

EL MÉTODO MONTE CARLO COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR POROSIDAD EN CARBONES ACTIVADOS

por

Juan F. Orrego*, Jhon J. Fernández** & Fanor Mondragón***

Resumen

Orrego, J.F., J.J. Fernández & F. Mondragón: El método Monte Carlo como herramienta para evaluar porosidad en carbones activados. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **28** (108): 371-384, 2004. ISSN: 0370-3908.

Se construyó un algoritmo Monte Carlo (MC) para obtener isothermas simuladas de la adsorción de nitrógeno sobre carbones activados, usando un modelo de poro tipo grieta cuyas paredes son láminas de carbono tipo grafito. Se evaluó el efecto de algunas variables como la densidad del material y el número de láminas de carbono. Las isothermas simuladas se utilizaron para obtener la distribución de tamaño de poro de algunos carbones activados preparados, los resultados fueron similares a los obtenidos usando un programa comercial basado en teoría de funcionales de densidad (DFT).

Palabras clave: Carbones activados, porosidad, distribución de tamaño de poro, simulación Monte Carlo.

Abstract

A Monte Carlo algorithm was developed in order to simulate nitrogen adsorption isotherms on active carbons. The pore was modeled by a slit-shaped cavity formed by graphitic carbon layers. The density of solid and the number of layers were optimized. The pore size distribution was obtained using the simulated isotherms of some active carbons obtained in the laboratory. The results were compared with those of a commercial software using density functional theory.

Key words: Active carbons, porosity, pore size distribution, Monte Carlo simulation.

* Grupo: Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia. *jfom04@matematicas.udea.edu.co

** jfernand@catios.udea.edu.co

*** fmondra@quimbaya.udea.edu.co

Introducción

Los carbones activados son materiales con alta área superficial interna y de gran uso a nivel de laboratorio e industrial. Algunas técnicas de caracterización de los carbones activados involucran la adsorción física de gases como N_2 o CO_2 a 77 y 273 K respectivamente (Gregg *et al.*, 1982). El término adsorción fue aparentemente introducido por Kayser (Basal *et al.*, 1988) en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres. En particular la adsorción física ahora es definida como el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. El fenómeno de la adsorción involucra la naturaleza del adsorbente (sólido poroso), del adsorbato (gas utilizado), la temperatura y la presión del sistema.

El problema existente con los sólidos y en particular con su superficie es que no es posible conocer de manera absoluta sus características. En cambio, cuando se utilizan modelos se tiene una aproximación al conocimiento de las propiedades de superficie y de esta manera se puede analizar en condiciones controladas cada una de las variables que afectan el comportamiento del sistema. Con la combinación de los datos simulados y experimentales, se puede encontrar la relación que existe entre el comportamiento de la fase adsorbida (adsorción física) con las características superficiales de los sólidos. Si bien este proceso implica un buen número de simulaciones y su posterior integración, el tiempo de cálculo es muy poco comparado con el tiempo equivalente de laboratorio lo que implica reducción de costos económicos y ambientales.

Los métodos de simulación mas utilizados en la actualidad para el estudio de los procesos de adsorción son Monte Carlo (MC), la técnica de dinámica molecular (DM) y la teoría de funcionales de densidad (DFT) (Frenkel *et al.*, 2002; Gubbins *et al.*, 1996; Ravikovitch *et al.*, 2000). Los métodos de dinámica molecular se basan en la resolución de problemas de N-partículas de la mecánica clásica, en función del tiempo, mientras que el método Monte Carlo se basa en la integración de las ecuaciones de la mecánica estadística, mediante el cálculo de las propiedades de interés para un número grande de puntos del espacio considerando las fases aleatoriamente seleccionadas y el correcto promedio de la propiedad. Los cálculos utilizando teoría de funcionales de densidad se basan en la termodinámica de la interacción entre moléculas de adsorbato y adsorbente utilizando las ecuaciones de la mecánica estadística y evaluando la densidad de partículas a medida que se cambia la distancia a la superficie con la que están interactuando.

Existen dos aproximaciones basadas en el uso de las ecuaciones de la mecánica estadística correspondiente al conjunto canónico y gran canónico. En el conjunto canónico se mantienen constantes la temperatura, el volumen y el número de partículas; mientras en el gran canónico se mantienen constantes el potencial químico, la temperatura y el volumen. Las simulaciones en el conjunto gran canónico permiten obtener isothermas de adsorción y en el conjunto canónico la determinación precisa del calor de adsorción, configuración de la fase adsorbida, parámetros de orden y orientaciones del adsorbato con respecto a la superficie. En general se utilizan los dos formalismos con el fin de obtener la mayor cantidad de información posible.

La simulación molecular utilizando el método Monte Carlo es una poderosa herramienta para el entendimiento de la adsorción de un fluido sobre un material altamente microporoso, tal como lo son los carbones activados. Este trabajo comprende la elaboración de un algoritmo que describa la adsorción de un gas sobre un poro idealizado de un carbón activado mediante el método Monte Carlo, en el conjunto gran canónico (GCMC), que dé información básica de la adsorción y características de la porosidad del sólido sometido a una adsorción experimental. Las isothermas simuladas se utilizaron para calcular la distribución de tamaño de poro (DTP) de dos carbones activados preparados, cuyos perfiles fueron comparados con los calculados a través de un "software" comercial que trabaja con DFT (Webb *et al.*, 1996).

Estrategia computacional

Modelo ideal de porosidad en un carbón activado

Dado que las simulaciones consisten en el estudio de un conjunto de moléculas que interactúan entre sí y con un sólido, siempre se requiere la descripción de dicho sólido con un modelo apropiado. El problema surge cuando el material real, cuyas propiedades desean simularse no presenta una estructura definida. Tal es el caso de los materiales carbonosos como los carbones activados; en éste caso la estructura de los materiales reales no es plenamente conocida y existe más de un modelo capaz de explicar para cada uno determinadas propiedades.

La mayoría de los modelos a nivel molecular de los carbones activados presentan la estructura porosa como una colección de poros tipo grieta (Ravikovitch *et al.*, 2000) con paredes lisas formadas entre láminas planas infinitas de grafito (Bottani 1996; Gubbins *et al.*, 1996), o entre planos perfectos de varias capas de grafito infinitas (McEnaney *et al.*, 1998). Considerando la estructura

de capas del grafito, el supuesto de poro tipo grieta es razonable, sin embargo, este modelo es una representación idealizada de la macroestructura desordenada de muchos de los adsorbentes carbonosos.

Estudios de microscopía electrónica y difracción de electrones muestran que partes de la microestructura de los adsorbentes carbonosos consisten de pequeños apilamientos de dos o tres capas planas de grafito en una orientación aproximadamente paralela, con espacios entre las capas, Δ , un poco más grandes que aquellos encontrados en un simple cristal de grafito ($\Delta = 0.3354$ nm). Los anchos de las capas planas del material carbonoso varían de 2–10 nm y ellas no son infinitas como implica el modelo de poro del material carbonoso. La densidad del material carbonoso, ρ_c , puede ser tomada en el rango de 1.9–2.1 g/cm³, pues su estructura desordenada le confiere una densidad menor que la densidad de un cristal perfecto de grafito, $\rho_c = 2.27$ g/cm³ (Bansal *et al.*, 1988; McEnaney *et al.*, 1998).

La Figura 1 muestra el esquema del modelo de poro tipo grieta del material carbonoso. En este modelo el número de capas, n , puede variar de 1 a infinito, aunque de los estudios de difracción se obtiene que el rango $1 \leq n < 5$, es el más importante. El espacio entre capas Δ , puede variar en el rango $0.3354 \leq \Delta \leq 0.3980$ nm. La densidad de los átomos de carbono, ρ_a , en una capa plana perfecta de grafito es $\rho_a = 38.18$ átomos/nm². El desorden en las capas planas en los materiales carbonosos puede ser representado seleccionando un valor más bajo de ρ_a .

