

Pervaporación de Mezclas Agua-Metanol Mediante Nanotubos de Grafeno

Pervaporation of Water-Methanol Mixtures Through Graphene Nanotubes

Presentación: 8 y 9 de octubre de 2024

Doctorando:

Santiago MOSCA

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Argentina.

Grupo de Materiales Granulares (GMG), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.
smosca@frlp.utn.edu.ar

Director:

C. Manuel CARLEVARO

Codirector:

M. Federico CASTEZ

Resumen

Estudiamos la pervaporación de mezclas agua-metanol en un sistema de dos reservorios unidos por un tubo de grafeno mediante simulaciones de dinámica molecular. El calentamiento del sistema produce un flujo de mezcla a través del nanotubo. El factor de aumento en la concentración del soluto en la fase gaseosa resultante depende de la fracción molar inicial de la mezcla y del radio del nanotubo.

Palabras clave: Fluidos confinados, Simulación, Medios porosos, Agua, Metanol, Pervaporación.

Abstract

We studied the pervaporation of water-methanol mixtures in a system of two reservoirs joined by a graphene tube using Molecular Dynamics simulations. The heating of the system produces a mixture flow through the nanotube. The increase factor in the solute concentration depends on the mixture's initial molar fraction and the nanotube radius.

Keywords: Confined fluids, Simulation, Porous media, Water, Methanol, Pervaporation.

Introducción

Las soluciones de agua y alcohol están presentes en una variedad de campos de la ciencia y la tecnología, en actividades como la producción de biocombustibles, el tratamiento de aguas residuales o la extracción de solventes (Bellido-Peralta et al., 2023). El estudio del uso de materiales porosos para la separación de estas mezclas reviste importancia dado el comportamiento diferente de un fluido confinado respecto al mismo como *bulk*. El uso de geometrías 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., 2019) indican que, para poros hidrofóbicos, la mezcla de agua con metanol propicia que la primera sea adsorbida a presiones mucho más bajas que si estuviera pura debido a la formación de enlaces de hidrógeno con el metanol, que es adsorbido más fácilmente. Es nuestro interés analizar si estas características permiten mejorar los procesos de separación de estos componentes.

Metodología

Nuestro sistema está compuesto por dos reservorios delimitados por paredes de grafeno y unidos por un tubo cilíndrico del mismo material. Las estructuras fueron generadas con el plugin de VMD «Carbon / Boron Nitride Nanotube Builder» (Humphrey et al., 1996). Para determinar la geometría se usa una longitud de referencia σ_r de 3,5 Å. Este valor es próximo a los del parámetro σ para las interacciones O-O del agua y del metanol en los modelos de potencial de Lennard-Jones usados, siendo σ la distancia entre dos partículas donde la energía potencial cambia de atractiva a repulsiva. Las paredes cuadradas constan de una sola capa y miden $18,0 \sigma_r$ de lado, mientras que los tubos tienen $37,5 \sigma_r$ de largo y se estudiaron dos radios diferentes: 1,5 y 3,0 σ_r (ver Figura 1).

Para unir las paredes con el tubo y relajar la red de grafeno se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular con el paquete LAMMPS (Thompson et al., 2022). Las interacciones de la red de grafeno se modelaron con el potencial REBO (Brenner et al., 2002). Las corridas se realizaron bajo ensamble NVT a 298 K, con una duración de 1 ns y un paso temporal de 1 fs. Para evitar la rotación de la estructura producto de las vibraciones de la red se fijaron a su posición original las partículas periféricas de las paredes. En estas simulaciones se aplicaron condiciones de borde periódicas en las tres dimensiones. Durante el resto de las simulaciones, con el fluido ya incorporado, los átomos de carbono se mantuvieron inmóviles.

