

# Estudio computacional de la separación de mezclas Metanol-Agua inducida por confinamiento

Cortes Henry A., Scherlis D. y Factorovich M.

<sup>1</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE).

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

## Introducción y motivación

Los alcoholes son productos que tienen una gran variedad de usos en la industria y en la ciencia, donde suelen ser usados como solventes o combustibles. Sin embargo, en el proceso de su producción es necesario separarlos de soluciones acuosas, lo cual se dificulta debido a su naturaleza hidrofílica. Convencionalmente, la separación de alcohol/agua requiere una etapa de destilación que es costosa, poco eficiente y consume una alta cantidad de energía. En los últimos años, como una alternativa económica a la destilación, se ha propuesto el uso de materiales nano y mesoporosos como componentes en membranas de ósmosis inversa [1,2], dado que estos materiales han mostrado tener la capacidad de separar eficientemente mezclas alcohol/agua. Sin embargo, el diseño racional de estas matrices porosas requiere, entre otros factores, comprender como el tamaño del poro y la hidrofobicidad de la pared influyen sobre el estado de separación de la mezcla [3,4]. El objetivo de este trabajo es estudiar, mediante simulaciones de dinámica molecular, el proceso de adsorción de la mezcla binaria (metanol/agua) en nanoporos amorfos, analizando el efecto del tamaño del poro y de las interacciones con la pared en los perfiles de densidad y la constante de partición, y relacionar estos parámetros con valores de ángulos de contacto ( $\theta_c$ ) de los sistemas poros.

## Metodología computacional

Construimos un modelo de grano grueso (GG) para el metanol basado en el modelo mW del agua [5].

