

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES DE MODELOS DE CARBÓN ACTIVADO UTILIZANDO SIMULACIÓN MOLECULAR

DETERMINATION OF TEXTURAL PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON MODELS USING MOLECULAR SIMULATION

Florianne Castillo-Borja^{1,*}, Virginia Hernández-Montoya¹, Erika González-Ramírez¹, Christian O. Díaz-Ovalle², Ulises I. Bravo-Sánchez¹

(1) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Av. López Mateos 1801 Ote., 20256, Aguascalientes- México

(2) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Roque, Departamento de Ingenierías, km 8 carretera Celaya-Juventino Rosas, Celaya, 38124, Guanajuato – México

(*e-mail: florianne.cb@aguascalientes.tecnm.mx)

Recibido: 20/05/2022 - Evaluado: 10/06/2022 - Aceptado: 29/06/2022

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron modelos de carbones virtuales generados por medio de la aglomeración de diferentes unidades estructurales básicas (UEB), cuya geometría es similar a la reportada experimentalmente para los carbones activados. La caracterización de los carbones virtuales (área superficial, distribución del tamaño y volumen de los poros) se realizó por métodos geométricos. Para clasificar a los modelos generados de acuerdo con la tipología propuesta por Brunauer, se calcularon isothermas de adsorción de nitrógeno por medio de simulación molecular Monte Carlo, utilizando el colectivo gran canónico. Los resultados obtenidos mostraron que los carbones activados virtuales tienen microporos y la isoterma de adsorción del nitrógeno es tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la cual es característica de sólidos microporosos. Los resultados se compararon con datos experimentales reportados en la literatura y se observó que existe una adecuada concordancia para las propiedades texturales obtenidas.

ABSTRACT

In this work, virtual carbon models generated by the agglomeration of different basic structural units, whose geometry is similar to that reported experimentally for activated carbons, were studied. The characterization of the virtual carbons (surface area, size distribution and volume of the pores) was carried out by geometric methods. In order to classify the generated models according to the typology proposed by Brunauer, Nitrogen adsorption isotherms were calculated by means of Monte Carlo molecular simulation, using the Grand Canonical ensemble. The results obtained showed that the virtual activated carbons have micropores and the nitrogen adsorption isotherm is type I according to IUPAC classification, which is characteristic of microporous solids. The results were compared with experimental data reported in the literature and it was observed that there is an adequate agreement for the textural properties obtained.

Palabras clave: Monte Carlo, colectivo gran canónico, material carbonoso, caracterización textural
Keywords: Monte Carlo, grand canonical ensemble, carbonaceous material, textural characterization

INTRODUCCIÓN

Los materiales carbonosos tienen una gran área superficial que resulta atractiva para la adsorción de diversos contaminantes en fase acuosa y gaseosa. Estos materiales se han utilizado durante muchos años en diferentes aplicaciones como son la separación y/o almacenamiento de gases, soporte para catálisis y purificación de agua. Los carbones no grafitizables se sintetizan a partir de precursores lignocelulósicos que contienen poco hidrógeno y/o mucho oxígeno, tales como maderas, cáscaras de coco, bagazo de caña, cáscara de almendra, cáscara de maní, cáscara de palmiste, entre otros residuos agrícolas (Neme *et al.*, 2022). Estos materiales tienen una gran rigidez estructural, diferentes tipos de hibridación del carbono, un bajo grado de orientación y presentan una estructura porosa derivada del desprendimiento de materias volátiles. Algunos ejemplos son el carbón vegetal, el negro de carbono, hollín, carbón mineral y algunas antracitas. En los sólidos no grafitizables las unidades estructurales básicas son estructuras aromáticas planas formadas por grupos de entre 10 y 20 anillos que habitualmente forman apilamientos de 2-4 unidades más o menos paralelos.