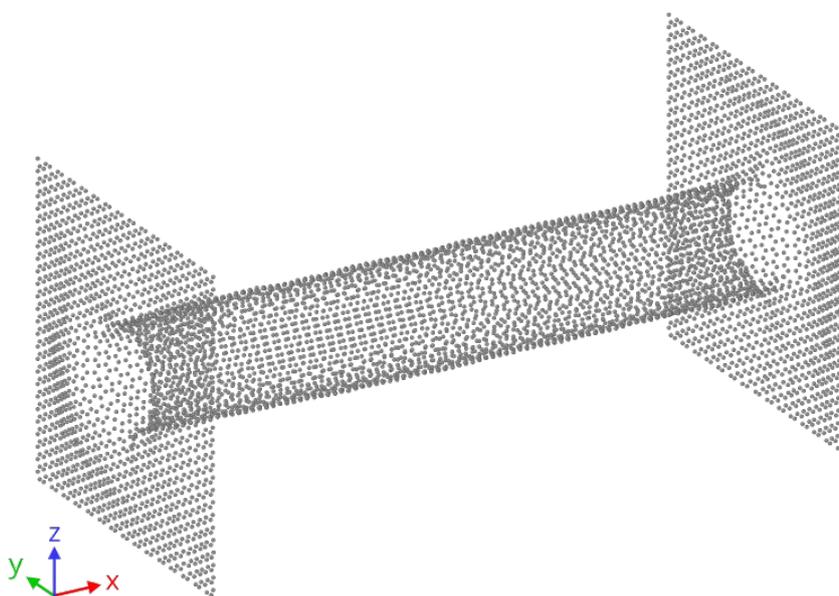


Figura 1: Representación gráfica de las paredes de los reservorios y el tubo. Las paredes de grafeno modificadas al final de los reservorios en la dirección x no se muestran.

Modelamos el fluido utilizando 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 y 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 del trabajo de Pršlja et al. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se computaron con el método PPPM (Hockney y Eastwood, 1988). Todas las simulaciones del sistema paredes-fluido se realizaron mediante dinámica molecular con el paquete LAMMPS, con un paso temporal de 2 fs tanto para ensambles NVT como NPT. En ellos se empleó un termostato Nosé-Hoover con constante de amortiguamiento de 0,2 ps y un barostato isobárico con constante de amortiguamiento 2 ps.

Obtuvimos densidades de fluido a 1 atm y 298 K mediante simulaciones NPT de sistemas *bulk*, con 4096 moléculas cada uno, para agua, metanol, y un número de concentraciones de interés. Las densidades de equilibrio obtenidas se usaron para llenar los reservorios de los sistemas con paredes de grafeno. Simulaciones NVT a 298 K en el sistema de reservorios determinaron que para soluciones con fracciones molares iguales o inferiores a 0,02 la mezcla no ingresa en el tubo, mientras que para concentraciones de metanol iguales o superiores a 0,115 las mezclas lo llenan completamente. Durante este proceso, para las mezclas que ingresaron al tubo, se realizaron etapas intermedias de relleno de los reservorios para mantener la densidad de equilibrio obtenida previamente. En estas simulaciones ambos reservorios tenían la misma longitud que el tubo.

Escogimos las fracciones molares de 0,115 y 0,692 para estudiar el proceso de pervaporación. A partir de los sistemas reservorios-mezcla a 298 K se realizaron dos tipos de simulaciones. Uno consistió en remover las paredes de grafeno y simular el fluido en ensamble NVT a una temperatura de 398 K. Con este proceso se obtuvo la concentración de la fase gaseosa *bulk*, tomada como referencia para evaluar la pervaporación a través de los nanotubos. El otro tipo de simulaciones modificó la geometría del sistema, consistiendo ahora de reservorios asimétricos. Para ello se tomaron las configuraciones de equilibrio de las mezclas y, considerando las condiciones periódicas de las simulaciones de donde se obtuvieron, se trasladó el fluido contenido en un reservorio hacia el extremo más alejado del tubo de la mezcla en el reservorio opuesto. Así obtuvimos un reservorio con el doble de su longitud inicial y lleno de fluido, mientras que el otro mantuvo su longitud, pero quedó vacío. Finalmente, las condiciones de borde periódicas se conservaron para las dimensiones perpendiculares al tubo, pero los extremos de los reservorios se cerraron con paredes de grafeno modificado, cuya su interacción con el fluido se ajustó para ser repulsiva a corto alcance. La condición de borde en la dirección paralela al tubo se modificó a no periódica, y se utilizó una variación del método PPPM para las interacciones electrostáticas de largo alcance (Yeh y Berkowitz, 1999). En esta configuración (ver Figura 2) se realizaron simulaciones NVT a 398 K para los radios y las dos fracciones molares de interés, y a 298 K para ambos radios y la concentración más diluida.