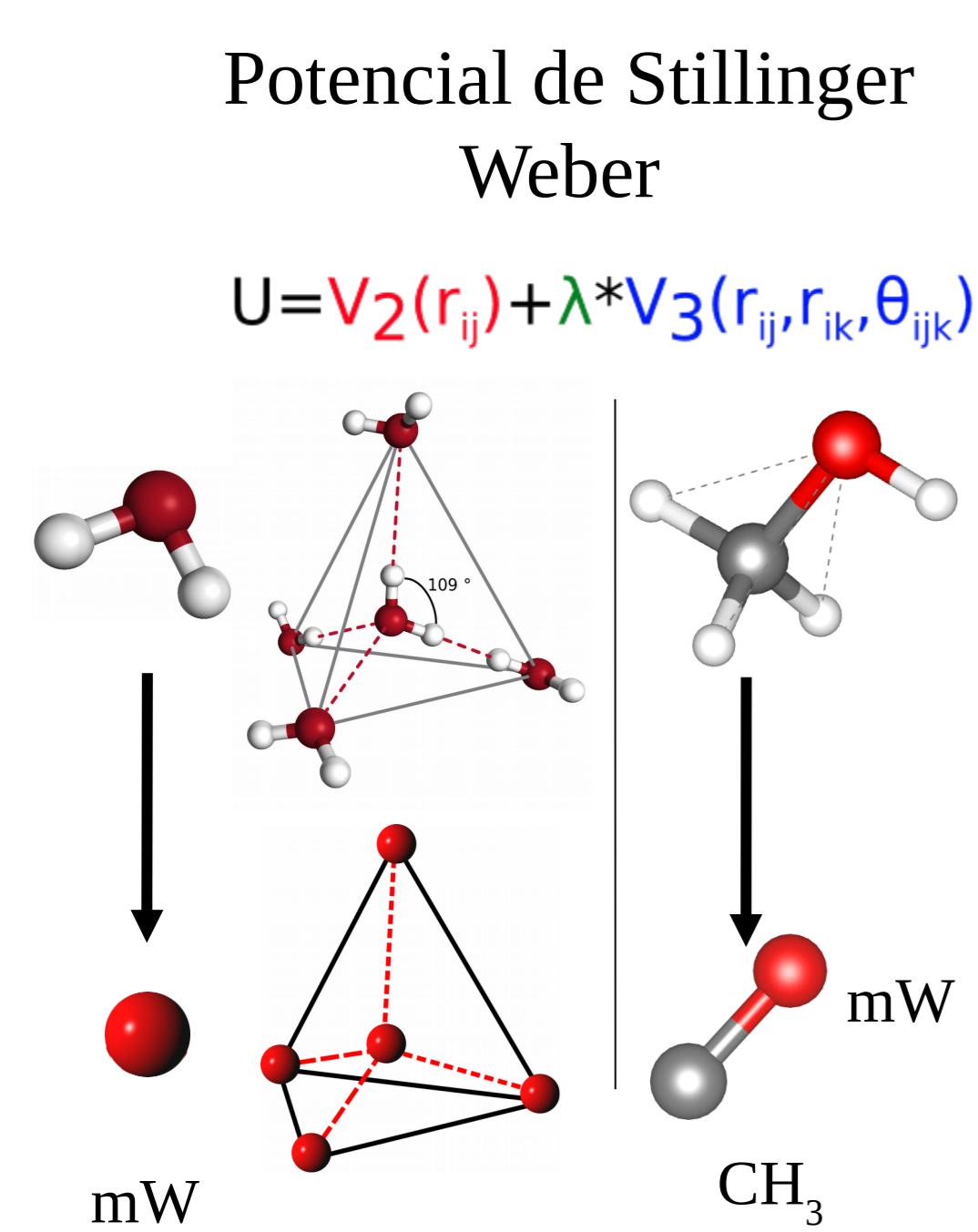


Figura 1. Modelo de grano grueso (GG) de agua y metanol.

Parametrizamos nuestro alcohol para que reprodujera la  $\Delta H_{\text{vap}}$ , cualitativamente el  $\Delta H_{\text{mix}}$  metanol/agua y la tensión superficial [6,7]. Adicionalmente, caracterizamos la iteración del metanol y agua pura con la pared poro mediante el ( $\theta_c$ ).