Potenciales de interacción

En las simulaciones por computador del proceso de adsorción, normalmente se asume que el proceso puede ser derivado de un modelo de poro para el material carbonoso

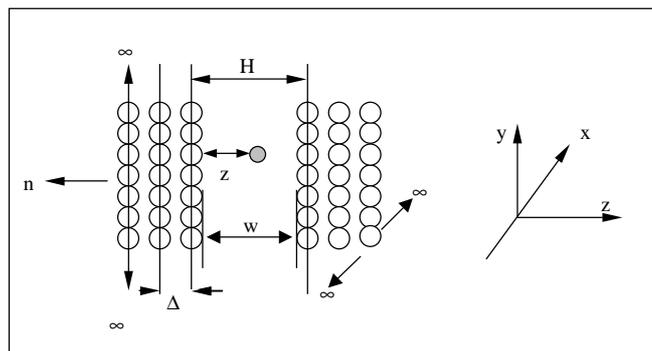


Figura 1. Modelo de poro: H es el ancho de poro, w el ancho de poro efectivo ($w = H - 3.4$ Å), donde 3.4 Å es el diámetro del átomo de carbono, Δ es el espacio entre capas, y n es el número de capas planas.

y de un potencial par intermolecular que representa la energía de interacción entre una molécula de fluido (adsorbato) en el poro y un átomo de carbono que constituye la pared del poro. La sumatoria o integración de las interacciones de las moléculas de adsorbato con todos los átomos de carbono en la pared del poro conduce a un potencial poro-fluido que puede ser usado en simulación molecular para obtener, por ejemplo, la isoterma de adsorción de un fluido en un modelo de poro con una amplitud dada.

El potencial par fluido-fluido (*ff*) que es adoptado comúnmente en simulación molecular, es un potencial (U_{ff}) Lennard-Jones (LJ) 12:6 (Bottani 1996; Cracknell *et al.*, 1993; Gubbins *et al.*, 1996; McEnaney *et al.*, 1998; Ravikovitch *et al.*, 2000; Setoyama *et al.*, 1998; Yin *et al.*, 1998). Éste potencial es útil para fluidos de moléculas neutras esféricas (gases inertes) o cuasi-esféricas (metano) donde el potencial par depende solo de la distancia r de separación entre las partículas.

$$U_{ff} = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Donde ϵ_{ff} y σ_{ff} son los parámetros del potencial. ϵ_{ff} define el mínimo del pozo de potencial y σ_{ff} es la distancia a la cual el potencial se anula; es decir, la distancia de máxima aproximación.

Los parámetros LJ para el potencial sólido-fluido (*sf*) pueden ser estimados mediante las reglas de combinación o reglas de Lorentz-Berthelot (Bottani 1996; McEnaney *et al.*, 1998), a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon_{sf} = (\epsilon_{ss} \cdot \epsilon_{ff})^{1/2}; \quad \sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2; \quad (2)$$

La expresión para σ_{sf} es exacta solo para esferas rígidas y la de ϵ_{sf} se obtiene de una interpretación simple de las fuerzas de dispersión de London; sin embargo éstas reglas no siempre arrojan valores adecuados para los parámetros LJ sólido-fluido. Se ha demostrado que se pueden presentar desviaciones muy importantes (hasta del 30%) con respecto de los valores correctos, por este motivo deben confirmarse los valores utilizados.

El potencial pared-gas, $U_{(z)pared}$, ecuación (3), como función de la distancia z a la pared del poro, se obtiene primero integrando el potencial LJ 12:6 Ecuación (1), sobre una capa plana infinita y luego sumando el potencial 10:4 integrado sobre los planos (n) en la pared del poro.

$$U_{(z)pared} = 2\pi\rho_a\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^2 \left\{ \sum_{i=0}^{n-1} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 \right] \right\}, \text{ con } z > 0 \quad (3)$$

Steele obtuvo una expresión para este potencial haciendo la integración para un número infinito de capas para la que obtuvo la siguiente aproximación (Gubbins *et al.*, 1996):

$$U_{(z)pared} = 2\pi\rho_a\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta+z)^3}\right\}, \text{ con } z > 0 \quad (4)$$

donde Δ es la separación entre capas de grafito (= 0.335 nm), ρ_a es el número de átomos de carbono por unidad de volumen de grafito (114 nm⁻³) y z es la menor distancia de la molécula gaseosa a la superficie de la pared (tomando la superficie de la pared del carbón en el plano xy). Ecuaciones análogas se han trabajado para poros con distinta geometría tales como poros cilíndricos y esféricos. En este trabajo se utilizaron los parámetros Lennard-Jones que se encuentran en la Tabla 1 para evaluar el potencial, los cuales fueron validados y utilizados por (Ravikovitch *et al.*, 2000). Los efectos del la variación de estos parámetros sobre los perfiles de las isothermas de adsorción fueron estudiados por (Yin *et al.*, 1998), concluyéndose que el mayor impacto en los perfiles de las isothermas se da cuando se varía la densidad de átomos de carbono en la pared del poro y los parámetros Lennard-Jones.

El potencial poro-gas, $U_{(z)poro}$, ecuación (5), es simplemente la suma de los potenciales pared-gas de cada una de las paredes opuestas que componen el poro;

$$U_{(z)poro} = U_{(z)pared} + U_{(w-z)pared}, \quad 0 < z < w \quad (5)$$

Aplicación del método Monte Carlo

Muchas de las propiedades de equilibrio de un sistema involucran promedios sobre alguna función de coordenadas moleculares $A(x^N)$; donde $x^N = x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots$, representa las coordenadas de las moléculas (o partículas) 1,2,3,... i ,...; Tales promedios se pueden escribir como una integral sobre la función de distribución apropiada. En las simulaciones Monte Carlo el valor promedio se aproxima generando un gran número de configuraciones moleculares de prueba x^N , y reemplazando las integrales por sumas sobre un número infinito de configuraciones. La forma mas

confiable de hacerlo es elegir la configuración x^N aleatoriamente, de manera que se obtiene la ecuación (6).

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_j A(j) \exp[-U(j)/k_B T]}{\sum_j \exp[-U(j)/k_B T]} \quad (6)$$

En esta ecuación las sumas se hacen sobre las distintas configuraciones j . Aunque este método podría dar la respuesta correcta si el número de configuraciones probadas es suficientemente grande, este no trabaja bien en la práctica, debido a que la inspección al azar comúnmente produce muchas configuraciones en las cuales la energía potencial intermolecular es positiva (repulsiva), así que el factor de Boltzmann es pequeño y la configuración hace una pequeña contribución al promedio. Esto es particularmente válido para sistemas densos, porque la puesta al azar de las moléculas induce la sobreposición molecular que es altamente improbable en un sistema real. Con el objeto de mejorar la eficiencia del cálculo, es necesario adoptar un sistema de inspección de algún tipo, usualmente llamado importancia del muestreo (o inspección).

Las configuraciones probadas más a menudo son aquellas que contribuyen más al promedio en la Ecuación (6). La aproximación más común usa el procedimiento de inspección Metrópolis (Díaz, 1979b; Frenkel *et al.*, 2002; Gubbins *et al.*, 1996) nombrado así en honor al pionero del trabajo en MC y descrito como sigue. Para muchas propiedades A , la integral en la Ecuación (6) será significativa cuando el factor de Boltzmann $\exp(-U/k_B T)$ sea alto. El esquema Metrópolis es tan ordenado que las configuraciones son probadas con probabilidades proporcionales al factor de Boltzmann. Para tal esquema el promedio de la Ecuación (6) puede aproximarse a:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} A(j) \quad (7)$$

donde n_c número total de configuraciones generadas y evaluadas.

El método para poner en práctica la probabilidad de la transición Metrópolis es el siguiente: una de las moléculas i se induce a un desplazamiento aleatorio Δr de su posición inicial a una nueva posición dentro de un cubo de lado L , centrado en la posición original de la molécula i ; se tiene libertad de elegir algún valor apropiado de L . Si L es muy pequeño muchas de las configuraciones probadas serán aceptadas, pero esto no podría mostrar todas las configuraciones posibles, mientras que si L es muy grande la mayoría de las configuraciones probadas serán rechazadas. En la práctica, a menudo L se ajusta de manera que cerca del 50% de los ensayos son aceptados.

Tabla 1. Parámetros de potencial utilizados para las interacciones fluido-fluido (ff) y sólido-fluido (sf).