Específicamente, los materiales porosos, como los carbones activados, se pueden estudiar desde el punto de vista de simulación computacional, generando diferentes estructuras formadas por unidades estructurales básicas representadas por geometrías de pentágonos y hexágonos. Así, el diseño molecular de estos materiales porosos se realiza a partir de bloques predefinidos, donde se pueden agregar diferentes grupos funcionales para estudiar su química superficial. Después de acomodar estas estructuras iniciales de forma aleatoria se obtiene un modelo de un material amorfo con diferentes tamaños de poros. Otra alternativa de diseño es el modelo de rendija o slit-pore. Este modelo se basa en la evidencia experimental de que la estructura porosa de muchos carbones se puede considerar como una colección independiente de poros de hendidura, con las paredes de los poros hechos de un número infinito de láminas de grafeno. Este modelo es simple y fácil de usar, sin embargo, ignora los efectos de borde, la interconectividad de los poros, las irregularidades en la morfología de los poros y otros factores que influyen significativamente en la adsorción en los carbones activados (Liu & Monson, 2005).

En los modelos virtuales del carbón, las coordenadas atómicas de los materiales son conocidas, y se puede calcular la distribución de tamaño de los poros (PSD), así como otras propiedades texturales como el área superficial. Estas propiedades se obtienen usando el método de inserción geométrico. Este método se basa en generar inserciones aleatorias de moléculas de nitrógeno o helio dentro de las estructuras de los materiales porosos y contabilizar el número de inserciones sin traslapes con el material poroso (Kupgan *et al.*, 2017). Las ventajas de aplicar la simulación computacional al proceso de adsorción es que se puede estudiar el efecto de diversos grupos funcionales, tamaños de poros y propiedades texturales de los materiales porosos y comprender el mecanismo de adsorción de diferentes contaminantes del agua y aire. El estudio de materiales carbonosos en el área de simulación molecular incluye diferentes enfoques, por ejemplo, la adsorción de CH₄ y CO₂ en modelos de carbón generados a partir de grafeno (Gonciaruk & Siperstein, 2015); el efecto de vapor de agua en la adsorción de C₆H₆ (Huang *et al.*, 2020); el confinamiento de líquidos iónicos en carbones (Lahrar *et al.*, 2020); la fisorción de H₂ en poros del tipo rendija (Karki *et al.*, 2021); la influencia de diferentes grupos funcionales, la densidad y el tamaño de los mesoporos sobre el tipo de compuestos aromáticos que se adsorben en carbón (Gu *et al.*, 2021). Entonces, el presente trabajo tiene como finalidad generar diferentes modelos de carbones activados variando el tipo y número de unidades estructurales, caracterizar los modelos generados por métodos geométricos y adsorción de nitrógeno y finalmente y evaluar su efecto sobre diferentes propiedades texturales.

MATERIALES Y METODOS

Para el diseño de los carbones activados virtuales se han utilizado unidades estructurales similares al fullereno, pues se ha observado su presencia de forma experimental en carbones mediante microscopía electrónica de alta resolución (DiBiase & Sarkisov, 2013). De esta forma, la unidad básica que se ha considerado para el modelo de carbón activado es el coroneno y sus variantes, ya que su estructura molecular es compatible con el tamaño (> 1 nm) de los fragmentos grafiticos observados experimentalmente en el carbón activado. Así, para diseñar los modelos de carbón activado se han considerado las siguientes etapas (DiBiase & Sarkisov, 2013):

1. Generar una caja cúbica con dimensiones de 40 Å por lado con un empaque aleatorio de fragmentos rígidos de carbón utilizando el software PACKMOL (Martínez *et al.*, 2009). Se probaron diferentes modelos (Figura 1) replicando la estructura plana del coroneno y en otros casos se incluyeron fragmentos de carbón con curvatura (coranuleno). Adicionalmente, se consideraron coronenos decorados con grupos hidroxilo para analizar su efecto en las propiedades texturales. Finalmente, se estudia la combinación de los tres tipos de unidades estructurales básicas. En la Figura 1 se muestran las tres unidades empleadas y se puede observar que los átomos de carbono se representan con esferas grises, los hidrógenos son de color blanco y los oxígenos de color rojo.