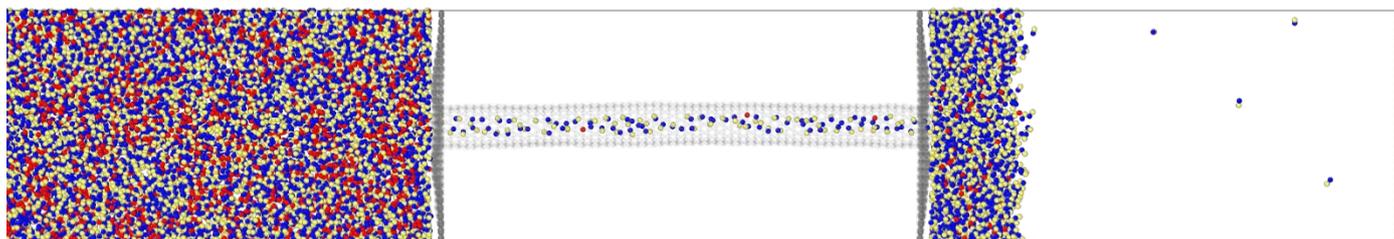


Figura 2: Representación gráfica de configuración para $R 1,5 \sigma_r$, $X_m 0,692$ y $T 398$ K. En rojo se muestran oxígenos de H_2O , en azul y amarillo oxígenos y metilos de MeOH, gris para grafeno de tubo y reservorios, y naranja para grafeno modificado de extremos de reservorio. Del reservorio izquierdo se muestra sólo la mitad más próxima al tubo.

Resultados y discusión

Las simulaciones realizadas con los reservorios asimétricos para la fracción molar 0,115 y temperatura 298 K indicaron que, para ambos radios, el carácter hidrofóbico del tubo impidió el paso de la mezcla desde el reservorio lleno. Sin embargo, el calentamiento a 398 K generó las condiciones para el establecimiento de un flujo a través del nanotubo. El proceso hasta el nuevo punto de equilibrio requirió, para el radio menor, entre 4 a 6 veces el tiempo necesario en el radio mayor.

La distribución de los componentes de la mezcla dentro del tubo se relaciona con el espacio disponible. En el radio más pequeño el oxígeno del metanol ocupa preferencialmente el centro del tubo, mientras que el metilo y el oxígeno del agua comparten espacio hacia las proximidades de la pared (ver Figura 3). Sin embargo, casi la mitad del nanotubo permanece vacío, por lo que el arreglo de las moléculas pareciera ser de régimen *single file* (Taloní et al., 2017). También se observa que la composición de la mezcla cambia a lo largo del

proceso, encontrando mayor cantidad de agua durante la pervaporación que al final de esta. En el radio mayor, en cambio, hay una distribución en capas gracias al espacio disponible. Para la fracción molar más diluida el agua se dispone en tres vetas, mientras que el metanol se encuentra principalmente hacia la pared del nanotubo (ver Figura 4). En esta capa exterior, nuevamente, metilo y oxígeno del agua comparten espacio. Estas características morigeran el carácter hidrofóbico del tubo y permiten un desarrollo más veloz del proceso, así como una diferencia en las concentraciones obtenidas por pervaporación en el reservorio de destino.