Gas	ε_{ff}/k_B , (K)	σ_{ff} , Å	ε_{sf}/k_B , (K)	σ_{sf} , Å
N ₂ (LJ, MC)	101.5	3.615	53.22	3.494

Una vez el movimiento se ha hecho, la energía potencial intermolecular U_n se calcula junto con el cambio en el potencial, $\Delta U = U_n - U_m$. Si ΔU es negativo entonces el movimiento se acepta. Si ΔU es positivo entonces el movimiento se acepta con la probabilidad dada por la ecuación (8), se identifica la probabilidad de aceptar el movimiento por P_{mov} .

$$P_{mov} = \min[1, \exp(-\Delta U/k_B T)] \quad (8)$$

La decisión para aceptar o rechazar el movimiento en este último caso se hace asignando un número al azar ζ con $\zeta \leq \exp[-\Delta U/k_B T]$ un valor en el rango de 0 a 1. Si el movimiento se acepta; de otro modo se rechaza. Si el estado n se rechaza, entonces el antiguo estado m es de nuevo tomado como la nueva configuración de la serie.

Después de un período de espera para que los ensayos alcancen el equilibrio (comúnmente de 10^5 a 10^6 configuraciones) se lleva a cabo el promedio para obtener las propiedades sobre una serie subsiguiente de configuraciones cuya extensión esta normalmente entre $(1-10) \times 10^6$ configuraciones. El método descrito anteriormente, que se desarrolló para el ensamble canónico (N,V,T) ya esta extendido para los demás conjuntos de variables independientes mencionados anteriormente y entre los cuales esta el ensamble gran canónico (μ, V, T) y (N,P,T) o isotérmico-isobárico.

En el ensamble gran canónico (μ, V, T), como el número de moléculas no es una variable fija, ésta varía durante el transcurso de la simulación y se puede obtener información acerca del número promedio de partículas en el sistema como una función de las condiciones externas. En este ensamble además de que las partículas presentes en el sistema se pueden mover y evaluar, la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación de la ecuación (8), también se crean y se destruyen partículas en el sistema cuyas probabilidades de aceptación están dadas por las ecuaciones (9) y (10) respectivamente;

$$P_{crea} = \min\left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp((\mu - \Delta U)/k_B T)\right] \quad (9)$$

$$P_{dest} = \min\left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp((- \mu - \Delta U)/k_B T)\right] \quad (10)$$

donde P_{crea} es la probabilidad de aceptar la creación, P_{dest} la probabilidad de aceptar la destrucción de una partícula, V es el volumen del sistema, N el número de partículas, μ el potencial químico y Λ es la longitud de onda de Broglie.

Condiciones de contorno periódicas

En el caso de la simulación de un fluido confinado en un pequeño poro se hace necesario utilizar condiciones de contorno periódicas con el fin de evitar los efectos que surgen de tomar una longitud de poro finita, cuyo valor de longitud en algunos casos será mucho menor comparado con uno real.

En las direcciones X y Y del modelo de poro se colocaron condiciones de contorno periódicas para trabajar en un poro de geometría infinita a lo largo de las direcciones X y Y, para un ancho de poro, H, definido en el eje Z del cubo de simulación, ver Figura 2. Las condiciones de contorno periódicas consisten en fijar un cuadro en el plano X y Y de longitud fija $L * L$ ($L = 10 \sigma_{ff}$), que esté rodeado por réplicas de él mismo por los cuatro lados del cuadro y los cuatro vértices dando origen a un toroide. Con las condiciones de contorno periódicas impuestas al sistema se debe asegurar, en el movimiento de las partículas, que cada vez que una partícula salga del cuadro de simulación esta sea reemplazada por otra del cuadro vecino, pues los cuadros vecinos también sufren el mismo tipo de movimiento de la partícula seleccionada del cuadro principal.

Corte de potenciales

La velocidad a la cual una simulación se desarrolla está determinada por el tiempo que toma en calcular el potencial intermolecular para cada configuración. En principio, el potencial de una molécula i es la suma de sus interacciones con todas las demás moléculas en el cuadro central y todas las imágenes del cuadro central. Éste cálculo

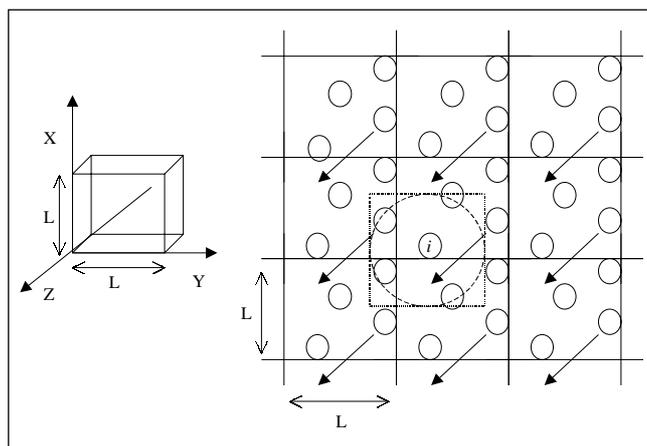


Figura 2. Condiciones de contorno periódicas y convención de los ejes de la celda de simulación. El círculo punteado denota el radio de corte para cálculo del potencial entre la molécula i dentro del cuadro central y las demás partículas.

lo consume gran cantidad de tiempo. En la práctica es común utilizar alguna distancia de corte esférica r_c e incluir solo las interacciones con las moléculas que están dentro del radio de corte r_c centrado en la molécula i ; para r mayores que este radio de corte el potencial es igual a cero.

$$\begin{aligned} U_c(12) &= u(12) & r &\leq r_c \\ U_c(12) &= 0 & r &> r_c \end{aligned} \quad (11)$$

donde $r = r_{12}$.

Configuración inicial

Para comenzar la simulación se pueden asignar posiciones a todas las moléculas dentro del sistema. En principio las propiedades en el equilibrio del sistema no deben depender del número inicial de partículas presentes en el sistema o de la disposición de ellas. En este contexto se podría empezar sin ninguna partícula en el sistema o con un número determinado de partículas.

Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) se usa para describir la estructura interna de los carbones activados y otros adsorbentes porosos. Como tal, ésta caracterización asume que la compleja estructura interna del adsorbente puede ser descrita en términos de una colección equivalente de formas utilizando un modelo de poro. La aproximación entre la estructura modelo y la estructura real se basa en el seguimiento del fenómeno de adsorción, es decir una consideración que sume las diferentes isothermas locales propias del material.

Una consideración clave en la determinación del DTP es que se debe especificar una forma adecuada del modelo de poro, como también un método apropiado para calcular la adsorción localizada dentro de estos poros (Davies *et al.*, 1999a).

La DTP se puede entonces evaluar de la ecuación integral de adsorción:

$$N_{\text{exp}}(P_i) = \int_{w_{\text{min}}}^{w_{\text{max}}} \rho(w, P_i) f(w) dw \quad i = 1 \dots n \quad (12)$$

donde $N_{\text{exp}}(P_i)$ es la adsorción determinada experimentalmente a la presión P_i , $\rho(w, P_i)$ es la densidad adsorbida en un modelo de poro de ancho w_j a P_i , $f(w)$ es la distribución de tamaño de poro en función del ancho de poro y n es el número de mediciones para las distintas presiones en el análisis.

La función $f(w)$ de distribución de tamaño de poro formalmente se puede definir como:

$$f(w) = dV/dw \quad (13)$$

donde V es el volumen del poro por unidad de masa del adsorbente.

Hay varios aspectos que deben ser tomados en cuenta cuando se calcula la DTP a partir de la ecuación integral de adsorción. Dicha ecuación representa matemáticamente una integral de Fredholm de primer grado, de la cual interesa obtener $f(w)$, tal proceso de inversión de la integral no es directo y se debe recurrir a métodos de aproximación para calcular $f(w)$. La ventaja en este caso radica en que no interesa obtener la función $f(w)$ como tal sino una solución numérica de ella. Más aún, adoptar una forma analítica de la función de distribución $f(w)$ es muy peligroso, pues se está obligando a que la DTP tenga una forma restringida y no se puede excluir la posibilidad que la DTP pueda variar (Davies *et al.*, 1999b).

Incrementando la flexibilidad de la DTP también incrementa la complejidad o el número de parámetros a ajustar y desafortunadamente esta aproximación introduce nuevas dificultades. La inversión numérica actúa sobre una representación discreta de esta integral y soluciona la ecuación exactamente solo para aquellos puntos discretos.

El tamaño de poro para el cual la DTP se calcula, w_j^* , es definido como el ancho de poro promedio en cada intervalo.

$$w_j^* = w_j + \frac{\delta w_j}{2} \quad (14)$$

donde δw_j esta determinado por el intervalo, $\delta w_j = w_j - w_i$.