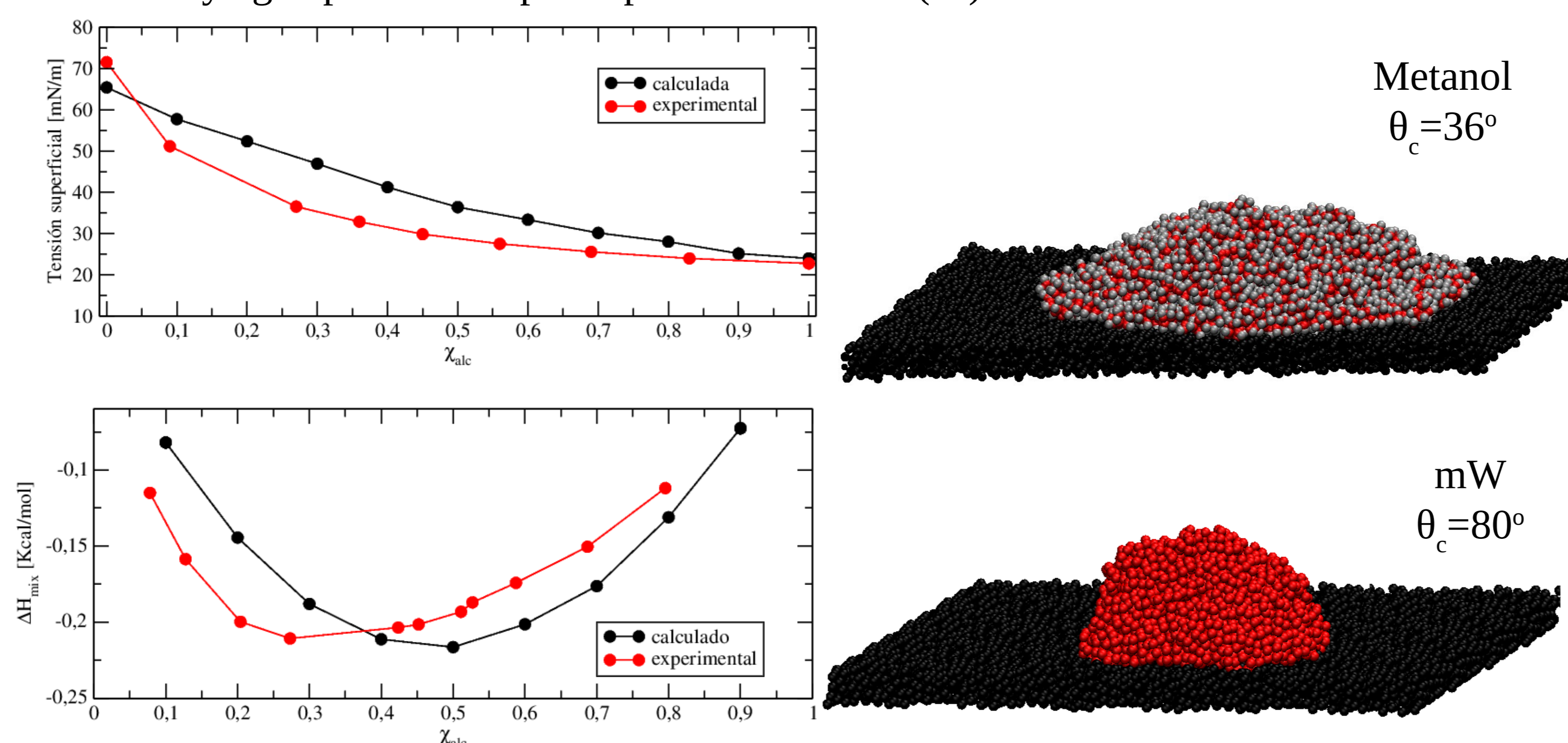


Figura 2. Tensión superficial (superior izq.) y  $\Delta H_{\text{mix}}$  metanol/agua (inferior izq.) experimental y calculada de la mezcla metanol/agua bulk en función de la  $X_{\text{alc}}$ . Gota de metanol (superior dch.) y agua (inferior dch.) sobre placa amorfa hidrofóbica.

Construimos poros de  $r=10, 15, 20, 25, 30 \text{ \AA}$  y  $l=130 \text{ \AA}$  con reservorios a ambos lados del poro, posteriormente, realizamos un pretratamiento de las mezclas dentro del poro, el cual consistió de un calentamiento en NVT a 400 K por 10ns, un posterior enfriamiento hasta 298 K en NVT a una rampa 2 K/ns y finalmente una dinámica en NPT a 298 K por 25 ns, desde la que se muestreo para obtener los resultados.