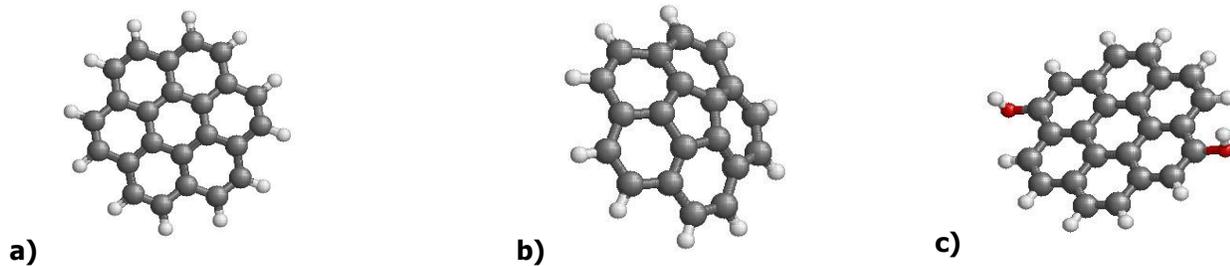


Fig. 1: Unidades estructurales básicas: a) Coroneno, b) Coranuleno, c) Coroneno con grupos hidroxilo

2. Caracterizar los materiales porosos en términos de su área superficial accesible (S_A), el volumen de poro accesible (V_{PO}), la fracción de volumen de poros FV y la distribución del tamaño de poros (PSD). Se usó el software Poreblazer v4.0, un algoritmo que permite calcular diferentes propiedades texturales de materiales porosos empleando métodos geométricos que permiten explorar el espacio poroso accesible a una partícula de helio o nitrógeno sin traslapes con la estructura del adsorbente.

3. Calcular las isothermas de adsorción para los modelos de carbón activado usando simulaciones GCMC. La cantidad de nitrógeno adsorbido en exceso, n^{ex} se calcula usando la Ecuación 1 (Sarkisov, *et al.*, 2020):

$$n^{ex} = n^{abs} + V_{He} \cdot \rho_{bulk} \quad (1)$$

donde n^{abs} es la cantidad adsorbida absoluta de N_2 durante la simulación, V_{He} es el volumen de poros detectado usando moléculas de He y ρ_{bulk} es la densidad del gas a una presión y temperatura dada. Los resultados de adsorción para cada carbón activado se ajustaron al modelo de Langmuir (Ecuación 2):

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} = \frac{v}{v_m} \quad (2)$$

donde θ es la fracción cubierta por una capa monomolecular de gas adsorbido, P es la presión del sistema, K es la constante de equilibrio de adsorción, v es el volumen adsorbido en exceso medido en cm^3/g de adsorbente y v_m es el volumen adsorbido cuando existe una capa monomolecular completa.

Para calcular las isothermas de adsorción de nitrógeno se utiliza el software RASPA (Dubbeldam *et al.*, 2016). Se aplican condiciones de frontera periódica en las tres direcciones espaciales, un radio de corte de 20 Å para las interacciones Lennard-Jones. Para las interacciones electrostáticas de largo alcance se utilizó el método de sumas de Ewald con una precisión de 1×10^{-6} . Todos los fragmentos de carbón se consideraron rígidos y la energía de interacción sólido-sólido es despreciable. Para el helio se considera un solo sitio de interacción Lennard-Jones. En el caso del nitrógeno se considera a la molécula rígida con 3 sitios de interacción Lennard-Jones, colocados en las posiciones de los átomos y un sitio adicional colocado en el centro de masa de la molécula, así como cargas puntuales en estos sitios. Los parámetros de interacción se reportan en DiBiase & Sarkisov (2013).

Se utilizaron para cada presión calculada en las isotermas de adsorción, 1500 ciclos Monte Carlo para equilibrar los sistemas y posteriormente otros 2000 ciclos, en cada ciclo se realizaron movimientos de traslación, rotación, reinsertión e intercambio de las moléculas de nitrógeno con el reservorio, con la misma probabilidad para cada tipo de movimiento. Un ciclo Monte Carlo es un máximo de entre 20 y N-movimientos con N el número de moléculas en el sistema (Dubbeldam *et al.*, 2016). Se realizaron 2000 ciclos adicionales para verificar si existía cambios en las cantidades adsorbidas, pero no se observaron cambios significativos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de comparar el efecto del número y tipo de unidades estructurales básicas (UEB) sobre las propiedades texturales de los materiales carbonosos, se generaron diferentes modelos de carbones, de acuerdo con las combinaciones que se muestran en la Tabla 2. Se calculó con el software PoreBlazer v4.0 la densidad del material, ρ y utilizando una molécula de nitrógeno como partícula de prueba se calculó S_A y V_{PO} . Cuando se usa una partícula de prueba de helio se calculó FV. Los modelos se generaron por triplicado cambiando aleatoriamente las coordenadas atómicas de los fragmentos de carbón y, se reportan en la Tabla 2 el promedio de las propiedades.