La integral de adsorción escrita en forma discreta toma la forma:

$$N_{\text{exp}}(P_i) \approx \sum \rho(w_j^*, P_i) f(w_j^*) \delta w_j \quad (15)$$

La ecuación (15) se puede reescribir compactamente en notación matricial, así:

$$\mathbf{N} = \mathbf{A} \mathbf{W} \mathbf{f} \quad (16)$$

donde,

$$\begin{aligned} \mathbf{N} &= (N_{\text{exp}}(P_i))_{i=1 \dots n} \\ \mathbf{A} &= (\rho(w_j^*, P_i))_{i=1 \dots n, j=1 \dots m} \\ \mathbf{W} &= \text{diag}(\delta w_j)_{j=1 \dots m} \quad (17) \\ \mathbf{f} &= (f(w_j^*))_{j=1 \dots m} \end{aligned}$$

y la ecuación (16) la podemos describir como:

$$\mathbf{N} = \mathbf{A}^* \mathbf{f}, \text{ donde: } \mathbf{A}^* = \mathbf{A} \mathbf{W} \quad (18)$$

Por lo tanto, sería como resolver una ecuación de la forma $\mathbf{A}x = \mathbf{B}$. La solución obtenida por este método arroja valores para la función altamente oscilantes y es necesario entonces adoptar algún método de regularización para suavizar la función teniendo en cuenta que las soluciones negativas a la función no tienen significado físico en la DTP de un material y por lo tanto deben abolirse.

En este trabajo se usó el método de regularización de Tikhonov (**Ravikovich et al.**, 2000) en el cual la solución se calcula minimizando la siguiente ecuación cuadrática:

$$\| \mathbf{A}^* \mathbf{f} - \mathbf{N} \|^2 + \lambda^2 \| \mathbf{L} \mathbf{f} \|^2 \rightarrow \min \quad (19)$$

donde λ es un parámetro de regularización y \mathbf{L} en este trabajo se tomó como una matriz identidad $\mathbf{L} = \mathbf{I}(\mathbf{n} \times \mathbf{n})$. Las soluciones se calcularon usando la descomposición del valor singular (SVD) de la matriz \mathbf{A}^* :

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V}^T = \sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i s_i \mathbf{v}_i^T \quad (20)$$

donde $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_n)$ y $\mathbf{V} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n)$ son matrices ortogonales y \mathbf{S} es una matriz de valores singulares de \mathbf{A}^* ordenados de tal manera que $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_n \geq 0$. La solución está dada entonces por:

$$\mathbf{f} = \sum s_i^2 / (s_i^2 + \lambda^2) \frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{N}}{s_i} \mathbf{v}_i \quad (21)$$

Preparación y caracterización de carbones activados

Para efectos de probar la simulación sobre carbones activados se prepararon dos muestras a partir del carbón de Amagá, mina La Gualí, según procedimiento desarrollado por (**Mondragón et al.**, 1997). El carbón original se dividió en dos porciones, una de ellas fue desmineralizada y pirolizada según procedimiento publicado por (**Silbernagel et al.**, 1991) y la otra se pirolizó y activó con CO_2 700°C y 30 minutos, con el fin de obtener dos muestras con diferentes características de porosidad. La muestra activada se denominó CA30' y la muestra desmineralizada y pirolizada se denominó CDP.

A todas las muestras se les hizo la caracterización de porosidad mediante la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K

en un equipo Micromeritics ASAP 2010 el cual tiene un "software" para el análisis de distribución de tamaño de poro utilizando teoría de funcionales de densidad (DFT). También se realizó el análisis de área superficial por los métodos de BET (N_2 a 77 K) y Dubinin (CO_2 a 298 K).

Resultados y discusión

Aplicación y optimización del algoritmo a carbones activados

Asumiendo el modelo de poro planteado y las ecuaciones desarrolladas en la sección anterior, el algoritmo de simulación se programó en lenguaje Turbo C++, generando configuraciones de moléculas en el espacio del poro; tales que el promedio ponderado pudo tomarse sobre el conjunto de configuraciones o sobre el ensamble (número de moléculas o energía potencial). A partir la ecuación del potencial 10:4 y el potencial de Steele mostrados en las Ecuaciones (3) y (4) se calculó la energía potencial en el poro tipo grieta variando el ancho.

En la figura 3 se muestra el potencial para un ancho de poro de $H = 9 \text{ \AA}$. Los diferentes perfiles para éstas ecuaciones se calcularon en algunos casos utilizando la densidad de un grafito (2.27 g/cm^3), simbolizados por G, y en otros casos se calcularon utilizando una densidad más próxima a la

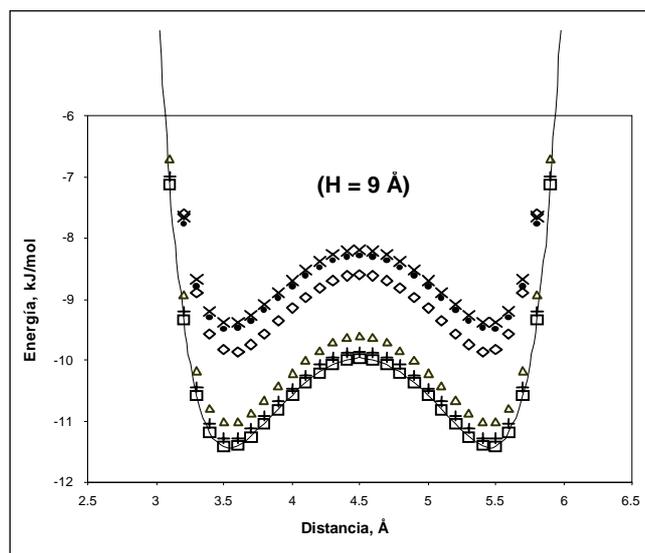


Figura 3. Energía potencial para un ancho de poro de $H = 9 \text{ \AA}$, variando el número de láminas (n) detrás de la pared del poro y a dos valores diferentes de densidad: G para grafito (2.27 g/cm^3) y C para carbón activado ($\approx 1.9 \text{ g/cm}^3$). En el cálculo del perfil de "—" se utilizó el potencial de Steele G, "□" $n=5$ y densidad 2.27 g/cm^3 ; se simboliza (5G), "+" 3G, "Δ" 2G, "◇" 1G, "x" 3C, "·" Steele C.

de un carbón activado ($\approx 1.9 \text{ g/cm}^3$), simbolizados por C (McEnaney *et al.*, 1998). El número de capas n se especifica delante del símbolo que especifica uno u otro valor de densidad; por ejemplo, si el potencial se calculó con tres capas de átomos de carbono consecutivas en cada pared y con una densidad de 1.9 g/cm^3 se simboliza 3C. En dicha figura se pueden observar dos mínimos pertenecientes a las energías cuando la distancia es la más favorable en las proximidades a la pared. De la figura 3 se puede concluir que cuando se calcula el potencial 10:4 para un número de capas $n \geq 3$ se obtiene aproximadamente el mismo resultado y por ende el mismo perfil tanto para altas como para bajas densidades. El número de capas consecutivas utilizado en la simulación fue $n = 3$, éste valor es señalado en análisis de difracción de rayos-X para carbones activados. Es muy importante tener en cuenta que un cambio en la densidad del material (2.27 a $1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$) afecta el valor de la energía potencial considerablemente. Para obtener los perfiles de la figura 3 los demás parámetros se mantuvieron constantes con valores de $\epsilon_{sf}/k_B = 53.22 \text{ K}$, $\sigma_{sf} = 3.494 \text{ \AA}$ para las interacciones N_2 - pared y un espaciamiento entre láminas de $\Delta = 3.354 \text{ \AA}$.