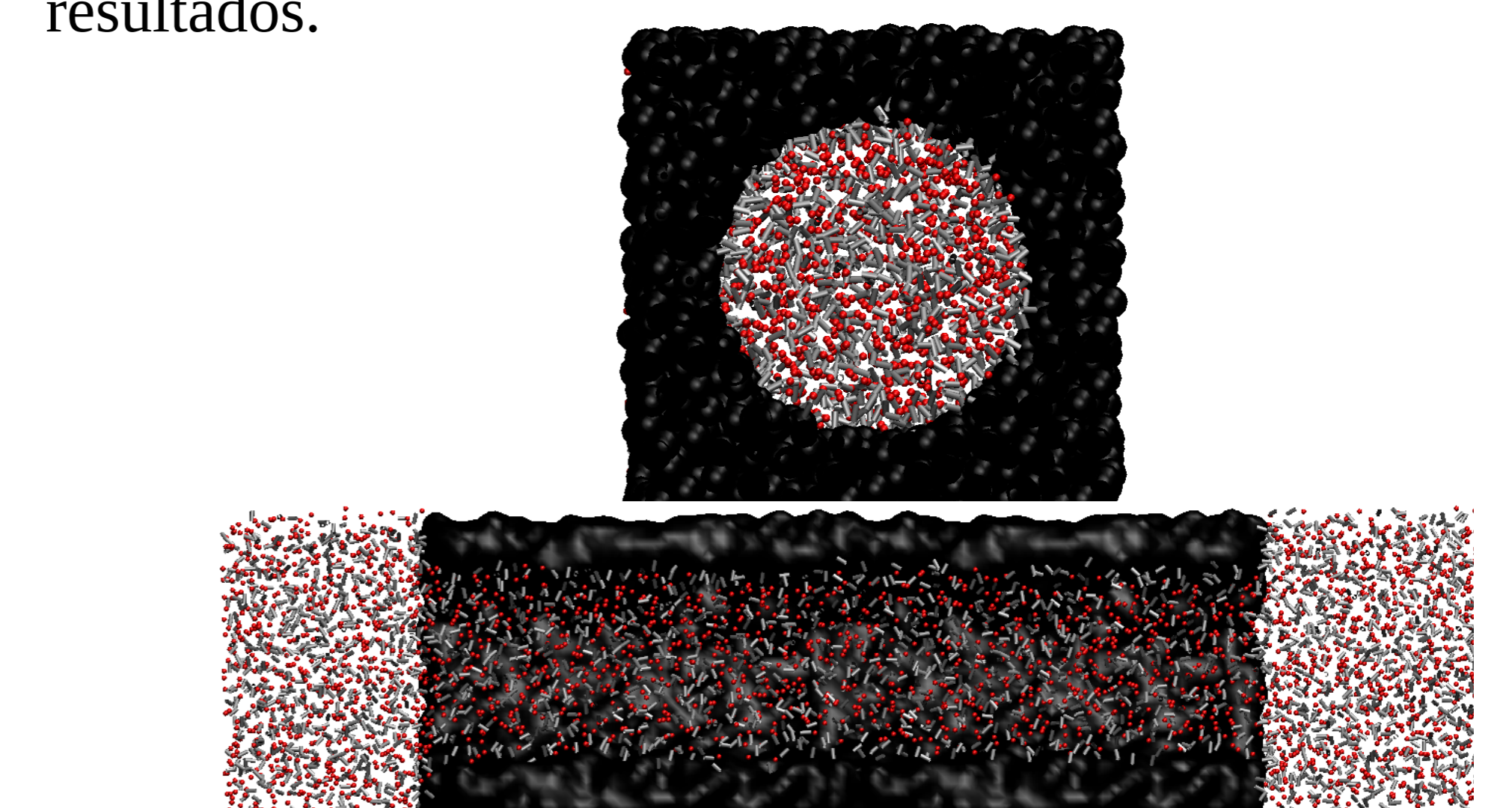


Figura 3. Modelo de poro y mezcla metanol/agua  $X_{\text{alc}}=0.5$ , vista frontal (superior) y vista lateral con corte longitudinal del poro (inferior), para ver su interior.

## Resultados

Los perfiles de densidad para mezclas metanol/agua a distintas  $X_{\text{alc}}$  confinadas en el nanoporo hidrofóbico, muestran que el metanol se absorbe preferencialmente a la superficie del poro, apuntando la parte hidrofóbica ( $\text{CH}_3$ ) hacia la pared y la parte hidrofílica ( $\text{OH}$ ) hacia el centro del poro.