En general, se puede observar que cuando se utilizan 50 UEB, la curvatura del coranuleno ocasiona que el área superficial, el volumen de poros accesibles y su fracción total, aumenten en el modelo 2 con respecto a lo obtenido cuando se utilizan coronenos simples (modelo 1) y coronenos funcionalizados (modelo 3). En el caso de utilizar una mezcla de los 3 tipos de UEB (modelo 4) se obtiene también un aumento en las propiedades con respecto al coroneno (modelo 1) y coroneno funcionalizado (modelo 3), debido a la tortuosidad generada por la combinación de UEB. El efecto de agregar grupos hidroxilo en la periferia de los coronenos (modelo 3) ocasionó una disminución no significativa del área superficial y volumen de poros, con respecto al modelo 1. Cuando se aumenta a 100 UEB, igualmente, se observa que el modelo con coranulenos (modelo 6) tiene propiedades texturales más altas con respecto a los modelos 5, 7 y 8. Todos los modelos se generaron en una caja cúbica con las mismas dimensiones y, al aumentar el número de UEB, el empaquetamiento ocasiona que exista menor posibilidad de que se formen poros donde pueda difundirse el gas, reduciendo así el valor de las propiedades texturales.

Tabla 2: Propiedades texturales de los modelos de carbón activado

Modelo	Tipo de UEB	Número UEB	ρ (g/cm ³)	S_A (m ² /g)	V_{PO} (cm ³ /g)	FV
1	Coroneno	50	0.389	4185.96 ± 277.96	1.838 ± 0.014	0.715 ± 0.005
2	Coranuleno	50	0.324	5419.12 ± 398.99	2.401 ± 0.022	0.779 ± 0.007
3	Coroneno_OH	50	0.431	4154.74 ± 431.44	1.659 ± 0.023	0.715 ± 0.010
4	Coroneno Coranuleno Coroneno_OH	20 15 15	0.382	4774.23 ± 405.67	1.949 ± 0.014	0.745 ± 0.005
5	Coroneno	100	0.778	1029.14 ± 103.18	0.476 ± 0.033	0.371 ± 0.026
6	Coranuleno	100	0.649	1922.88 ± 23.81	0.789 ± 0.009	0.512 ± 0.006
7	Coroneno_OH	100	0.861	952.887 ± 98.75	0.416 ± 0.031	0.358 ± 0.026
8	Coroneno Coranuleno Coroneno_OH	40 30 30	0.764	1180.40 ± 64.09	0.537 ± 0.017	0.410 ± 0.013

En la Figura 2 se muestran las PSD totales, es decir se consideran poros abiertos y cerrados, para una réplica de cada modelo de carbón. Se observa una amplia distribución de tamaños de microporos para los modelos con 50 UEB en los casos cuando se utilizan coronenos y coranulenos (2-20 Å). En el caso del modelo 2 que tiene la mayor área superficial y volumen de poros, se observa que sus PSD abarcan poros de diferentes tamaños, y aunque el modelo 1 tiene menor área superficial por tratarse de fragmentos planos, se obtienen PSD similares. Uno de los efectos del grupo funcional hidroxilo fue que se disminuye en promedio el tamaño de poros y se podría considerar que se forman principalmente poros con tamaños menores a 10 Å.