En la figura 4 se observa el efecto del cambio en la densidad de átomos de carbono en las paredes del poro sobre la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K a un ancho de poro de $H = 9 \text{ \AA}$. Es evidente la gran influencia que ejerce sobre el potencial de una partícula la disminución en la densidad de la pared, hay un consecuente desplazamiento de la isoterma a altas presiones, lo que en términos prácticos significa que el poro pierde capacidad de

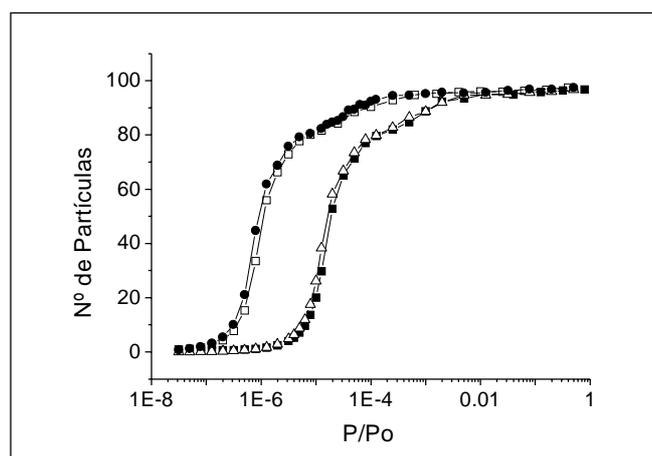


Figura 4. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K , $H = 9 \text{ \AA}$ cambiando la densidad de átomos de carbono en las paredes del poro ($G = 2.27 \text{ g/cm}^3$ ($0.114 \text{ átomos / \AA}^3$) y $C = 1.9 \text{ g/cm}^3$ ($0.098 \text{ átomos / \AA}^3$)), los demás parámetros son constantes; “ \square ” 3C, “ \bullet ” Steele G, “ \triangle ” Steele C, “ \blacksquare ” 3C.

interacción con la molécula gaseosa y por lo tanto se necesitará aumentar la presión para que el poro pueda contener el mismo número de moléculas en equilibrio dinámico.

Después del análisis de estas simulaciones presentadas en las figuras 3 y 4 el modelo seleccionado para el trabajo, aunque ideal pero más aproximado a los carbones activados, fue el modelo de poro tipo grieta con $n = 3$ y densidad 1.9 g/cm^3

Isotermas locales de adsorción

Se generaron en total 84 isotermas simuladas de nitrógeno a 77 K en el rango de $3.7 \leq w \leq 65 \text{ \AA}$. En el rango de $4 \leq w \leq 25 \text{ \AA}$, la frecuencia de barrido fue de 0.5 \AA y a partir de 25 \AA fue de 1 \AA ; tomando los promedios en todos los casos sobre 2×10^6 pasos MC, lo cual es suficiente según la literatura.

En las figuras 5a y 5b se muestran algunas de las isotermas obtenidas para nitrógeno a 77 K , donde se pueden observar los principales cambios en los perfiles de adsorción. En la figura 5b se presenta la zona de bajas presiones en eje logarítmico. Para las isotermas con un ancho de poro de $H = 7.1$ y 13.9 \AA ($w = 3.7$ y 10.5 \AA) se observa que son de Tipo I según la IUPAC, figura 5a (Rouquerol *et al.*, 1999). En el ancho de poro con $w = 3.7 \text{ \AA}$ solo se puede acomodar una capa de un diámetro molecular de moléculas de N_2 ; dada la cercanía de las paredes que conforman el poro y que por ende los potenciales de las paredes se superponen, dando como resultado una mayor energía de interacción entre las partículas y las paredes del poro, mostrando adsorción a presiones relativas mucho muy bajas, figura 5b. Es evidente que el perfil de las isotermas de adsorción simuladas para N_2 a 77 K cambia en función de la amplitud del poro ya que esto marca diferencias en la energía potencial a las que se someten las moléculas de N_2 .

En la figura 6 se puede observar la profundidad del pozo de potencial para un ancho de poro igual a 7.1 \AA , se nota un solo mínimo en contraste al perfil del ancho de poro, igual a 34.8 \AA , que presenta dos mínimos bien definidos cercanos a cada una de las paredes del poro modelado. La presencia de un solo mínimo depende, como se mencionó antes, fundamentalmente de la superposición de los potenciales de cada una de las paredes que para el caso del menor ancho de poro la profundidad del mínimo llega a ser el doble de la profundidad del ancho de poro mayor.

El proceso en detalle se explica en las figuras 7 y 8 donde se muestran las configuraciones que pueden tomar las partículas dentro del poro a medida que se aumenta la

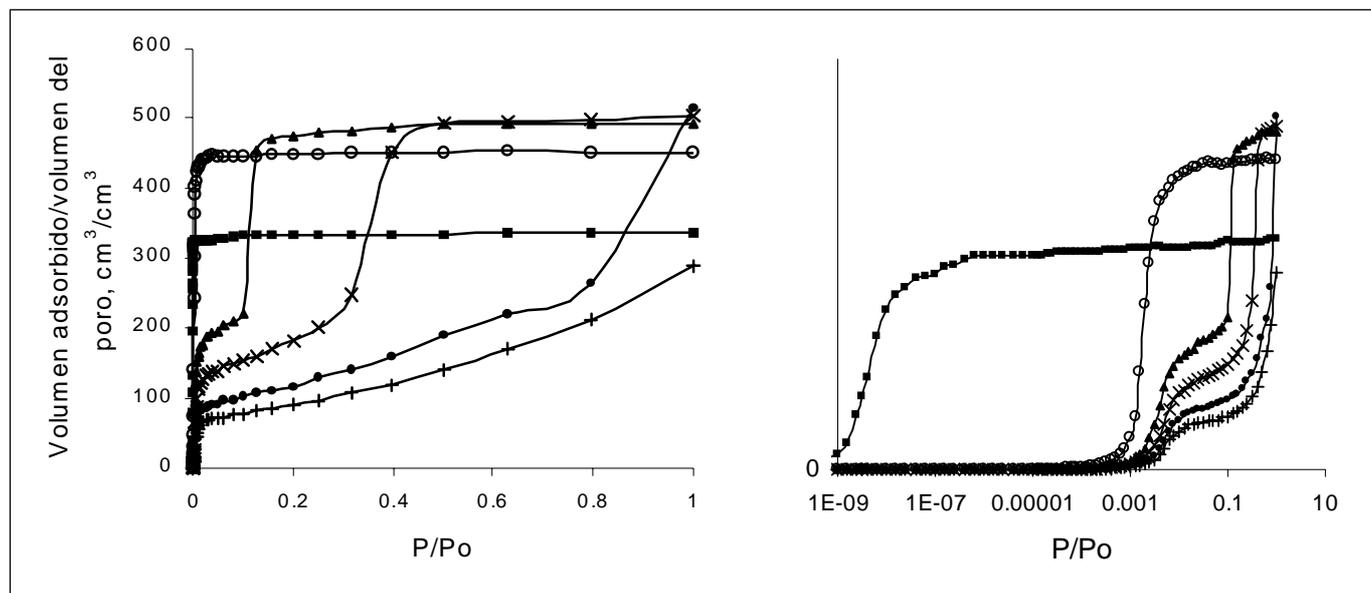


Figura 5. Algunas de las isothermas de adsorción más representativas generadas en la simulación al variar el tamaño de poro: “-■-” $w = 3.7 \text{ \AA}$, “-○-” $w = 10.5 \text{ \AA}$, “-▲-” $w = 18 \text{ \AA}$, “-x-” $w = 25 \text{ \AA}$, “-•-” $w = 38 \text{ \AA}$, “-+-” $w = 49 \text{ \AA}$.

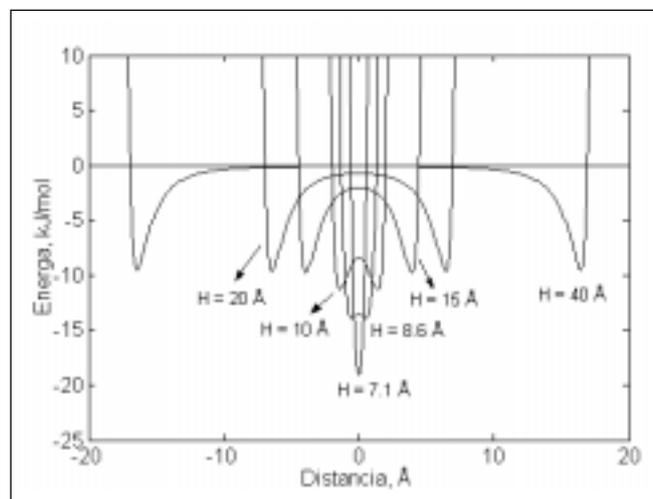


Figura 6. Perfil de la energía potencial de las partículas de N_2 dentro de un poro tipo grieta.

presión relativa en una isoterma para un ancho de poro de $w = 14.5 \text{ \AA}$. En la figura 7(a) se muestra la configuración obtenida a una presión relativa de 1.25×10^{-3} , punto mostrado en la isoterma correspondiente de la figura 8, que hace parte del promedio de las partículas dentro del poro, se observa que la mayoría de las partículas están cerca de la superficie de las paredes del poro y además que a bajas presiones hay muy pocas partículas dentro del poro. En las figuras 8(b), (c), (d) y (f) respectivamente se observa

claramente que a medida que se aumenta progresivamente la presión el llenado del poro también es progresivo; destacándose la formación de la monocapa y las sucesivas multicapas; dicho proceso en forma global es representado por la isoterma de adsorción en la figura 8.

