

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM MOLECULAR APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS VIA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.

AUTORES:

Silvino, Pedro F. G.; Gonçalves, Daniel V.; Lucena, Sebastião M. P.

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bloco 709, CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

MODELAGEM MOLECULAR APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS VIA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.

Abstract

The adsorption in nanoporous materials is presented as a safe, practical and economic alternative for separation, storage and transportation of gases. Due to the low cost and high adsorptive capacity, carbonaceous materials are widely used for this purpose. The quality of these materials varies with its surface properties, which justifies the need for an efficient methodology to determination of these properties. Molecular modeling techniques can be applied to perform the characterization of samples through their adsorption isotherm, replacing the use of phenomenological models. In this study we had verified whether a collection of simulated isotherms can reproduce experimental isotherm data and thus help to characterize activated carbon material. A commercial sample of activated carbon was characterized with precision through the use of N₂ and CO₂ kernels, allowing the determination of accurate information about the textural characteristics of activated carbon sample.

Keywords: Molecular modeling, gaseous fuels, adsorption, activated carbon,

Introdução

Adsorção em materiais nanoporosos pode substituir de maneira mais eficiente e segura os sistemas tradicionais de separação e estocagem de gases, podendo ser aplicada principalmente para armazenamento de gases combustíveis e captura de gás carbônico. Trata-se de um fenômeno físico regido por interações intermoleculares, no qual ocorre o aumento da concentração de um componente fluido nas proximidades da superfície de um sólido.

Atualmente, cerca de 60% das operações industriais envolvendo adsorção utilizam materiais carbonosos, carbono ativado (CA) e peneiras moleculares de carvão. Utilizam-se ferramentas computacionais de modelagem molecular para realizar a caracterização de matérias carbonosas via isotermas de adsorção, em substituição a utilização de modelos fenomenológicos [1-3].

Modelagem molecular consiste em simular fenômenos a nível atômico, baseando-se puramente em teorias fundamentais da física e da química, sendo considerada uma metodologia do tipo *ab initio*. Aplicando as ferramentas adequadas podem ser obtidas informações de difícil ou impossível acesso por rotas empíricas, tais como mecanismo de reação, conformação molecular e comportamento diante de condições operacionais críticas.

A barreira tecnológica envolvida na modelagem do CA reside no fato de que sua estrutura molecular amorfa é desconhecida. Modelos teóricos de materiais carbonosos aproximam os poros por fendas formadas por folhas paralelas de grafeno (*slit pores*). Espera-se que um arranjo de poros com diferentes espaçamentos, contendo ou não imperfeições [4,5] (Fig. 1b) seja capaz de reproduzir as características de uma amostra real. O modelo molecular sugerido é formado por seis folhas paralelas de grafeno, separadas em dois grupos de três (Fig. 1c), as duas folhas mais internas representam a superfície do poro, e as mais externas, duas acima e duas abaixo, representam a estrutura não superficial do poro.

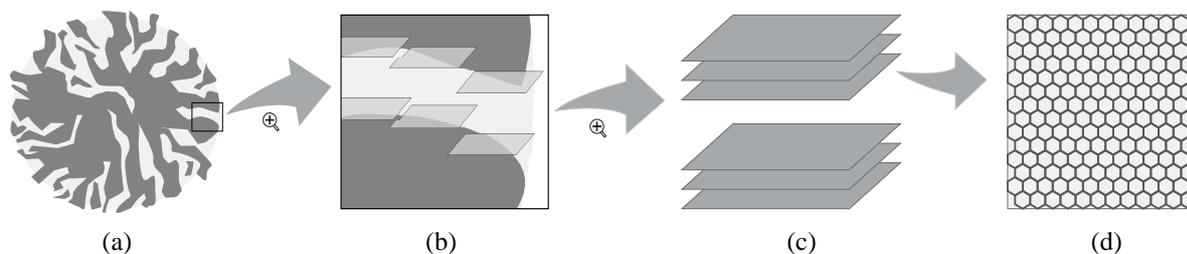


Figura 1 – (a) Estrutura amorfa do CA. (b) Aproximação por fendas de placas paralelas. (c) Folhas de grafeno paralelas representando um poro. (d) Folha de grafeno.

Para analisar a consistência do modelo proposto, utiliza-se a curva de equilíbrio que correlaciona a concentração de um determinado adsorbato na fase adsorvida à sua concentração na fase fluida a uma dada temperatura. Esta curva é denominada isoterma de adsorção, depende do tipo de adsorbato e guarda informações a respeito das características texturais da amostra adsorvente. Usualmente o nitrogênio é empregado como adsorbente para processos de caracterização textural, utilizam-se suas isotermas a 77 K. Estuda-se a utilização de isotermas de CO₂ em condições supercríticas, em substituição às de N₂ [6,7].

O presente estudo visa reproduzir a isoterma de adsorção de uma amostra de CA real através de uma combinação de isotermas simuladas de poros com diferentes tamanhos contendo ou não imperfeições superficiais. Tal combinação indica o volume de cada tamanho de poro presente na amostra analisada, em outras palavras, a distribuição de tamanhos de poro (*Pore Size Distribution – PSD*). A partir da PSD podem ser obtidas outras informações relevantes, tais como área superficial e volume de poros. Será analisada também a possibilidade da distribuição obtida para um determinado adsorbente ser utilizada para obter ajustes à isoterma de outro adsorbente. (Ex.: PSD de N₂ gerando um ajuste à isoterma experimental de CO₂).

