

# SIMULACIÓN MONTE CARLO DE ADSORCIÓN DE CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, Br) SOBRE BIOCHARS

FARÍAS HERMOSILLA M.E.,<sup>1</sup> ALBESA A.G.

## Introducción

Las simulaciones Monte Carlo son una herramienta poderosa para estudiar sistemas complejos. Los biochars son estructuras carbonosas que se obtienen en condiciones anóxicas a temperaturas entre 400 °C y 600 °C, y que presentan en su estructura grupos funcionales oxigenados (alcoxi, carbonil y carboxil). Estudios de los últimos años indican que estas estructuras carbonosas son muy prometedoras para ser aplicadas en distintos campos de adsorción, tales como almacenamiento de gases con valor energético, remediación de agua y suelos, entre otros. Si bien actualmente los haluros de metilo son usados de manera restringida como pesticidas para comodities, siguen siendo un problema ya que son liberados a la atmósfera donde actúan como depletors de la capa de ozono, favoreciendo al calentamiento global. Estudiar maneras de controlar su partición en las esferas ambientales es clave para mitigar los daños ambientales que su uso, aunque restringido, sigue ocasionando.

## Metodología

En este estudio predecimos la adsorción de moléculas de CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, Br) sobre biochars mediante simulaciones Monte Carlo. Modelamos doce adsorbentes, resultantes de combinar grupos funcionales (grafito, alcoxi, carbonil y carboxil) con distinto tamaño de discos (48, 120 y 360 át de C) a los que además sustituimos átomos de C en distinto grado (5, 8 y 12 %), representadas adicionando las letras A, B y C, respectivamente. Empleamos un modelo de potencial de interacción de Lennard-Jones (6-12) entre átomos, cuyos parámetros característicos ( $\sigma$ ,  $\epsilon$  y carga) obtuvimos ajustando por cálculos *ab initio* los valores hallados en la literatura.

Superficie	263 K		273 K		283 K		293 K		303 K	
	N <sub>max</sub>	b <sub>L</sub>	N <sub>max</sub>	b <sub>L</sub>	N <sub>max</sub>	b <sub>L</sub>	N <sub>max</sub>	b <sub>L</sub>	N <sub>max</sub>	b <sub>L</sub>
GrafitB	45,8	1,6E-04	47,2	9,1E-05	49,5	5,1E-05	53,7	2,9E-05	60,5	1,7E-05
GrafitC	39,1	5,9E-04	39,1	3,6E-04	39,2	2,1E-04	39,6	1,2E-04	39,6	7,6E-05
AlcoxiA	32,1	5,8E-04	32,1	3,0E-04	32,7	1,7E-04	32,9	9,8E-05	33,5	6,0E-05
AlcoxiB	31,5	1,2E-03	31,1	7,1E-04	31,0	3,8E-04	31,2	2,2E-04	31,1	1,3E-04
AlcoxiC	31,3	1,8E-03	31,5	9,0E-04	31,3	5,7E-04	31,1	3,4E-04	30,7	2,1E-04
CarbonilA	33,3	1,8E-03	33,1	1,0E-03	33,0	5,3E-04	32,6	3,2E-04	32,7	1,9E-04
CarbonilB	30,0	2,2E-03	29,9	1,2E-03	29,8	6,2E-04	29,7	3,6E-04	29,3	2,3E-04
CarbonilC	32,1	2,1E-03	31,9	1,2E-03	31,7	7,1E-04	31,3	4,5E-04	31,1	2,7E-04
CarboxilA	27,1	4,9E-03	27,0	3,2E-03	26,8	2,4E-03	26,4	1,7E-03	26,0	1,2E-03
CarboxilB	28,0	4,3E-03	27,9	3,2E-03	27,4	2,1E-03	27,5	1,1E-03	26,9	6,8E-04
CarboxilC	29,2	3,9E-03	29,2	2,0E-03	29,1	1,1E-03	28,9	7,1E-04	28,3	4,8E-04

**Tabla 1:** parámetros de ajuste al modelo Langmuir de las isothermas de adsorción de CH<sub>3</sub>Br sobre las superficies modeladas a distintas temperaturas