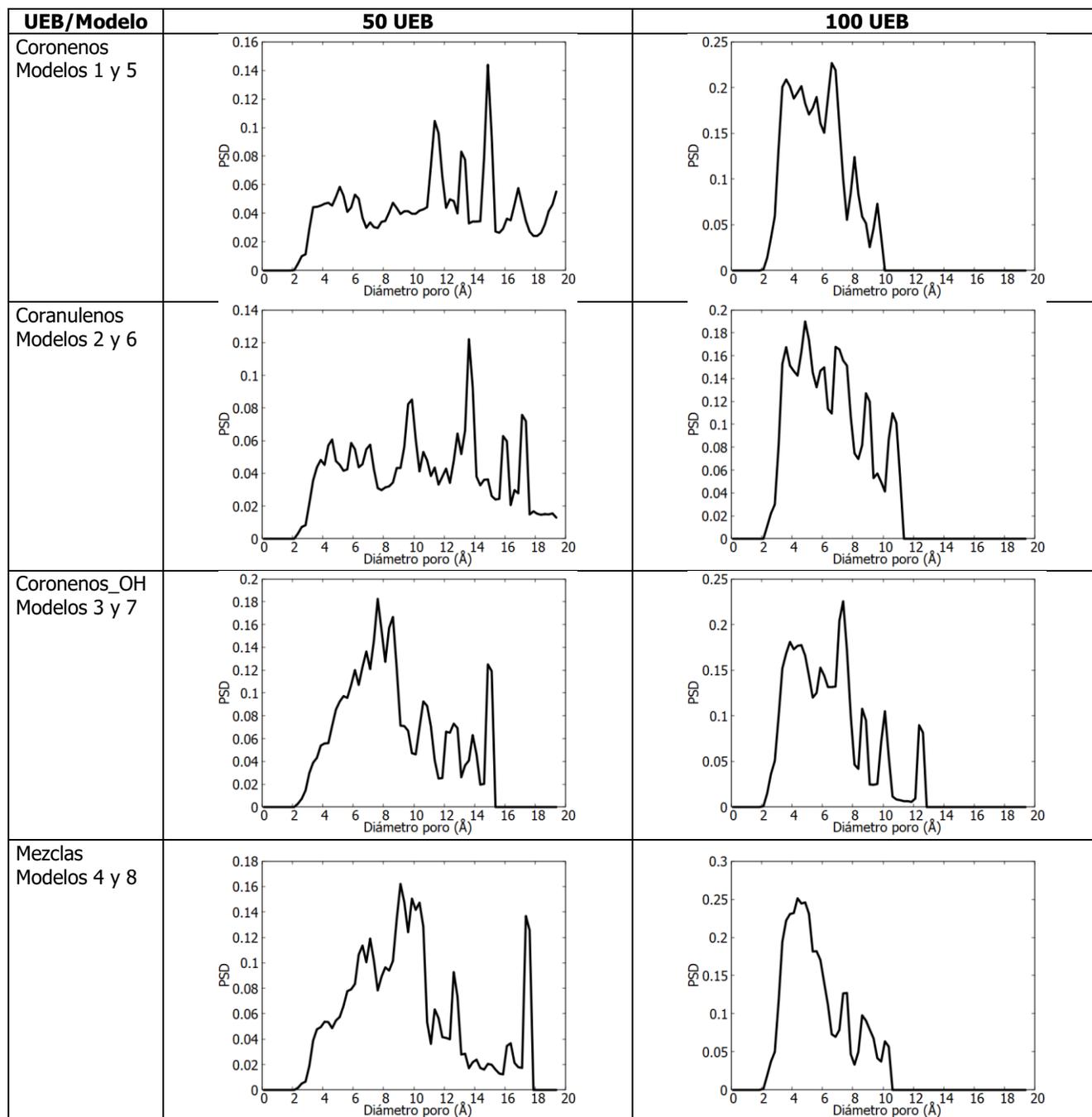


Fig. 2: Distribución de tamaño de poros PSD de los modelos de carbón activado

En el caso de los modelos con 100 UEB se aprecia el efecto de una menor disponibilidad de espacios libres para acomodar un mayor número de fragmentos de carbón, dando como resultado PSD más angostas, mejor definidas y centradas alrededor de 2-10 Å. Es decir, poros de tamaño más homogéneo, con respecto a los demás modelos. Conforme a los resultados de la Tabla 2 y Figura 2, se espera que las isothermas de adsorción de gases en los modelos de carbón sigan el comportamiento de una isoterma tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isoterma indica que el adsorbato se adsorberá sobre la superficie porosa al aumentar la presión hasta que se forma una monocapa.

