

Flujo de mezclas agua-metanol en nanotubos de grafeno

Flow of water-methanol mixtures in graphene nanotubes

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando:

Santiago Mosca

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET - Argentina.
Grupo de Materiales Granulares (GMG), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.
smosca@iflysib.unlp.edu.ar

Director:

C. Manuel Carlevaro

Codirector:

M. Federico Castez

Resumen

Estudiamos el comportamiento de agua, metanol y mezclas agua-metanol en un sistema de dos reservorios unidos por un tubo de grafeno mediante simulaciones de dinámica molecular. La imposición de un campo de fuerza sobre una parte del fluido produce una diferencia de presión entre los reservorios e induce un flujo de fluido a través del tubo. Esperamos encontrar modificaciones en el flujo neto según cómo varíe la fracción molar de la mezcla.

Palabras clave: Fluidos confinados, Simulación, Medios porosos.

Abstract

We studied the behavior of water, methanol, and water-methanol mixtures in a system of two reservoirs joined by a graphene tube using Molecular Dynamics simulations. The imposition of a force field upon a part of the fluid causes a pressure difference between the reservoirs and induces fluid flow through the tube. We expect to see changes to the net flow according to variations in the molar fraction of the mixture.

Keywords: Confined fluids, Simulation, Porous media.

Introducción

El flujo y los fenómenos de transporte en medios porosos se presentan en una variedad de campos de la ciencia y la tecnología, como pueden ser la ingeniería agronómica, química o petrolera (Sahimi, 2011). Las soluciones de agua y alcohol se encuentran presentes en una variedad de campos de aplicación, como sistemas biológicos o la industria de biocombustibles (Vane, 2008). El estudio de la adsorción de estas mezclas en un material poroso reviste importancia dado el comportamiento diferente de un fluido confinado respecto al mismo como *bulk*. El uso de geometrías sencillas, tales como cilindros, permite idealizar configuraciones de poros más complejas (Pršlja et al., 2019).

Estudios previos de mezclas de agua y metanol en poros del tipo rendija (Pršlja et al., Op. Cit.) indican que, como se espera para poros hidrofóbicos, el metanol puro es adsorbido a presiones menores que el agua pura. En cambio, cuando está presente en una mezcla, el agua adsorbe a presiones mucho más bajas debido a la formación de enlaces de hidrógeno con el metanol previamente adsorbido (Pršlja et al., Op. Cit.). Es nuestro interés analizar si alguna fracción molar de solución es capaz de maximizar el flujo a través del poro debido a una diferencia de presiones entre reservorios.

Desarrollo

Estudiamos mediante simulaciones de dinámica molecular, utilizando el paquete de software LAMMPS, un sistema compuesto por dos reservorios unidos por un tubo de grafeno. En los extremos del tubo paredes de átomos de carbono dispuestos en una red cúbica simple de una sola capa delimitan los bordes interiores de los reservorios (ver Figura 1). Utilizamos descripciones completas de las moléculas de agua y metanol, usando el modelo TIP4P-2005 (Vega et al., 2006) para las interacciones del agua y OPLS-2016 (Gonzalez-Salgado & Vega, 2016) para las del metanol. Las interacciones entre el agua y el metanol, y entre ambos fluidos y los átomos de carbono se obtuvieron de la obra de Pršlja et al.

Las simulaciones se realizaron según ensamble NVT, con temperatura de 298,15 K y densidades de líquido. El sistema presenta condiciones de bordes periódicas en las tres dimensiones. El radio nominal del tubo es de 7,5 Å y su largo de 47,57 Å. Considerando un σ de 3,5 Å, las dimensiones de los reservorios utilizadas en simulaciones preliminares son 40 σ en dirección x , y 20 σ en las otras dos (ver Figura 1). Para metanol, por ejemplo, se utilizan 9537 moléculas por reservorio, lo que arroja una densidad $\rho = 0,937 \text{ g/cm}^3$.