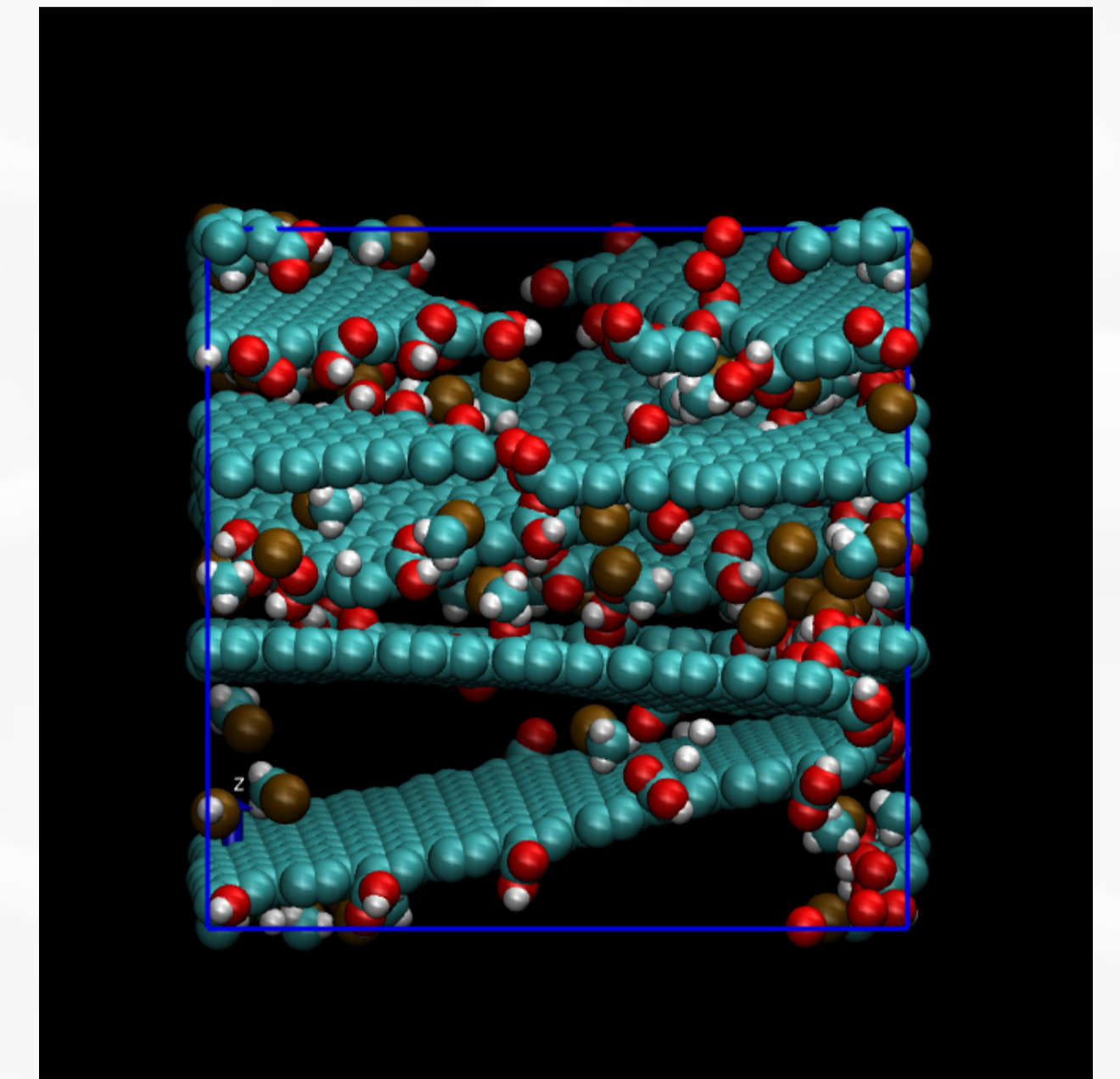
## Resultados y Discusión

Los resultados de las simulaciones muestran un orden creciente de afinidad por los biochars de los metil halógenos de mayor peso molecular (figura 2).