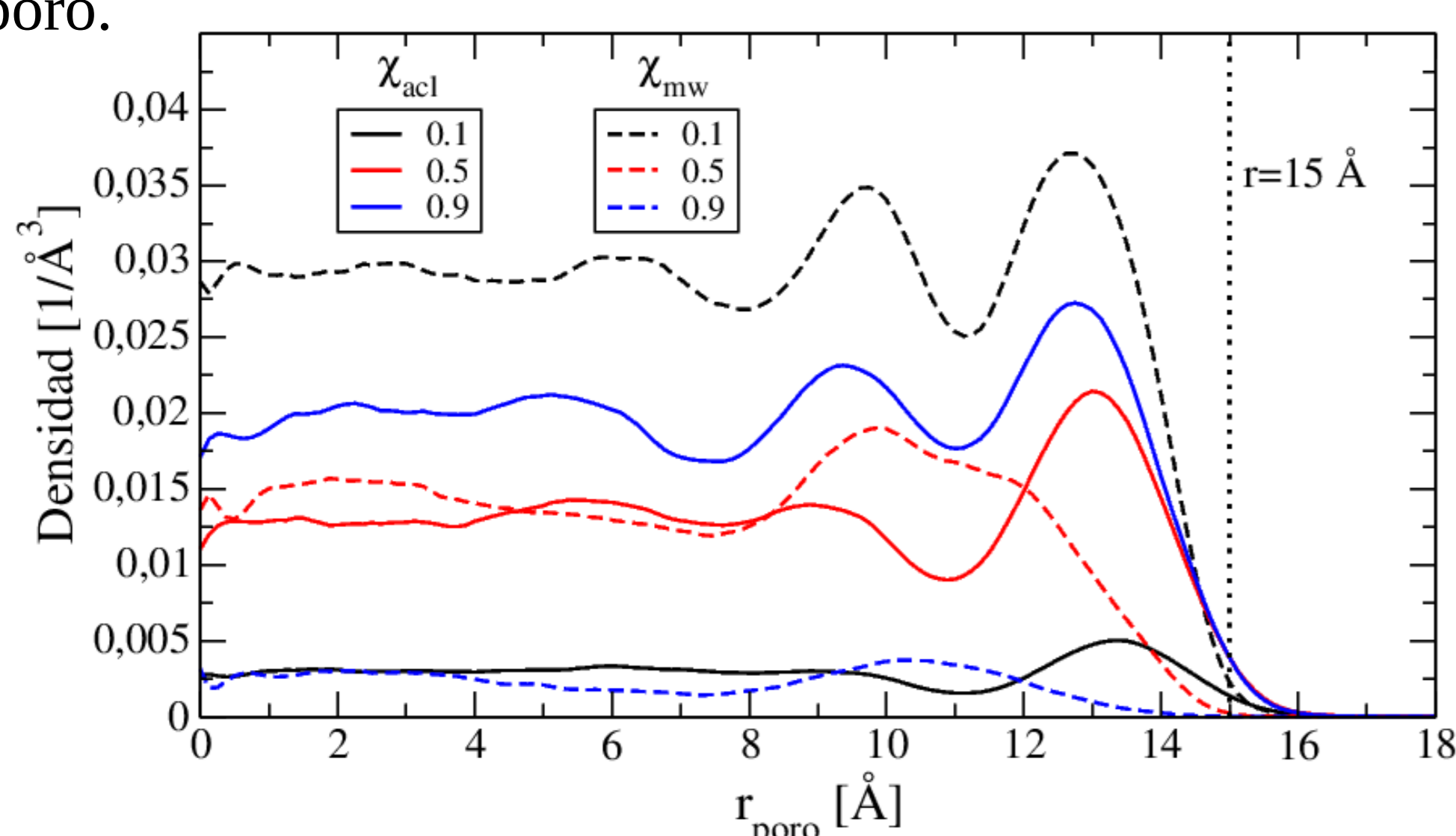


Figura 4. Densidad radial del metanol (línea continua) y el agua (línea punteada) en el poro con  $r=15 \text{ \AA}$ , para las  $X_{\text{alc}} = 0.1, 0.5$  y  $0.9$ .

El cálculo de la  $\Delta H_{\text{poro-bulk}} = H_{\text{poro}} - H_{\text{bulk}}$  como función  $X_{\text{alc}}$ , para el poro con  $r=15 \text{ \AA}$ , pone en evidencia como la mezcla se estabiliza al pasar de la fase bulk al interior de poro a medida que se aumenta  $X_{\text{alc}}$ . Esto se debe principalmente a que el poro por ser hidrofóbico repele el agua y a medida que aumenta  $X_{\text{alc}}$ , el metanol cubre las superficie del poro, estabilizando así el agua dentro del mismo.