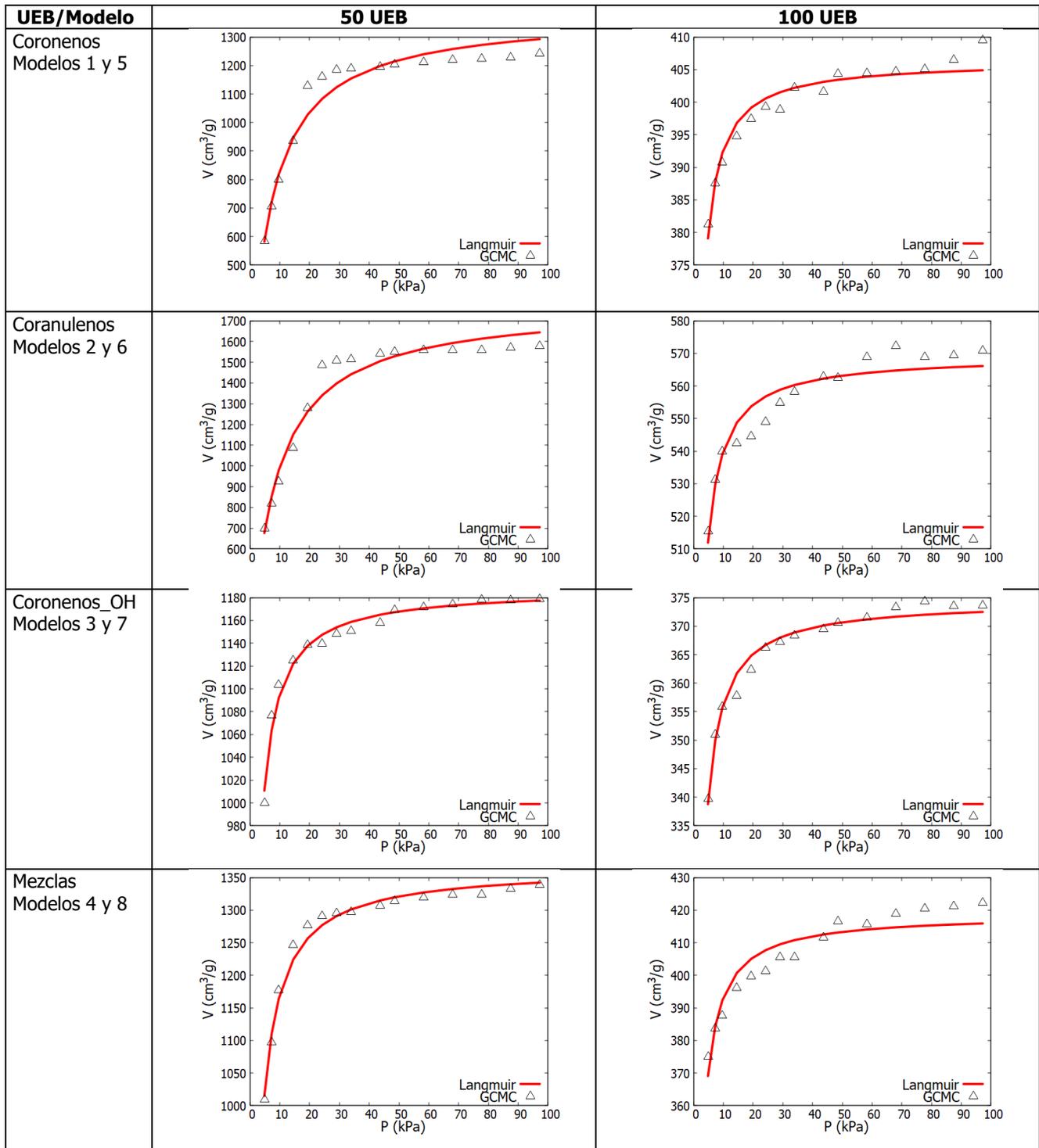


Fig. 3: Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para los modelos de carbón activado.