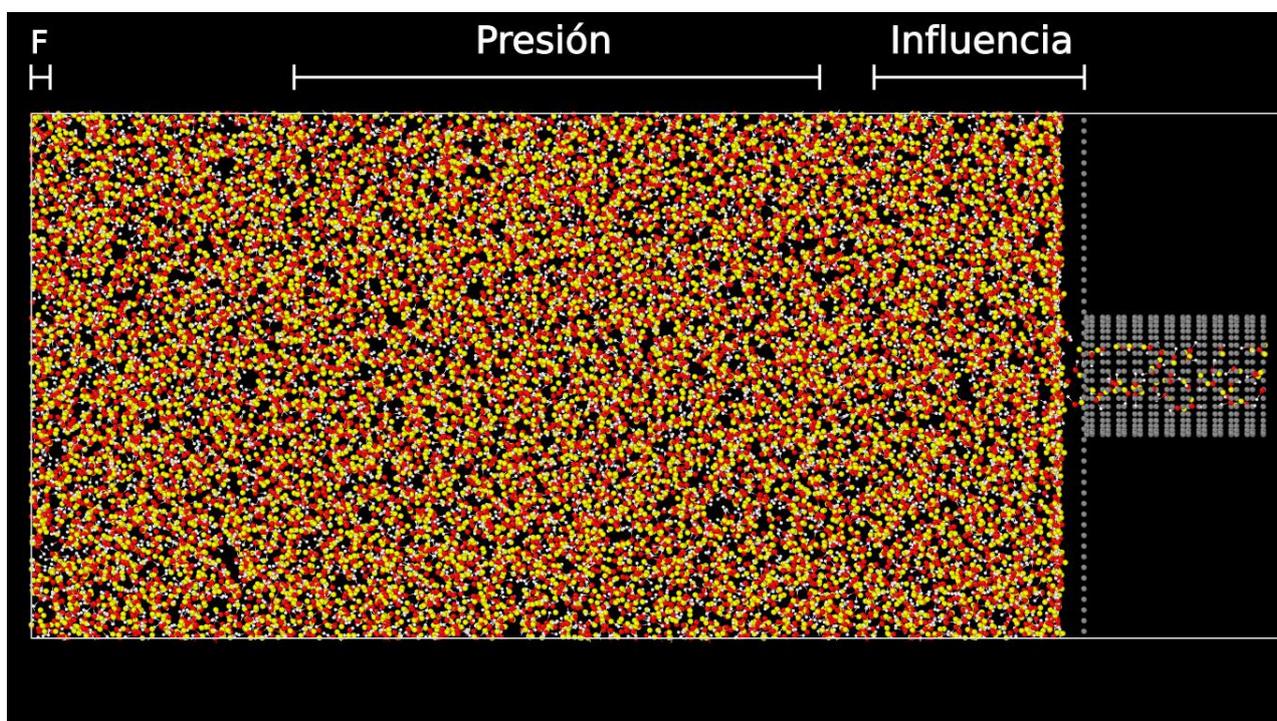


Figura 1: Reservorio izquierdo de una simulación de metanol. De izquierda a derecha se señalan las zonas de aplicación de fuerza, medición de la presión, e influencia de la interacción pared-fluido. En color gris se observa la pared y tubo de grafeno.

Existen distintas técnicas para generar un gradiente de presiones entre los reservorios de este tipo de configuraciones (Pršlja et al., Op. Cit.; Strong & Eaves, 2016; Zhu et al., 2002). Nosotros elegimos el enfoque conocido como *pump method*. Luego de una etapa de equilibración, en una región del sistema situada en el borde periódico de la dirección x y con espesor de 5 σ , se impone un campo de fuerza sobre las moléculas del fluido,

con dirección paralela a la generatriz del tubo. La aplicación de la fuerza se realiza mediante una rampa durante un tiempo dependiente de la cantidad de moléculas del sistema, típicamente 1 a 2 ns. Finalmente, con la magnitud de la fuerza ya fija, se simula el sistema durante un tiempo suficientemente largo para obtener estadística adecuada.

Resultados

La determinación de las presiones en esta situación de dinámica fuera del equilibrio no es trivial. Primeramente, consideramos estimar las presiones a partir de una ecuación de estado construida con los valores de densidad, potencial químico en exceso y presión obtenidos en situación de equilibrio. Para tal efecto probamos el método de inserción de Widom (Frenkel & Smit, 2001) por su rapidez de implementación. Debido a discrepancias observadas entre los resultados obtenidos y datos de referencias (Pršlja et al., Op. Cit.), comparamos los valores de potencial químico en exceso obtenido con los obtenidos por simulaciones en que realizamos integración termodinámica por diferencias finitas. La comparación indica que el método de Widom falla para las densidades deseadas en este estudio (ver Figura 2).