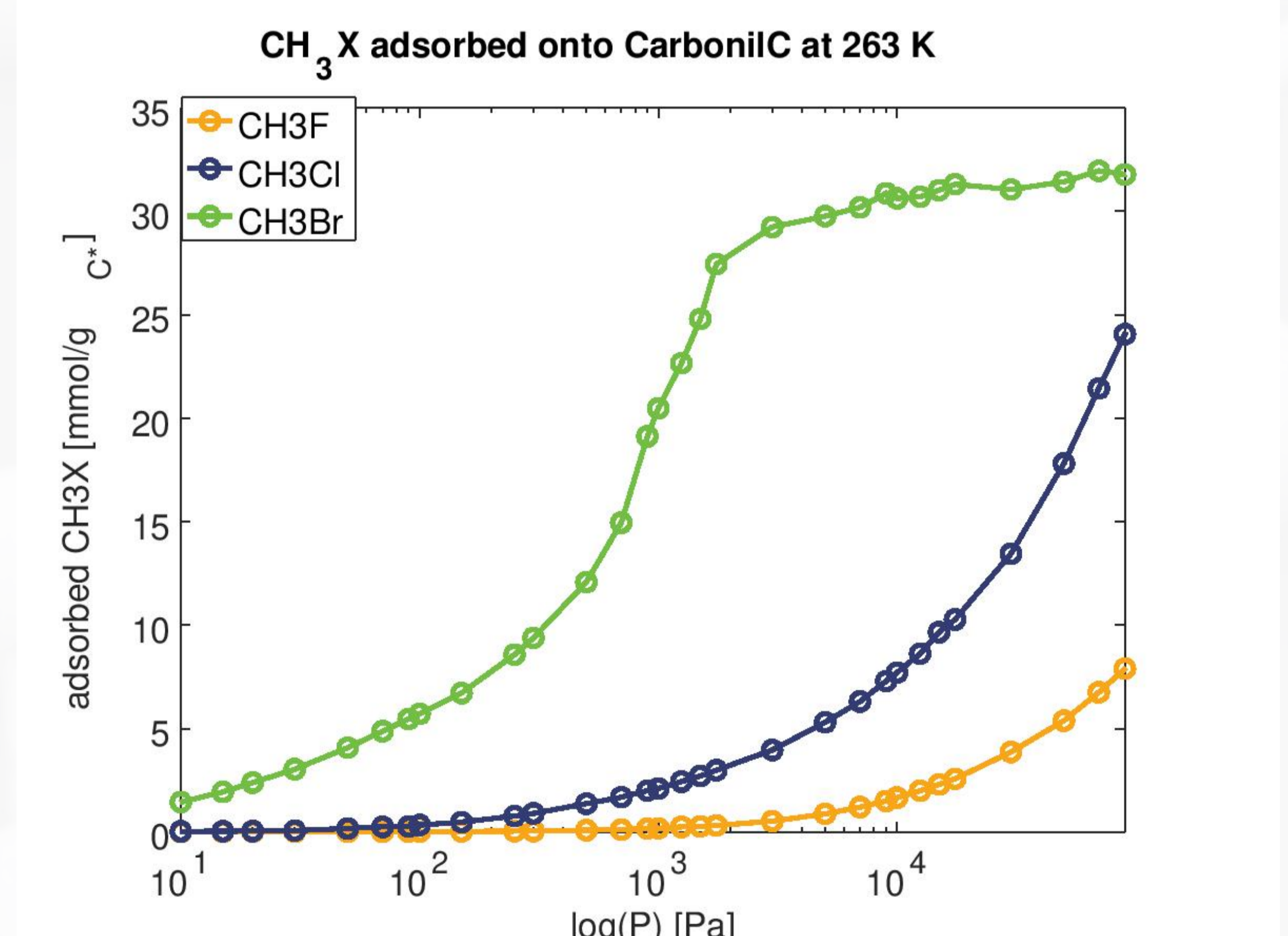
Analizando los valores de adsorción para cada adsorbato y adsorbente por grupo funcional, observamos que el aumento de tamaño de disco y de grado de sustitución no necesariamente conlleva a un aumento de la tasa de adsorción.

Analizamos las isothermas obtenidas mediante ajuste por modelo Langmuir y Freundlich, obteniendo así los parámetros característicos de cada modelo. Para el sistema de CH<sub>3</sub>Br se observó un excelente ajuste al modelo Langmuir pero no para Freundlich, indicando que el proceso llegaría a la saturación por debajo de las 283 K. Los sistemas CH<sub>3</sub>F y CH<sub>3</sub>Cl no alcanzaron la saturación en estas condiciones de simulación, y en general presentaron menor coeficiente de afinidad de adsorción. Estos resultados concuerdan con las configuraciones espaciales simuladas. La figura 1 muestra la configuración espacial del sistema a punto de saturarse.

En general el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción, pero ocurre lo opuesto para el sistema de CH<sub>3</sub>Br sobre AlcoxiA, GrafitB y GrafitC.



**figura 1:** CH<sub>3</sub>Br adsorbido sobre CarboxilC a 293K



**Figura 2:** adsorción es mayor para haluros de metilo de mayor peso molecular.

## Conclusiones

Orden creciente de afinidad por los biochars de los metil halógenos de mayor peso molecular.

El aumento de tamaño de disco y de grado de sustitución no necesariamente conlleva a un aumento de la tasa de adsorción.

El sistema de CH<sub>3</sub>Br se ajusta al modelo Langmuir pero no para Freundlich; el proceso llegaría al equilibrio formando monocapa.

Los resultados concuerdan con las configuraciones espaciales simuladas.

En general, el aumento de la temperatura conlleva a la disminución de la capacidad de adsorción.

## Bibliografía

- Klomkliang, N., Kaewmanee, R., Saimoey, S., Intarayothya, S., Do, D.D., & Nicholson, D. (2016). Carbon, 99, 361-369.  
Bahamon, D., Abu-Zahra, M. R., & Vega, L. F. (2019). Fluid Phase Equilibria, 492, 10-25.  
Albesa, A.G.; Llanos, J.L.; Vicente, J.L. (2008). Langmuir, Vol.24, 3836-3840.

## Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA, UNLP - CONICET.

## Contacto

<sup>1</sup> maesfahe@quimica.unlp.edu.ar

INIFTA UNLP-CCT La Plata - CONICET. Diag. 113 y Calle 64 - La Plata, Buenos Aires, Argentina