Los resultados obtenidos de las simulaciones GCMC, utilizando el software RASPA, se muestran en forma de isotermas de adsorción en exceso, en los gráficos de la Figura 3. En este caso se varió la presión del gas, en kPa,

hasta alcanzar la presión de vapor del N_2 a temperatura constante de 77 K y en el eje vertical se reporta el volumen de gas adsorbido en exceso por gramo de adsorbente. Las isotermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir y se observa que el volumen máximo adsorbido es mayor para los modelos 2 y 6 con coranulenos (Tabla 3), cuando se comparan contra los modelos con la misma cantidad de UEB. Se obtuvieron además la constante de equilibrio de adsorción, K y el coeficiente de correlación, R^2 .

Tabla 3: Parámetros de la isoterma de Langmuir para los modelos de carbón activado

UEB/Modelo	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	K (Pa^{-1})	R^2
1	1381.1	0.00015	0.98
2	1778.0	0.00012	0.97
3	1187.7	0.00011	0.97
4	1365.3	0.00059	0.98
5	406.3	0.0028	0.94
6	569.2	0.0018	0.91
7	374.4	0.0019	0.97
8	418.6	0.0015	0.89

En todos los casos las isotermas de adsorción evidencian la presencia de microporos y el efecto del número de las UEB utilizadas sobre la capacidad de adsorción de los modelos de carbón es más notorio para los modelos con 50 UEB, mientras que en el caso de 100 UEB se obtienen volúmenes de adsorción más cercanos a los que se reportan generalmente para algunos carbones activados experimentales. Por ejemplo, de acuerdo con lo reportado por Allwar *et al.* (2008) en su trabajo experimental prepararon carbones activados mediante pirólisis usando como precursor residuos de las cáscaras del fruto de la palma de aceite activados con $ZnCl_2$. En la caracterización textural de estos carbones se obtuvieron áreas superficiales en el orden de $1429-1134.74 m^2/g$, los adsorbentes tienen microporos en el rango de $17.6-18.4 nm$ y el volumen de los microporos está en el rango de $0.74-0.619 cm^3/g$. En el caso de las isotermas de adsorción de nitrógeno se obtuvieron volúmenes máximos adsorbidos en el rango de $360-480 cm^3/g$. Estos resultados, a excepción del diámetro de poro, se asemejan a los obtenidos en los modelos 6 a 8 con 100 UEB. En la Figura 4a se muestra la visualización del modelo 7 y en la Figura 4b se muestran las trayectorias que recorre una molécula de nitrógeno a través de los poros accesibles para el tamaño de esta partícula a través de este modelo, en donde se aprecian los diferentes tamaños de microporos. La visualización de la Figura 4 se realiza en el software OVITO (Stukowski, 2010).

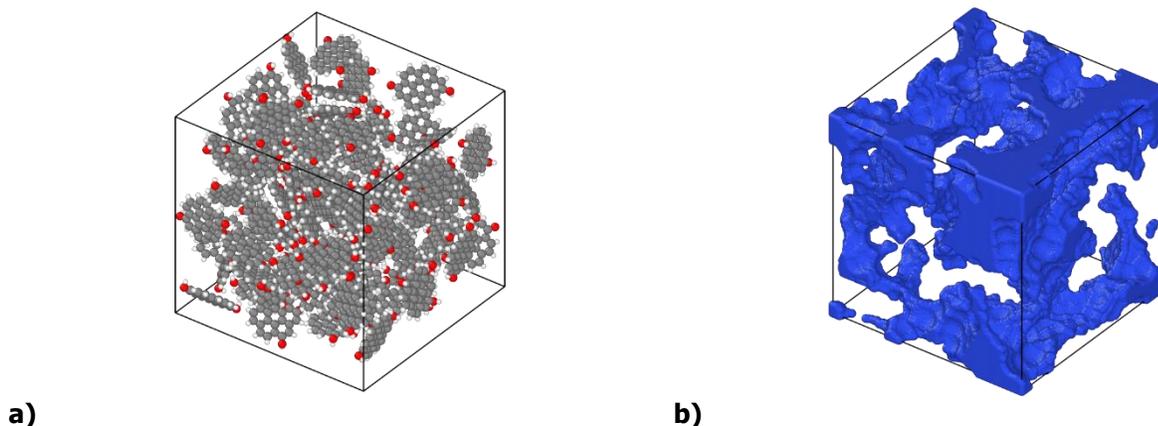


Fig.4: a) Visualización tridimensional del modelo 7 y b) Poros accesibles para moléculas de N_2 en el modelo 7.