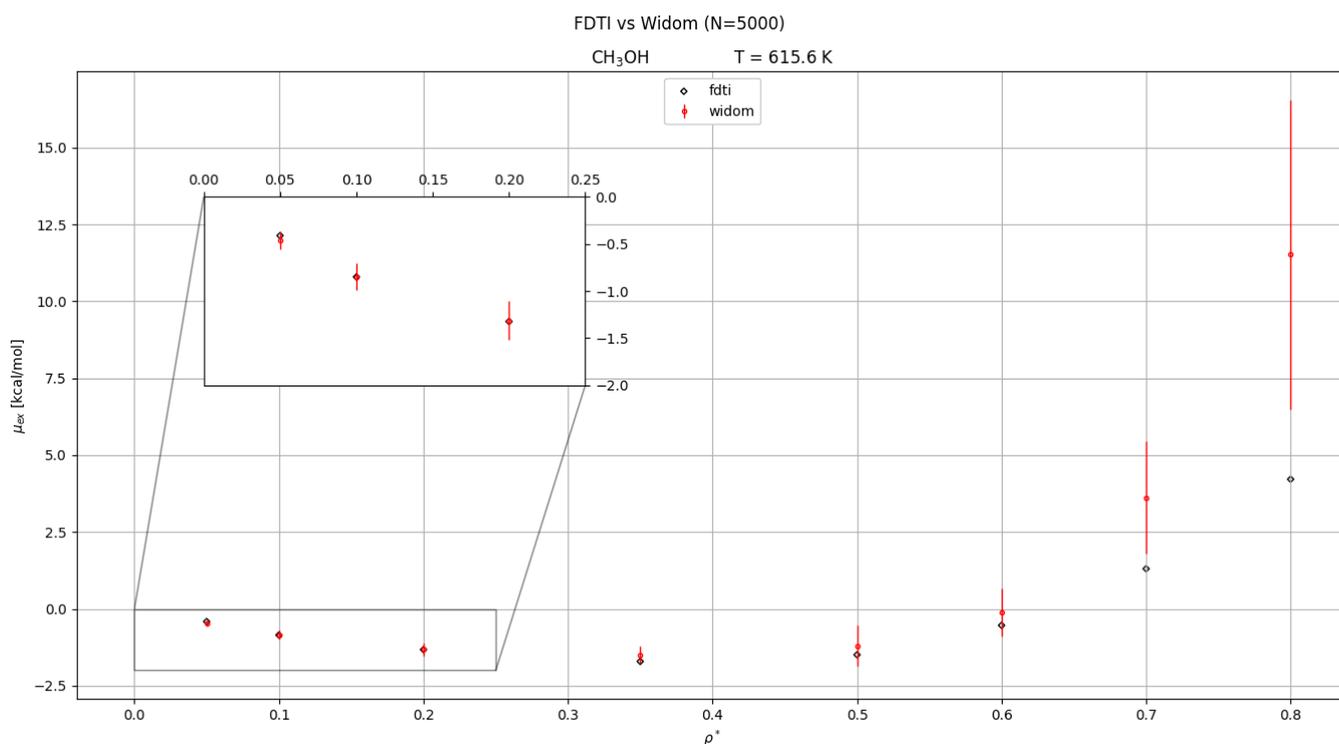


Figura 2: Comparación de resultados obtenidos para potencial químico en exceso del metanol mediante integración termodinámica y método de inserción de Widom, con 5.000 pruebas por intento. Se observa que para densidades de líquido el método de Widom falla en estimar el valor adecuado.

Otros enfoques para el cálculo de la presión implican su estimación a partir de las tensiones sobre planos generados por las fuerzas sobre los átomos. Al momento de la redacción de este texto estamos evaluando una variación del método de planos para dinámicas fuera de equilibrio (Kusudo et al., 2021). Con el mismo se tiene aviso de la componente de momento lineal del flujo producido por la aplicación de una fuerza al momento de calcular la tensión normal sobre el plano de evaluación. Cabe destacar que ciertas regiones de los reservorios deben descartarse para el cálculo de la presión, debido a la influencia de la interacción de las paredes con el fluido (ver Figura 3).