Valoración de la energía de adsorción

En principio se obtuvieron promedios de las energías con valores muy diversos, entre valores negativos y positivos a pesar de la metodología del muestreo Metrópolis utilizada para evitar estos inconvenientes. A raíz de lo anterior se decidió analizar la frecuencia con que se estaban presentando las diferentes energías en el transcurso de la simulación para un mismo valor de ancho de poro y presión. En el recuento de éstas energías se encontraron energías positivas de gran magnitud causadas por las configuraciones aceptadas según la regla de probabilidad de Metrópolis donde hubo partículas tan próximas entre sí que sus nubes electrónicas se superponen y la energía de repulsión es muy alta, condición que en consideración del criterio de probabilidad no restringe para que sean aceptadas. La frecuencia de estas energías fue muy baja comparada con las energías atractivas, (de valor negativo), que llegaron a tener frecuencias de hasta el 45%. En la figura 9(b) se muestran las frecuencias de las energías en un ancho de poro de un diámetro molecular para N_2 , para baja y alta presión relativa. Las frecuencias para los puntos respectivos de la isoterma, figura 9(a), muestran

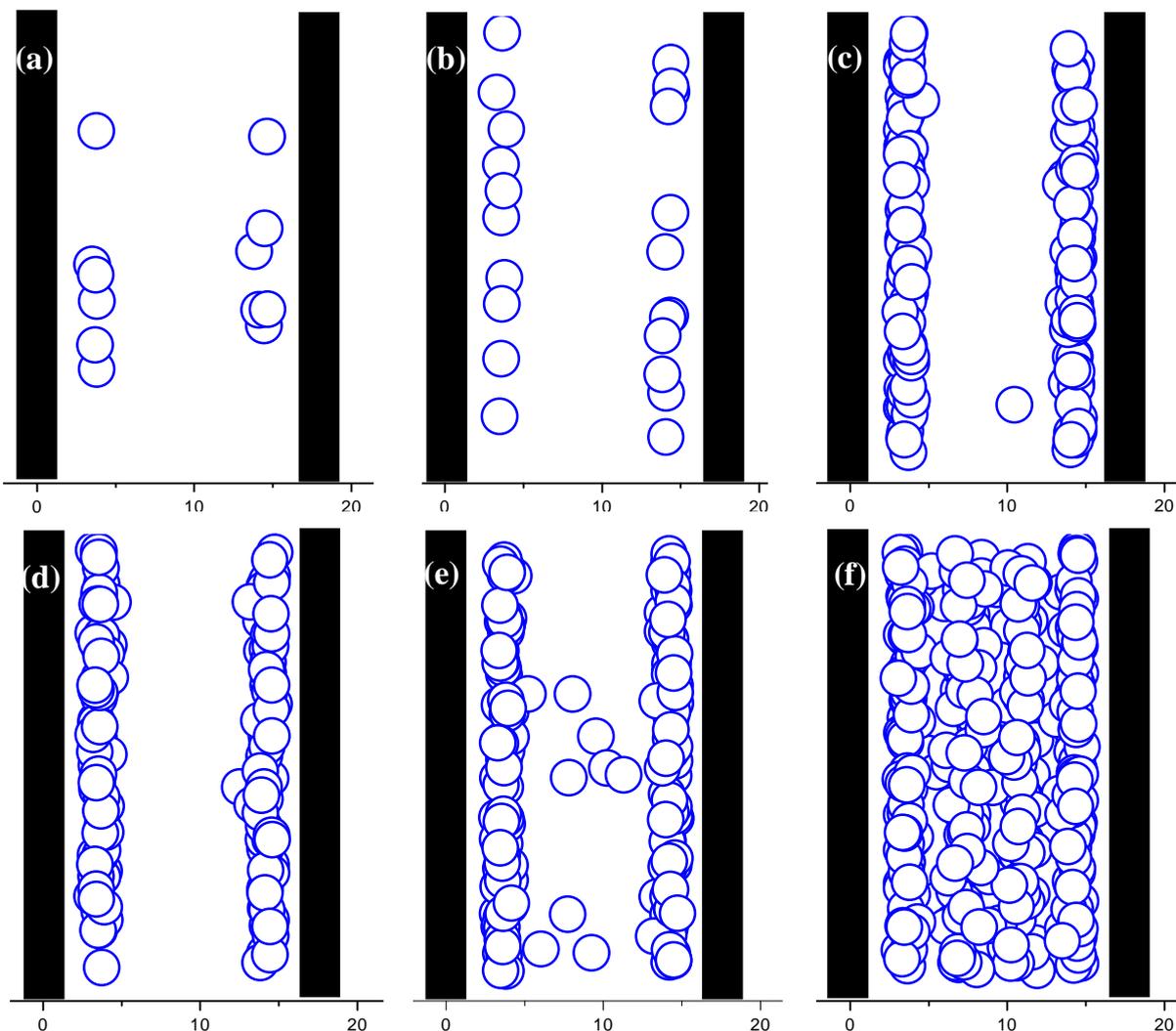


Figura 7. Configuraciones de las partículas dentro de un poro tipo grieta variando la presión del sistema, cuyos puntos se especifican en la figura 8.

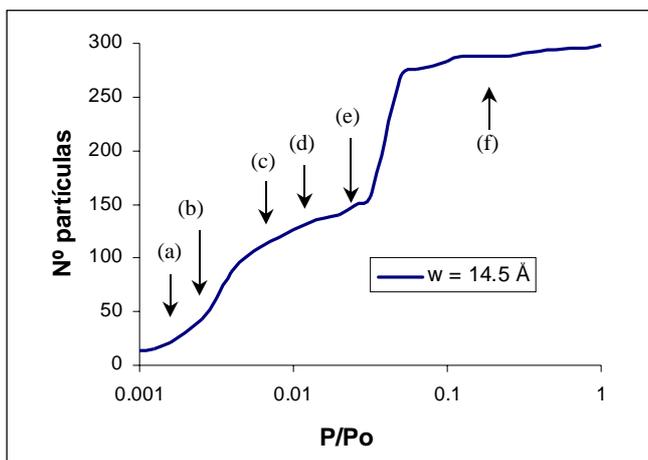


Figura 8. Isotherma de N_2 en un poro tipo grieta con $w = 14.5 \text{ \AA}$.

máximos para energías cada vez menores en la medida en que la presión relativa aumenta. Las energías mayores para presiones bajas sugieren que los probables movimientos o intercambios de partículas con el exterior son aceptados con mucha más frecuencia. Las bajas frecuencias para las energías de menor magnitud a presiones más altas sugiere, como era de esperarse, que los movimientos o intercambios con el exterior presentan menor frecuencia por la menor probabilidad que tiene una partícula de cambiar de posición dada la mayor cantidad de partículas existentes a su alrededor.

En las energías de la isoterma local con $w = 11.5 \text{ \AA}$, figura 9(c), se observa un comportamiento similar al comparar baja y alta presión relativa. En este ancho de poro se pueden acomodar hasta tres diámetros moleculares de N_2