CONCLUSIONES

El desarrollo de la metodología descrita para producir modelos de carbón activado permitió realizar un análisis de diferentes variables como son el número y tipo de unidades estructurales básicas (UEB). Esta metodología resultó apropiada para modelar las características texturales de los modelos de carbón y tratar de representar carbones activados reales. De esta manera se podrá probar más de algún modelo con características similares a la realidad en la adsorción de contaminantes y evaluar su efectividad antes de realizar la experimentación, lo cual representará un ahorro en tiempo y puede orientar o re-orientar nueva experimentación. Los resultados obtenidos sugieren que, si se deseara utilizar alguno de estos modelos para representar la adsorción de algún contaminante en condiciones experimentales, la combinación de al menos 100 UEB iguales o diferentes y utilizar grupos funcionales en los fragmentos de carbón representan una buena alternativa para ello.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el tiempo de cómputo otorgado por LANCAD y CONACYT en la supercomputadora Yoltla/Miztli/Xiuhcoatl en LSVP UAM-Iztapalapa/DGTIC UNAM/CGSTIC CINVESTAV. Así como a CONACYT y al Tecnológico Nacional de México por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

- Allwar, Bin Md Noor, A. & Asri Bin Mohd Nawi, M. (2008). Textural characteristics of activated carbons prepared from oil palm shells activated with $ZnCl_2$ and pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide. *J. of Phys. Science*, 19 (2), 93-104.
- Di Biase, E. & Sarkisov, L. (2013). Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications. *Carbon*, 64, 262–280.
- Dubbeldam, D., Calero, S., Ellis, D.E. & Snurr, R.Q. (2016). RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Mol. Sim.*, 42 (2), 81-101.
- Gonciaruk, A. & Siperstein, F.R. (2015). In silico designed microporous carbons. *Carbon*, 88, 185–195.
- Gu, Z., Zhu, C., Huang, Z., Xu, M., & Gong, L. (2021). Case studies in thermal engineering numerical simulations on the adsorption characteristics of aromatics on activated carbon by the GCMC method. *Case Studies in Thermal Engineering*, 26, 101116.
- Huang, Y., Cheng, Q., Wang, Z., Liu, S., Zou, C., Guo, J., et al. (2020). Competitive adsorption of benzene and water vapor on lignite-based activated. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125557.
- Karki, S., Chakraborty, S.N. & Carlo, M. (2021). A Monte Carlo simulation study of hydrogen adsorption in slit-shaped pores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317, 110970.
- Kupgan, G., Liyana-Arachchi, T.P. & Colina, C.M. (2017). NLDFT pore size distribution in amorphous microporous materials. *Langmuir*, 33 (42), 11138–11145.
- Lahrar, E.H., Belhboub, A., Simon, P. & Merlet, C. (2020). Ionic liquids under confinement: from systematic variations of the ion and pore sizes toward an understanding of the structure and dynamics in complex porous carbons. *Applied Materials & Interfaces*, 12, 1789–1798.
- Liu, J.C. & Monson, P.A. (2005). Molecular modeling of adsorption in activated carbon: comparison of Monte Carlo simulations with experiment. *Adsorption*, 11 (1), 5–13.

Martinez, L., Andrade, R., Birgin, E.G. & Martinez, J.M. (2009). Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157-2164.

Neme, I., Gonfa, G. & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8, e11940.

Sarkisov, L., Bueno-Perez, R., Sutharson, M. & Fairen-Jimenez, D. (2020). Materials informatics with PoreBlazer v4.0 and the CSD MOF Database. *Chem. Mater.*, 32(23), 9849-9867.

Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18(1), 015012.