Distribución de O_M respecto a pared de reservorio

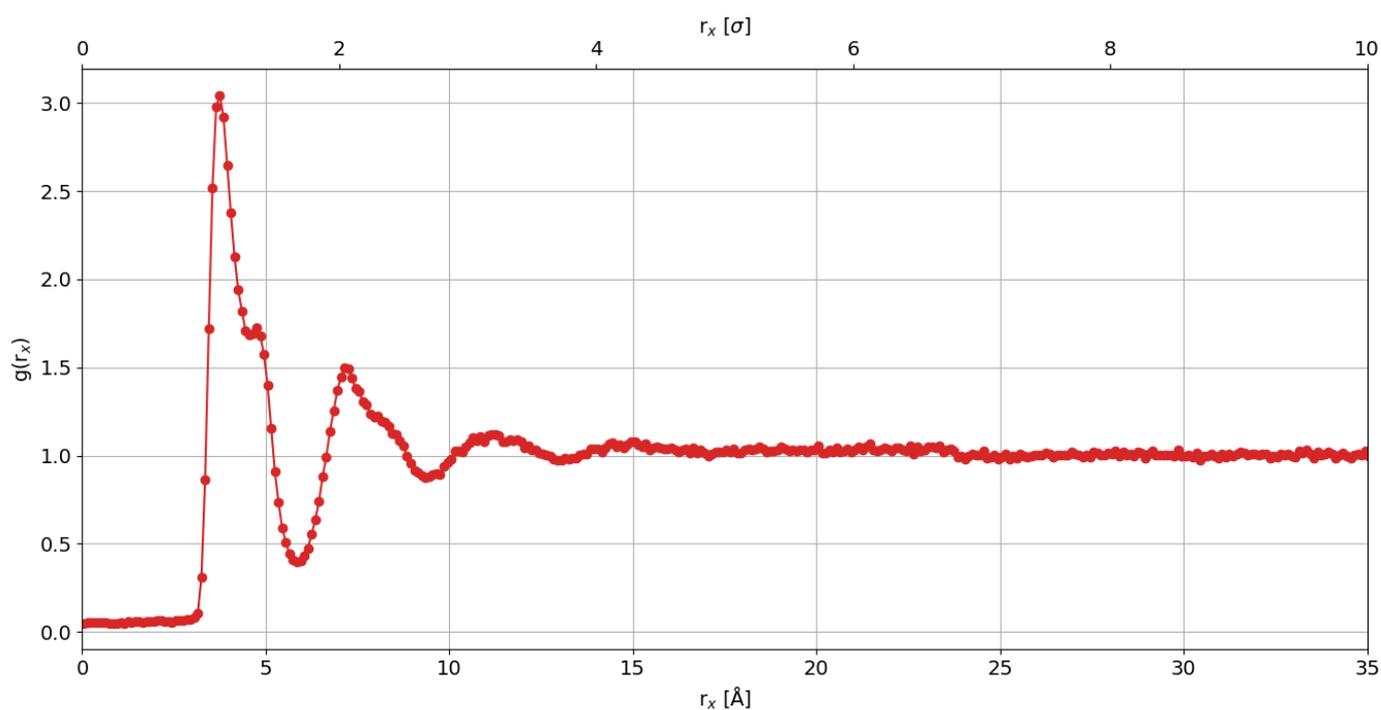


Figura 3: Distribución de oxígenos de metanol respecto a la pared de reservorio en dirección x . A partir de 8σ (28 \AA) la influencia de la interacción fluido-pared se considera nula a efectos de medición de la presión.

Conclusiones

Se ha abordado el estudio de mezclas de agua y metanol en una geometría simplificada que representa un medio poroso real de interés. Se han llevado a cabo simulaciones preliminares con el objetivo de seleccionar los métodos más adecuados para la obtención y evaluación de los parámetros de interés.

Actualmente nos encontramos en la etapa de preparación de simulaciones para la producción de datos. Hemos realizado simulaciones NVE en un sistema de dimensiones suficientemente grandes para generar estadística confiable, con el objetivo de analizar el comportamiento de la energía del sistema antes y después de la aplicación del campo de fuerza. Próximamente realizaremos simulaciones NVT, esperando encontrar una relación entre la diferencia de presiones, la fracción molar de la mezcla y el flujo neto de fluido.

Referencias

- Frenkel, D. & Smit, B. (2001). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Computational Science Series, Vol 1). Sin título (2.a ed.). Academic Press.
- Gonzalez-Salgado, D. & Vega, C. (2016). A new intermolecular potential for simulations of methanol: The OPLS/2016 model. *The Journal of Chemical Physics*, 145(3), 034508. doi: 10.1063/1.4958320
- Kusudo, H., Omori, T. & Yamaguchi, Y. (2021). Local stress tensor calculation by the method-of-plane in microscopic systems with macroscopic flow: A formulation based on the velocity distribution function. *The Journal of Chemical Physics*, 155(18), 184103. doi: 10.1063/5.0062889
- Pršlja, P., Lomba, E., Gómez-Álvarez, P., Urbič, T. & Noya, E. G. (2019). Adsorption of water, methanol, and their mixtures in slit graphite pores. *The Journal of Chemical Physics*, 150(2), 024705. doi: 10.1063/1.5078603
- Sahimi, M. (2011). *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches*. Sin título (2.a ed.). Wiley-VCH.

- Strong, S. E. & Eaves, J. D. (2016). The Dynamics of Water in Porous Two-Dimensional Crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(1), 189-207. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09387
- Vane, L. M. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(6), 553-588. doi: 10.1002/bbb.108
- Vega, C., Abascal, J. L. F. & Nezbeda, I. (2006). Vapor-liquid equilibria from the triple point up to the critical point for the new generation of TIP4P-like models: TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice. *The Journal of Chemical Physics*, 125(3), 034503. doi: 10.1063/1.2215612
- Zhu, F., Tajkhorshid, E. & Schulten, K. (2002). Pressure-Induced Water Transport in Membrane Channels Studied by Molecular Dynamics. *Biophysical Journal*, 83(1), 154-160. doi: 10.1016/s0006-3495(02)75157-6