condiciones relevantes de operación.

Los resultados de dinámica molecular y GCMC evidencian que la incorporación de líquidos iónicos no compromete la estabilidad estructural del ZIF-8, pero sí induce cambios significativos en la heterogeneidad energética del sistema. En particular, la funcionalización con EMIM-BF₄ favorece una mayor capacidad de adsorción de H₂ y una interacción adsorbente-adsorbato más eficiente, reflejada tanto en las isothermas de adsorción como en los valores de entalpía isostérica. El análisis termodinámico muestra que los valores de ΔH_{ads} se mantienen dentro del rango característico de la fisisorción, confirmando que el almacenamiento de hidrógeno ocurre mediante interacciones físicas reversibles, condición indispensable para aplicaciones energéticas que requieren procesos de carga y descarga eficientes.

Asimismo, la comparación entre distintos modelos de ajuste de isothermas (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y modelos de doble sitio) permitió identificar que los enfoques que consideran la heterogeneidad superficial describen de manera más realista los sistemas IL-MOF.

Desde una perspectiva más amplia, esta tesis aporta evidencia de que la funcionalización de MOFs con líquidos iónicos es una estrategia viable para modular



la propiedad de adsorción sin recurrir a mecanismos de quimisorción, alineándose con los principios de eficiencia energética y sostenibilidad.



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Z. J. Baum, L. L. Diaz, T. Konovalova, and Q. A. Zhou, "Materials Research Directions Toward a Green Hydrogen Economy: A Review," *ACS Omega*, vol. 7, no. 37, pp. 32908-32935, Sep. 2022.
- [2] J. J. A. Flores, J. E. Valencia, and M. L. Á. Rodríguez, "LA NECESIDAD DE INCORPORAR EL HIDRÓGENO COMO POTENCIAL FUENTE ALTERNA DE ENERGÍA EN LA LEGISLACIÓN MEXICANA," *Revista Catalana de Dret Ambiental*, vol. 6, p. 9, Jul. 2015.
- [3] C. Liu, J. Wang, J. Wan, and C. Yu, "MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 432, p. 213743, Apr. 2021.
- [4] Akhtaruzzaman and M. R. Rahman, "Commonality in systemic risk from green and conventional energy," *Energy Econ.*, p. 107404, Feb. 2024.
- [5] T. W. V. Zuben *et al.*, "Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 33, no. 8, pp. 824-843, Jun. 2022.
- [6] V. F. Yusuf, N. I. Malek, and S. K. Kailasa, "Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment," *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44507-44531, Dec. 2022.
- [7] J. Pérez, "Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales," *Ingeniería*, vol. 24, pp. 117-127, Jul. 2014.
- [8] J. Palma and G. P. Sottile, "Dinámica Molecular de Biomoléculas," *Divulgatio. Perfiles académicos de posgrado*, May 2023.
- [9] J. Lozano-Aponte and T. Scior, "¿Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular?," *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, vol. 45, no. 1, pp. 86-88, 2014.
- [10] L. F. Cortes Henao, "Simulación molecular: Fundamentos difusión y adsorción en zeolitas," *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*, 2001.
- [11] Á. M. Gómez, "Simulación microscópica mediante dinámica molecular, Monte Carlo y teoría del funcional de la densidad. Una aproximación matemática," Universidad de Santiago de Compostela, 2021.
- [12] A. M. Morales Cas and Others, "Simulación molecular del equilibrio de adsorción mediante el método de Monte Carlo," 2006.



- [13] M. A. González, "Force fields and molecular dynamics simulations," *Éc. thémat. Soc. Fr. Neutron.*, vol. 12, pp. 169-200, 2011.
- [14] N. L. Allinger, "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 25, pp. 8127-8134, Dec. 1977.
- [15] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 23, pp. 8551-8566, Nov. 1989.
- [16] N. L. Allinger, K. Chen, and J.-H. Lii, "An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons," *J. Comput. Chem.*, vol. 17, no. 5-6, pp. 642-668, 1996.
- [17] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8897-8909, Dec. 1990.
- [18] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 25, pp. 10024-10035, Dec. 1992.
- [19] A. D. MacKerell *et al.*, "All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 18, pp. 3586-3616, Apr. 1998.
- [20] W. D. Cornell *et al.*, "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 5179-5197, 1995.
- [21] C. Oostenbrink, A. Villa, A. E. Mark, and W. F. van Gunsteren, "A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: the GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6," *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 13, pp. 1656-1676, Oct. 2004.
- [22] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 45, pp. 11225-11236, Nov. 1996.
- [23] *COMPASS: An ab initio force field optimized for condensed-phase application - Overview with details on alkane and benzene compounds.*