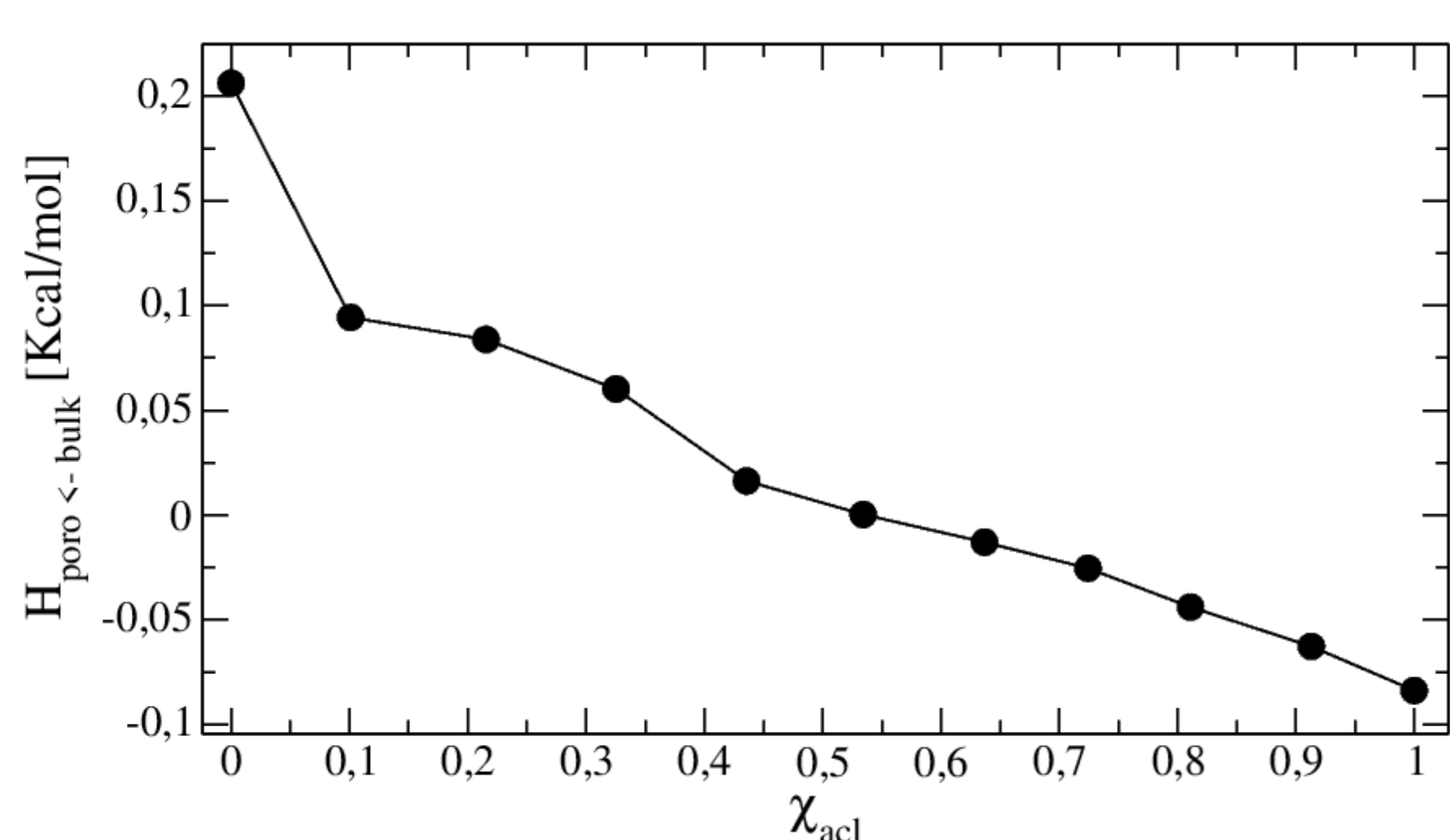


Figura 5.  $\Delta H_{\text{poro-bulk}}$  como función de  $X_{\text{alc}}$  para el poro de radio  $r=15 \text{ \AA}$ .

El cálculo de la constante de partición  $K$  (Ecu. en Figura 6) presenta una dependencia con  $X_{\text{alc}}$ , con un máximo en  $X_{\text{alc}}=0.5$ , en el poro de radio igual a  $15 \text{ \AA}$ , mientras que para poro con radio igual  $30 \text{ \AA}$ , esto no ocurre y  $K$  permanece casi constante en un valor cercano a 1.