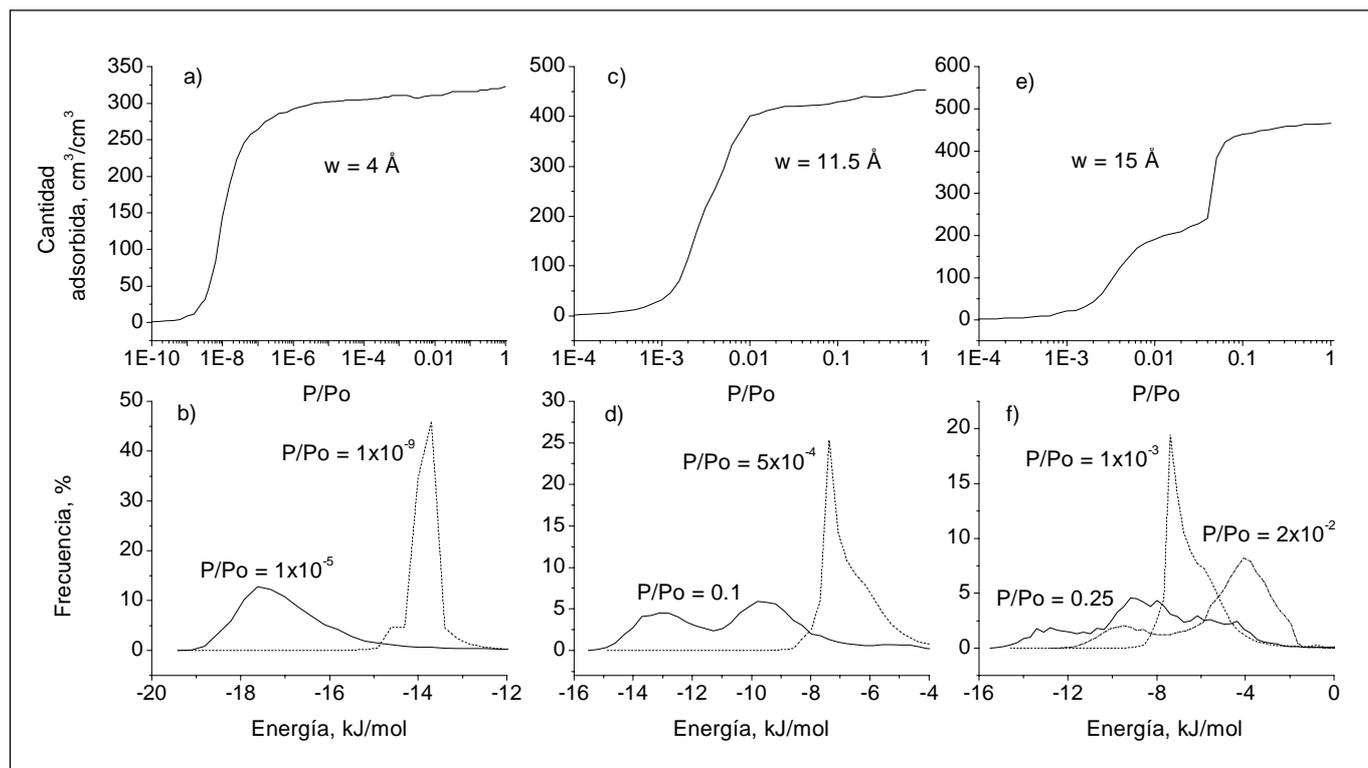


Figura 9. Gráficos de isothermas de adsorción de N_2 a 77K para distintos anchos de poro w , a), c) y e), y frecuencias de energía para distintos puntos de cada una de las isothermas locales b), d) y f). Debajo de cada isoterma se encuentra el correspondiente diagrama de frecuencias a presiones donde hay pocas moléculas en el poro y a presiones donde se forman las mesetas en las isothermas.

con el aumento gradual de la presión relativa. Considerando el perfil que tendría la energía potencial de las partículas de N_2 dentro del poro observando la figura 6, se evidencia que a éste ancho de poro todavía hay superposición de los potenciales de las paredes del poro, aunque en menor grado comparándolo con $w = 3.7 \text{ \AA}$. Los perfiles de energía, figura 9(d), presentan dos máximos, -13.4 y -9.8 kJ/mol correspondientes a la formación de la monocapa sobre las paredes del poro y la capa que quedaría en el intermedio de las paredes.

El perfil de la isoterma en la figura 9(c) no muestra un segundo quiebre, como si lo muestra la isoterma de la figura 9(e) con un ancho de poro $H = 18.4 \text{ \AA}$ ($w = 15 \text{ \AA}$) en donde se pueden acomodar hasta cuatro diámetros moleculares de N_2 . El primer quiebre entonces corresponde a la formación de la monocapa y el segundo al llenado total del poro al aumentar la presión relativa. En la figura 9(f) se observan los perfiles de las energías en los puntos de la isoterma mostrados en la figura 9(e). La característica más relevante de los perfiles de energía es la presencia de tres máximos, los cuales presentan una energía prome-

dio de -12.8 kJ/mol que corresponde a las capas más cercanas a la superficie, el de -9.2 kJ/mol que corresponde a las capas que quedan sobre las monocapas y por último la energía correspondiente a las partículas que eventualmente pueden tomar una configuración en el centro del poro.

De los resultados de las gráficas anteriores y relacionándolas con la figura 6, que representa el perfil del potencial dentro del poro, se puede verificar que la simulación permite el seguimiento del fenómeno local de adsorción en función del ancho de poro de acuerdo con la energía potencial y con las configuraciones de las partículas que están aportando al promedio de partículas dentro del poro a un valor de presión determinado.

Caracterización de los carbones activados preparados

La caracterización de los carbones activados preparados se muestra en la tabla 2. El análisis de los valores de área superficial obtenidos por los métodos usuales, (BET, Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov), permite observar que no hay concordancia en el valor hallado; ni

Tabla 2. Áreas superficiales de las muestras preparadas

Adsorbato del análisis	Muestra	Área superficial (m ² /g)		
		Dubinin Radushkevich (±3)	Dubinin Astakhov (±2)	BET (±3)
CO ₂	CDP	702	974	
	CA30'	734	1138	
N ₂	CDP			836
	CA30'			861

siquiera asumiendo una interpretación en función del método y adsorbato utilizado. Ha sido resaltado en la literatura (Fernandez *et al.*, 2000), que éstos resultados no son consistentes con lo esperado, esto es, la adsorción con CO₂ a 273 K debería registrar mayores áreas superficiales a las evaluadas con N₂ a 77 K para carbones activados microporosos. Aquí, las áreas superficiales por DR son menores que el área BET, pero el área por DA que debería ser similar a DR muestra valores mucho mayores. Luego, la evaluación del área superficial no es un factor que objetivamente de información de la porosidad del material y se hace necesario obtener la distribución del tamaño de poro; la figura 10 muestra la DTP de los carbones activados obtenida usando el “software” comercial desarrollado por Micromeritics.

Distribución de tamaño de poro vía DFT y GCMC

En las figuras 11 y 12, se muestra la DTP obtenida por simulación Monte Carlo en comparación con la obtenida por el “software” comercial vía DFT para ambas muestras. Como se especificó anteriormente la DTP obtenida vía GCMC empieza en un valor mínimo de $w = 3.7 \text{ \AA}$, debido al diámetro molecular del N₂ ($\sigma_{N_2} = 3.64 \text{ \AA}$).

En la figura 11 se puede observar que las dos distribuciones de tamaño de poro tienen perfiles similares. Se debe considerar que el método de inversión de la integral de adsorción empleado en el “software” por DFT es el de mínimos cuadrados (Oliver *et al.*, 1992; Webb *et al.*, 1996), que es un procedimiento diferente al empleado en éste trabajo. Aunque ambos tienen la misma finalidad, obtener una solución analítica de los valores de $f(w)$ al invertir la integral, se pueden obtener diferencias en las intensidades de la función de DTP.

Una manera de evaluar la bondad de la DTP obtenida es utilizar la función de distribución obtenida, $f(w)$, para recalcular la isoterma de adsorción; ecuación (15) y compararla con la isoterma experimental original, ver figura 13. Se puede apreciar un buen ajuste de la isoterma calculada

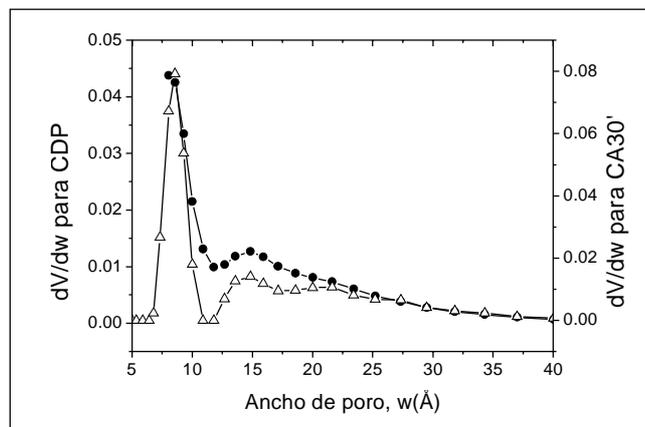


Figura 10. Distribuciones de tamaño de poro, usando DFT para las dos muestras con diferente tratamiento de activación. “-•-” CDP, “-Δ-” CA30’.