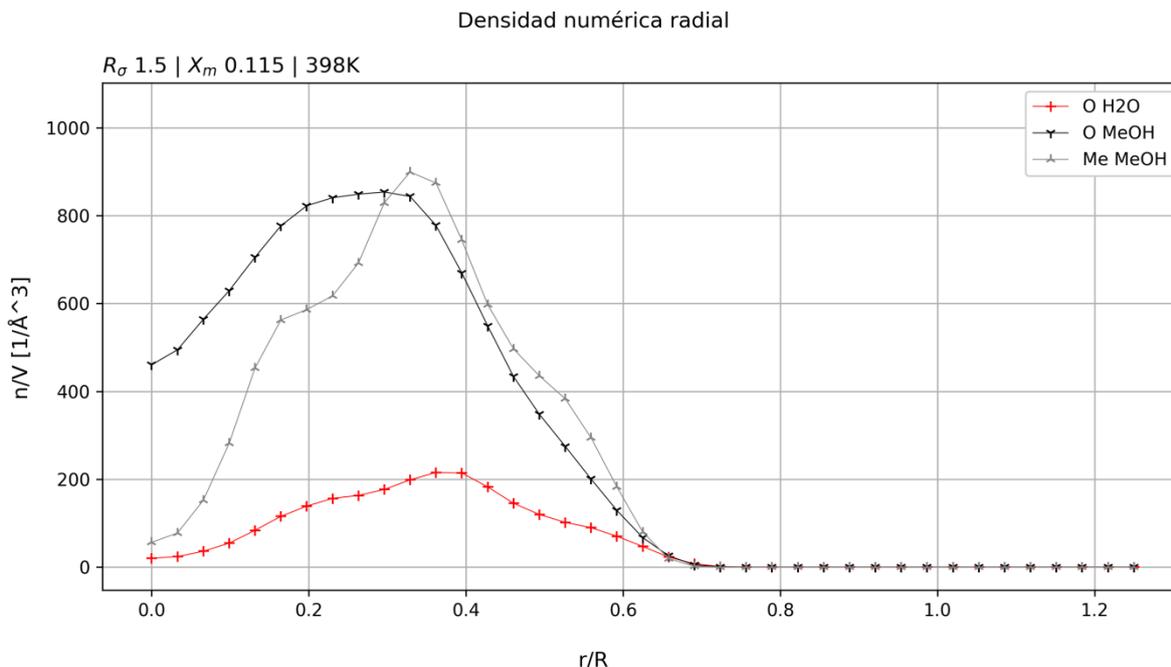


Figura 3: Densidad numérica radial de la concentración más diluida dentro del tubo de menor radio al final de la pervaporación.

El efecto de la pervaporación en la concentración del gas obtenido es notable, sobre todo en la concentración más diluida (ver Figura 5). En la proximidad de la boca de salida del tubo las densidades y concentraciones son comparables a las del fluido *bulk* en fase líquida, mientras que para la fase gaseosa el incremento de la concentración, tomando como referencia la concentración gaseosa *bulk*, varía entre un mínimo de 5 % para X_m 0,692 hasta 77 % para X_m 0,115.

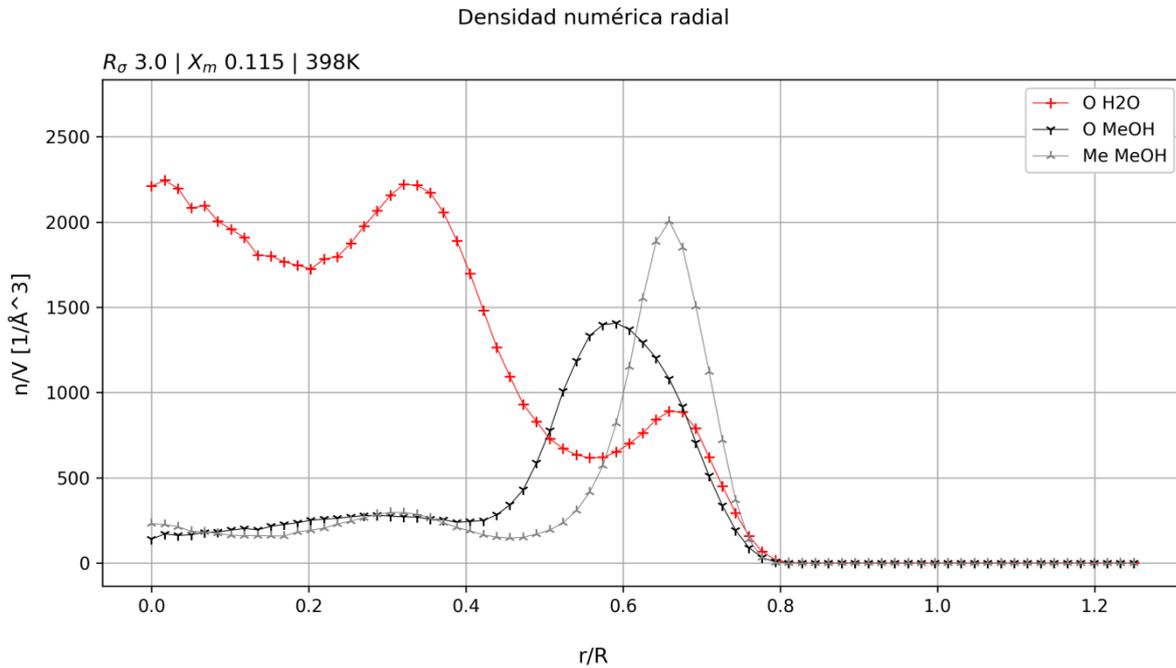


Figura 4: Densidad numérica radial de la concentración más diluida dentro del tubo de mayor radio al final del proceso.