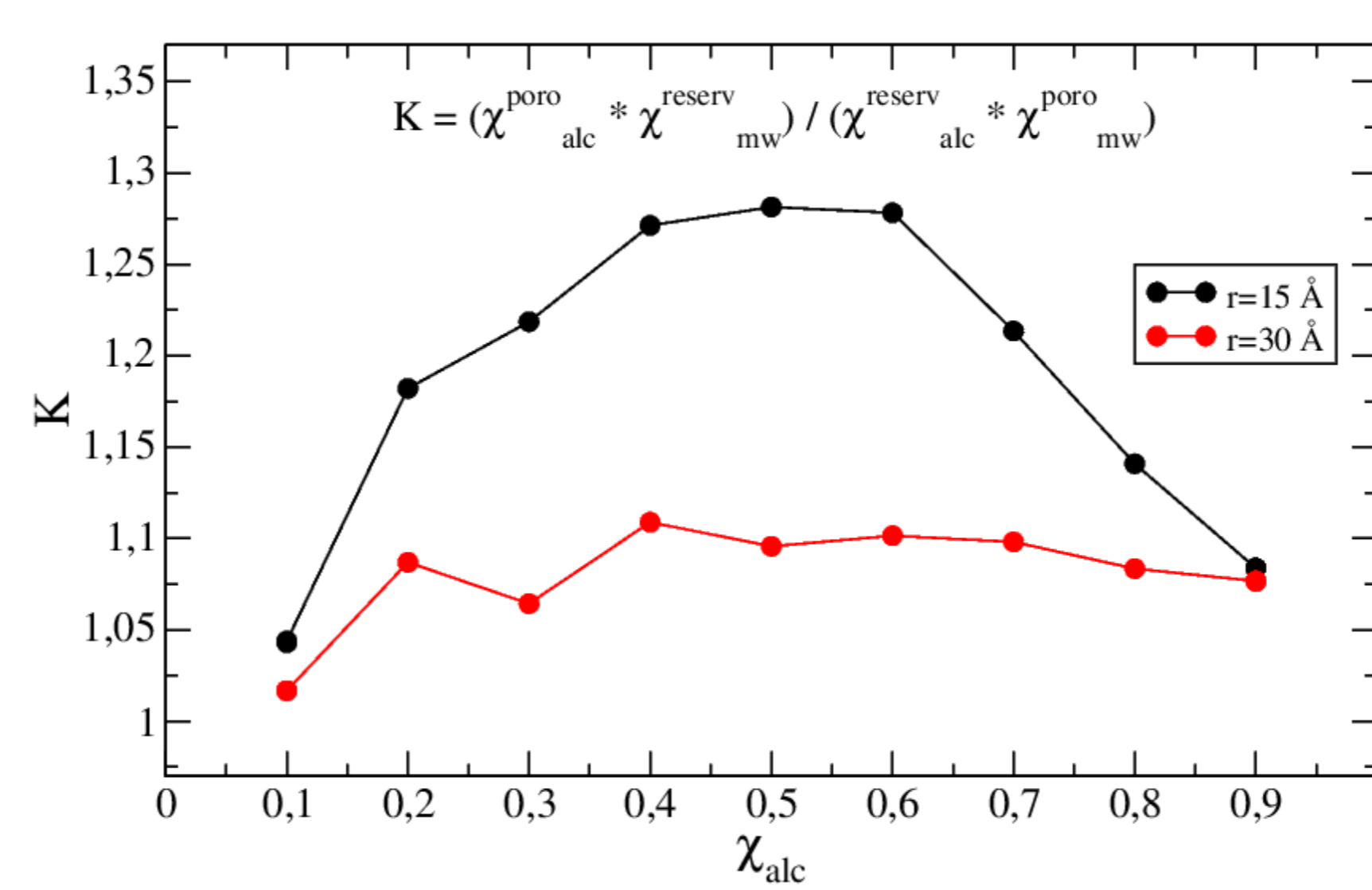


Figura 6. Constante de partición  $K$  en función  $X_{\text{alc}}$  para los poros de  $r$  igual a 15 y 30  $\text{ \AA}$ .

La dependencia de  $K$  con el radio del poro puede describirse de acuerdo a una ecuación deducida de la termodinámica clásica (Ecu. en Figura 7). En base a los valores de tensión superficial, volumen molar y  $\theta_c$  obtuvimos un valor de pendiente de 2.86, el cual es del mismo orden de magnitud de la pendiente obtenida a partir de la regresión lineal en 4.57.