- [24] A. P. Thompson *et al.*, "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales," *Computer Physics Communications*, vol. 271, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [25] J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, and H.-L. Jiang, "Metal-organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 9, no. 17, pp. 10562-10611, May 2021.
- [26] C. Petit, "Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 132-142, Jun. 2018.
- [27] P. Krokidas, M. Castier, S. Moncho, E. Brothers, and I. G. Economou, "Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 48, pp. 27028-27037, Dec. 2015.
- [28] D. Carbonel, "Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética," *Ingeniería*, Sep. 2018.
- [29] X. Wu, J. Huang, W. Cai, and 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, Apr. 2014.
- [30] A. Haghi, H. Raissi, H. Hashemzadeh, and F. Farzad, "Designing a high-performance smart drug delivery system for the synergetic co-absorption of DOX and EGCG on ZIF-8," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 72, pp. 44533-44544, Dec. 2020.
- [31] P. Krokidas, S. Moncho, E. N. Brothers, M. Castier, and I. G. Economou, "Tailoring the gas separation efficiency of metal organic framework ZIF-8 through metal substitution: a computational study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 7, pp. 4879-4892, Feb. 2018.
- [32] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186-10191, Jul. 2006.
- [33] A. M. Sheveleva *et al.*, "Probing Gas Adsorption in Metal-Organic Framework ZIF-8 by EPR of Embedded Nitroxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 36, pp. 19880-19886, Sep. 2017.
- [34] F. Castillo Borja, "Métodos de Síntesis y Aplicaciones," *Conciencia Tecnológica*, no. 49, pp. 52-56, ene.-jun. 2015, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México.



- [35] J. Manuel Vicent-Luna Sofía Calero, “Cristales porosos impregnados con líquidos iónicos para captura y separación de dióxido de carbono,” 2019. [Online]. Available: www.rseq.org.
- [36] National Center for Biotechnology Information, “PubChem Compound Summary for CID 174076, 1-Ethyl-3-methylimidazolium,” PubChem, 2025. [En línea]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-3-methylimidazolium>. [Accedido: 11 nov. 2025].
- [37] National Center for Biotechnology Information, “PubChem Compound Summary for CID 2734162, 1-Butyl-3-methylimidazolium,” PubChem, 2025. [En línea]. Disponible: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Butyl-3-methylimidazolium>. [Accedido: 11 nov. 2025].
- [38] N. Greeves and OUP, “Tetrafluoroborate – $[\text{BF}_4^-]$,” *ChemTube3D*, The University of Liverpool, 2024-2025. [Imagen en línea]. Disponible: <https://www.chemtube3d.com/bf4/>. [Accedido: 11 nov. 2025].
- [39] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, and G. B. Suffritti, “Force field for molecular dynamics computations in flexible ZIF-8 framework,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 933-938, Jan. 2012, doi: 10.1021/jp209463a.
- [40] S. Wang, K. Hou, y H. Heinz, “Accurate and compatible force fields for molecular oxygen, nitrogen, and hydrogen to simulate gases, electrolytes, and heterogeneous interfaces,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 17, núm. 8, pp. 5198-5213, 2021. **IFF alt12-6 y metodología**
- [41] I. N. Tsimpanogiannis, S. Maity, A. T. Celebi, and O. A. Moulton, “Supporting Information: Engineering Model for Predicting the Intra-Diffusion Coefficients of Hydrogen and Oxygen in Vapor, Liquid and Supercritical Water based on Molecular Dynamics Simulations.”
- [42] Lemmon, E. W.; Bell, I. H.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology. 2018.
- [43] B. Doherty, X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, and O. Acevedo, “Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, no. 12, pp. 6131-6145, 2017.
- [44] X. Wu, J. Huang, W. Cai, and M. Jaroniec, “Force field for ZIF-8 flexible frameworks: Atomistic simulation of adsorption, diffusion of pure gases as CH_4 , H_2 , CO_2 and N_2 ,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 32, pp. 16503-16511, 2014, doi: 10.1039/c4ra00664j.



- [45] G. P. Jeppu and T. P. Clement, "A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects," *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 129-130, pp. 46-53, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001.
- [46] J. Wang, Y. Wei, and Z. Ma, "Modified dual-site langmuir adsorption equilibrium models from a GCMC molecular simulation," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 4, Feb. 2020, doi: 10.3390/app10041311.
- [47] X. Peng, X. Cheng, and D. Cao, "Computer simulations for the adsorption and separation of CO₂/CH₄/H₂/N₂ gases by UMCM-1 and UMCM-2 metal organic frameworks," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 30, pp. 11259-11270, Jul. 2011, doi: 10.1039/c1jm10264h.
- [48] A. Nuhnen and C. Janiak, "A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption: Via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs," *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 30. Royal Society of Chemistry, pp. 10295-10307, Aug. 14, 2020. doi: 10.1039/d0dt01784a.
- [49] B. Doherty, X. Zhong, S. Gormley, C. L. Li y O. A. Acevedo, "Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 12, pp. 6131-6145, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.jctc.7b00789.