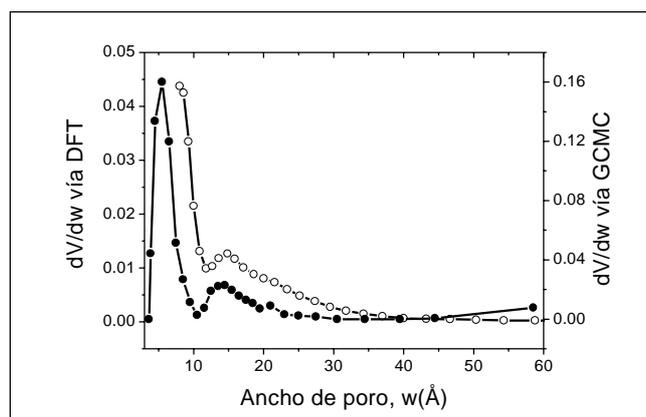


Figura 11. Distribución de tamaño de poro, muestra CDP. “-•-” vía GCMC, “-Δ-” vía DFT.

con respecto a las isotermas experimentales para la muestra CDP, con una desviación media alrededor de 7 cm³/g. Sin embargo el recuadro muestra diferencias en el rango a bajas presiones relativas; más pronunciadas donde se prueba la región de porosidad más estrecha (aproximada al tama-

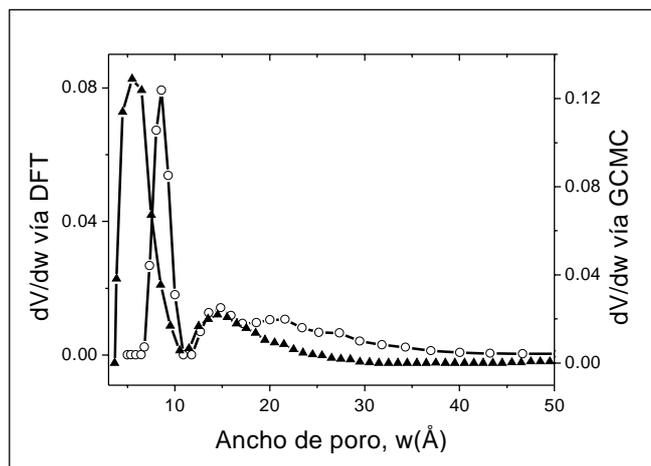


Figura 12. Distribución de tamaño de poro, muestra CA30'.
 “▲” vía GCMC, “○” vía DFT.

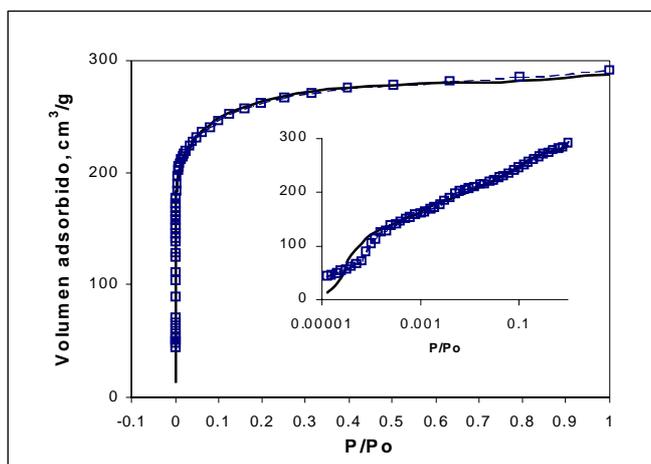


Figura 13. Comparación entre la isoterma experimental y recalculada de la Ecuación (15) para la muestra CDP: “□” Isoterma calculada, “—” Isoterma Experimental.

ño molecular). En dicha región se nota que hay restricción real para el acceso de las moléculas de N_2 en tales poros. En otras palabras, la confiabilidad de la información en la DTP es aceptable para P/P_0 mayores de 1.0×10^{-4} . Un ajuste similar de la isoterma teórica y experimental se encontró para la muestra CA30'. Hay que tener en cuenta que método supone un modelo de poro tipo grieta ideal; caracterizado por potencial superficial uniforme, lo cual no es una característica real de estos materiales, dada la irregularidad de las superficies y los potenciales superficiales causados por diferentes grupos presentes en la superficie de un carbón activado.

Conclusiones

El algoritmo desarrollado por medio de simulación GCMC permite el seguimiento a escala molecular de la adsorción de gases sobre materiales porosos, en éste caso nitrógeno en carbones activados. Se obtuvo tanto la isoterma de adsorción como la distribución de tamaño de poro, éstos resultados fueron similares a los obtenidos en la caracterización por medio de un “software” comercial basado en teoría de funcionales de densidad.

La adopción de un modelo de poro tipo grieta para carbones activados es adecuado para la estructura no homogénea de un carbón activado, según lo deducido a partir de la similitud en la comparación de las isotermas experimentales y recalculadas de la adsorción de N_2 sobre los carbones activados preparados.

El “software” desarrollado se constituye en una herramienta importante para el diseño de materiales adsorbentes, pues disminuye el trabajo experimental al hacer óptimas algunas variables. Una aplicación en la cual se trabaja actualmente es la adsorción de metano e hidrógeno en sólidos porosos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa “Estrategia para la sostenibilidad grupos Universidad de Antioquia 2001–2003” por el soporte dado al proyecto. Al profesor Johans Restrepo por sus valiosos comentarios para el planteamiento del algoritmo de simulación.

Bibliografía

- Bansal, R. C., Donnet, J.B. and Stoekli F., 1988. Active carbon. Marcel Dekker, New York.
- Bottani, E., 1996. Simulaciones Monte Carlo: una poderosa herramienta aplicada al estudio de la adsorción física de gases sobre sólidos. Anales de la Sociedad Científica Argentina, **226** (1): 65 - 81.
- Cracknell, R. F., Gordon P. and Gubbins K. E., 1993. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage. Journal of Physical Chemistry, **97** (2): 494 - 499.
- Davies, G. M. & Seaton, N. A., 1999a. Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons. Langmuir, **15** (19): 6263-6276.
- Davies, G. M., Seaton, N. A. & Vassiliadis V. S., 1999b. Calculation of pore size distributions of activated carbons from adsorption isotherms. Langmuir, **15** (23): 8235-8245.
- Fernández, J. J., Flórez E. & Mondragón F. 2000. Aproximación a la distribución de porosidad de un semicoque gasificado con CO_2 y H_2O . En: Memorias del V Congreso Nacional de Ciencia

- y Tecnología del Carbón. Universidad Popular del Cesar. Valledupar. pp: 499-502.
- Frenkel, D. & Smit B.**, 2002. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. Academic Press. San Diego.
- Gubbins, K. E. & Quirke N.**, 1996. Molecular simulation and industrial applications: Methods, examples and prospects. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam.
- McEnaney B., Mays T. J. & Chen X.**, 1998. Computer simulation of adsorption processes in carbonaceous adsorbents. *Fuel*, **77** (6): 557 - 562.
- Mondragón, F., Quintero, G., Jaramillo, A. & Fernández J. J.**, 1997. The production of high surface carbons from coal using pre-swelling in solvents to disperse coking catalysts. *Journal of Materials Science*, **32** (8): 1455-1459.
- Oliver, J. P. & Conklin, W. B.** 1996. Determination of pore size distribution from density functional theoretic models of adsorption and condensation within porous solids. En: DFT plus models library: User's guide. Micromeritics Instrument Corporation. Norcross.
- Ravikovitch P. I., Vishnyakov A., Russo R. & Neimark A. V.**, 2000. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir*, **16** (5): 2311-2320.
- Rouquerol, F., Rouquerol J. & Sing K.**, 1999. Adsorption by powders & porous solids. Academic Press. London.
- Setoyama, N., Suzuki T. & Kaneko K.**, 1998. Simulation study on the relationship between a high resolution a_s-plot and the pore size distribution for activated carbon. *Carbon*, **36** (10): 1459-1467.
- Silbernagel, B. G., Gebhard L. A., Flowers II. R.A. & Larsen J. W.**, 1991. Demineralization effects on the EPR properties of Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels*, **5** (4): 561-568.
- Webb, P. A. & Orr C.**, 1997. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation. Norcross.
- Yin, Y. F., McEnaney B. & Mays T. J.**, 1998. Dependence of GCEMC simulations of nitrogen adsorption on activated carbons on input parameters. *Carbon*, **36** (10): 1425-1432.

Recibido el 16 de febrero de 2004.

Aceptado para su publicación el 29 de marzo de 2004.