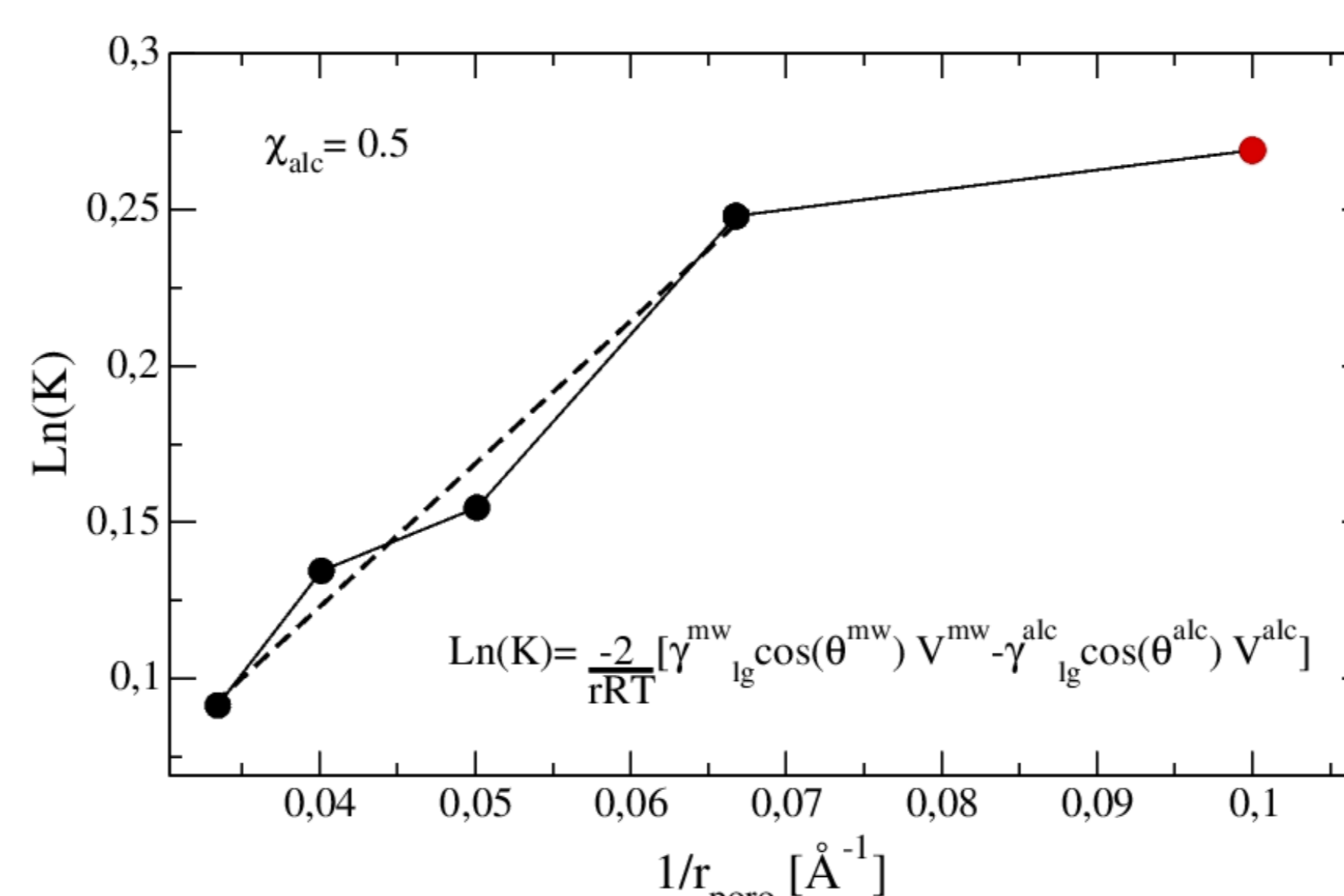


Figura 7.  $\text{Ln}(K)$  como función del inverso del radio del poro  $r^{-1}$ , para  $X_{\text{alc}}=0.5$ . Punto rojo omitido de la regresión lineal.

## Conclusiones

Nuestros resultados revelan un capacidad del nanoporo de adsorber preferencialmente el metanol, formando así, una capa de alta densidad de metanol en la cercanías de la pared del nanotubo, mientras que el agua se desplaza hacia el centro del poro formando una subcapa de alta densidad de agua. Por otro lado, a partir de la  $\Delta H_{\text{poro-bulk}}$  pudimos mostrar que la formación de esa capa de alta densidad de alcohol ayuda a estabilizar la presencia del agua dentro del poro.

En cuanto a la constante de partición  $K$ , observamos una dependencia con  $X_{\text{alc}}$  para el poro de radio  $15 \text{ \AA}$ , que desaparece para el poro de radio  $30 \text{ \AA}$ , lo que pone en evidencia la alta dependencia de la capacidad de separación con la relación área volumen del poro. Este resultado es posteriormente verificado mediante el cálculo de  $K$ , para la  $X_{\text{alc}}$  igual a 0.5, como función del radio de poro. En donde se encontramos una relación lineal del  $\text{Ln}(K)$  con el inverso del radio de poro. La diferencia entre el valor de la pendiente obtenido mediante regresión lineal (4.57) y el calculado a partir de la ecuación en Figura 7 (2.86), puede ser atribuido a que no estamos considerando las actividades en nuestro modelo.

## Referencias

- [1] Tian, X., Yang Z., Zhou B., Xiu P. y Tu, Y. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(20), 204711.
- [2] Qin, Y., Zhao N., Zhu Y., Zhang Y., Gao Q., Dai Z., You Y. y Lu, X. Fluid Phase Equilibria, 2020, 509, 112452.
- [3] Gao Q., Zhu Y., Ruan Y., Zhang Y., Zhu W., Lu X. y Lu, L. Langmuir, 2017, 33(42), 11467.
- [4] Elola M., Rodriguez J. y Laria, D. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(15), 154707.
- [5] Molinero V. y Moore E. B. J. Phys. Chem. B., 2009, 113(13), 4008.
- [6] Vazquez G., Alvarez E. y Navaza J. J. Chem. Eng. Data, 1995, 40(3), 611.
- [7] Lama R. F., y Lu B. Y. J. Chem. Eng. Data, 1965, 10(3), 216.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen al FONCYT (PICT-3167) y CONICET por el financiamiento. H. A. C. agradece al CONICET por la beca postdoctoral.