9. APÉNDICES

A. Parámetros del campo de fuerza

Tabla 1. Parámetros del campo de fuerza para la estructura flexible ZIF-8

Interacción VDW			Cargas parciales $q(e)$
Átomo	ε (kcal/mol)	σ (Å)	
Zn	0.0125	1.960	+0.7362
N	0.1700	3.250	-0.3008
C ₁	0.0860	3.400	+0.4339
C ₂	0.0860	3.400	-0.1924
C ₃	0.1094	3.400	-0.6024
H ₂	0.0150	2.511	+0.1585
H ₃	0.0157	2.650	+0.1572

Potencial de enlace: $E_{bond} = K_b(b - b_0)^2$		
Tipo de enlace	$K_b(kcal \cdot mol^{-1} \cdot \text{Å}^{-2})$	$b_0(\text{Å})$
C1-C3	346.543	1.490
C1-N	488.000	1.335
C2-N	440.210	1.370
C2-H2	367.000	1.080
C2-C2	540.2490	1.350
C3-H3	340.000	1.090
Zn-N	78.500	2.011

Potencial armonico: $E_{angle} = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$		
---	--	--

Tipo de enlace	$\theta_0(^{\circ})$	$K_{\theta}(kcal \cdot mol^{-1} \cdot rad^{-2})$
N-C1-N	112.16	75.484
N-C1-C3	123.92	66.015
C2-C2-N	108.65	73.75
C2-C2-H2	125.67	49.451
N-C2-H2	125.68	49.954
C1-C3-H3	109.32	48.088
C1-N-C2	105.27	71.254
C1-N-Zn	128.33	48.68
C2-N-Zn	126.4	32.477
N-Zn-N	109.48	35.24
H3-C3-H3	109.5	35

Parámetros de impropios (improper torsión)

$$E_{dihedral} = k_{\phi}[1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$$

Dihedro	$K_{\phi}(kcal \cdot mol^{-1})$	n	$\phi_0(^{\circ})$
X-N-C2-X	2.325	2	180
X-C2-C2-X	5.15	2	180
X-C1-N-X	5	2	180

Tabla 2. Parámetros del campo de fuerza para 1-Alquilo-3metilimidazolio [RMIM] catión

Los parámetros de Lennard-Jones se describen mediante el potencial 12-6

Tipo de átomo	q	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(kcal \cdot mol^{-1})$
CR	-0.09	3.55	0.07
NA	0.22	3.25	0.17
CW	-0.24	3.55	0.07
CM	-0.35	3.5	0.066
CA	-0.17	3.5	0.066
CS	-0.12	3.5	0.066
CT	-0.24	3.5	0.066
HR	0.21	2.42	0.03
HW	0.27	2.42	0.03
HM	0.18	2.5	0.03
HA	0.18	2.5	0.03
HS	0.06	2.5	0.03
HT	0.08	2.5	0.03



Coeficientes de Fourier Torsionales

Torsión	V ₁	V ₂	V ₃
HM-CM-NA-CR	0	0	0
HM-CM-NA-CW	0	0	0.124
CM-NA-CR-HR	0	4.651	0
CM-NA-CR-NA	0	4.651	0
CM-NA-CW-CW	0	3	0
CM-NA-CW-HW	0	3	0
NA-CR-NA-CA	0	4.651	0
NA-CW-CW-HW	0	10.75	0
NA-CW-CW-NA	0	10.75	0
HR-CR-NA-CW	0	4.651	0
CR-NA-CW-HW	0	3	0
HR-CR-NA-CA	0	4.651	0
HW-CW-NA-CA	0	3	0
CW-CW-NA-CA	0	3	0
CR-NA-CA-HA	0	0	0
CA-CS-CS-HS	0	0	0.366
CA-CS-CS-CT	1.3	-0.050	0.2
CW-NA-CA-CT	-4.355	-4.575	-1.375
CW-NA-CA-HA	-2.700	-5.650	0.355
CR-NA-CA-CS	-0.159	0.095	-0.010
HA-CA-CS-HS	0	-0.150	0.518
NA-CA-CS-CS	-0.788	-0.800	0.4
CR-NA-CW-CW	0	3	0
HS-CS-CS-HS	0	0	0.318
HS-CS-CT-HT	0	0	0.318
HS-CS-CS-CT	0	0	0.366
CA-CS-CS-CS	1.3	-0.050	0.2
CS-CS-CS-CS	1.3	-0.050	0.2
CS-CS-CS-CT	1.3	-0.050	0.2
CS-CS-CS-HS	0	0	0.366
CS-CS-CT-HT	0	0	0.366
HW-CW-CW-HW	0	10.75	0
NA-CA-CS-HS	0	0	0
HA-CA-CS-CS	0	0	0.366



CW-NA-CR-NA	0	4.651	0
HA-CA-CT-HT	0	0	0.318
CA-CS-CT-HT	0	0	0.366
NA-CA-CS-CT	-0.688	0.65	0.9
HA-CA-CS-CT	0	0	0.366
NA-CA-CT-HT	0	0	0
CR-NA-CA-CT	-2.000	-0.275	-1.650
CW-NA-CA-CS	-2.110	-5.000	0.345
X-CW-X-X ^a	0	2.2	0
X-CR-X-X ^a	0	2.2	0
X-NA-X-X ^a	0	2	0

Tabla 3. Parametros del anion [BF₄⁻]

Tipo de átomo	q	$\sigma(\text{\AA})$	$\mathcal{E}(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
B	0.8276	3.5814	0.095
F	-0.4569	3.1181	0.06