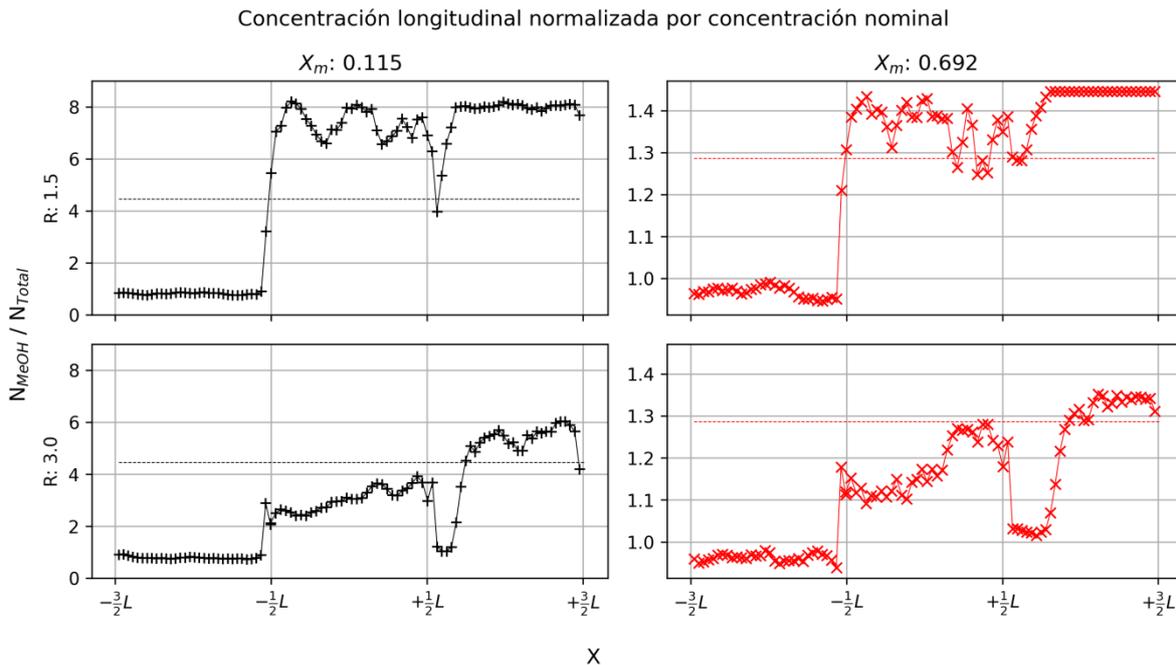


Figura 5: Concentración longitudinal normalizada por concentración nominal. En línea discontinua se representa la concentración del gas en *bulk*. La longitud L de tubo es igual a 131,25 Å. El tubo comprende desde $-\frac{1}{2}L$ a $+\frac{1}{2}L$, a su izquierda y derecha los reservorios de origen y destino de pervaporación, respectivamente.

Conclusiones

Se ha estudiado un rango de mezclas de agua y metanol en un sistema de geometría simplificada que representa un medio poroso real de interés. Se han realizado una serie de simulaciones para caracterizar estas mezclas en una situación de equilibrio. Finalmente se determinó en otra etapa de simulación los efectos del calentamiento de la mezcla en situación de confinamiento.

Los efectos del uso de dispositivos de grafeno para el enriquecimiento de las mezclas a través del proceso de pervaporación son notables, especialmente para la concentración estudiada más diluida y el radio más pequeño. Es posible que el régimen de transporte *single file* contribuya a un flujo diferenciado del metanol respecto del agua en comparación con el régimen del radio mayor.

Referencias

- Bellido-Peralta, R., Leoni, F., Calero, C. y Franzese, G. (2023). Size-pore-dependent methanol sequestration from water-methanol mixtures by an embedded graphene slit. *Molecules*, 28(9). doi:10.3390/molecules28093697
- Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B. y Sinnott, S. B. (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for 3 hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4), 783-802. doi:10.1088/0953-8984/14/4/312
- Gonzalez-Salgado, D. y 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
- Hockney, R. W. y Eastwood, J. (1988). *Computer simulation using particles*. Adam Hilger.
- Humphrey, W., Dalke, A. y Schulten, K. (1996). VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33–38. doi:10.1016/0263-7855(96)00018-5
- Pršlja, P., Lomba, E., Gómez-Álvarez, P., Urbič, T. y 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
- Taloni, A., Flomenbom, O., Castañeda-Priego, R. y Marchesoni, F. (2017). Single file dynamics in soft materials. *Soft Matter*, 13, 1096–1106. doi:10.1039/C6SM02570F
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C. y Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271, 108171. doi:10.1016/j.cpc.2021.108171
- 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. y 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

Yeh, I.-C. y Berkowitz, M. L. (1999). Ewald summation for systems with slab geometry. *The Journal of Chemical Physics*, 111(7), 3155–3162. doi:10.1063/1.479595