Metodologia

Amostra analisada

Será caracterizada uma amostra do carbono ativado comercial WV-1050, da fabricante Westvaco, que apresenta elevada área superficial e porosidade desenvolvida. Serão avaliadas suas isotermas de N₂ a 77 K e CO₂ 298 K (Fig. 2) obtidas através de metodologias gravimétricas.

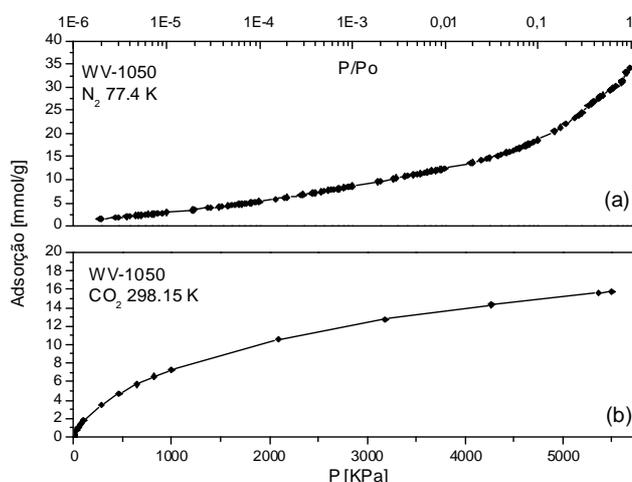


Figura 2 – Isotermas experimentais do WV-1050. (a) N₂ a 77,4 K. (b) CO₂ a 298,15 K.

Modelo molecular do CA

Conforme descrito anteriormente, o modelo molecular proposto para um poro de CA é composto por dois grupos de três folhas paralelas de grafeno, cujo espaço formado entre estes representa um poro (Fig. 3a). Serão também utilizados modelos de poros imperfeitos, cujas folhas internas de suas estruturas apresentaram imperfeições (Fig. 3b), obtidas através da remoção aleatória de átomos de carbono.

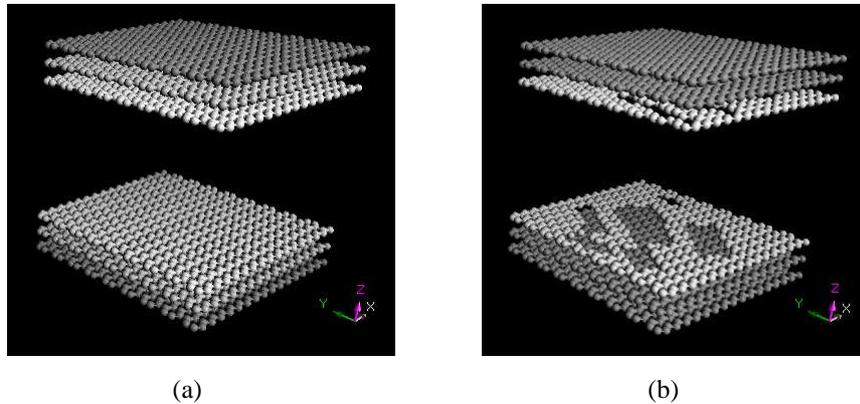


Figura 3 – Estrutura molecular de um poro de CA com placas (a) perfeitas e (b) imperfeitas.

Kernel

Para cada adsorvente (N_2 e CO_2) será utilizada uma coleção de isotermas simuladas com 24 poros perfeitos de diferentes espaçamentos, entre 6 e 53 Å (kernel-A), obtida através de ferramentas computacionais que utilizam o Método de Monte Carlo no algoritmo Grande Canônico. A cada coleção foram acrescentadas mais seis isotermas, com dois tamanhos de poros: 13 e 15.4 Å, e três níveis de imperfeições: 25, 50 e 75%, gerando uma nova coleção com 30 isotermas (kernel-B) (Fig. 4 e 5).

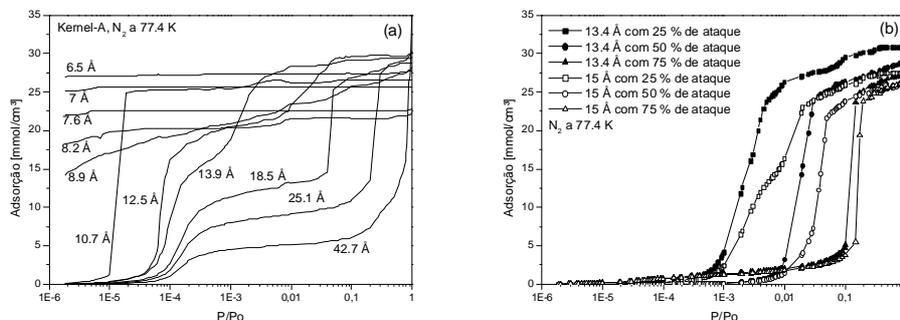


Figura 4 – N_2 a 77,4 K. (a) Isotermas de 11 dos 24 poros do Kernel-A. (b) Isotermas de poros atacados.

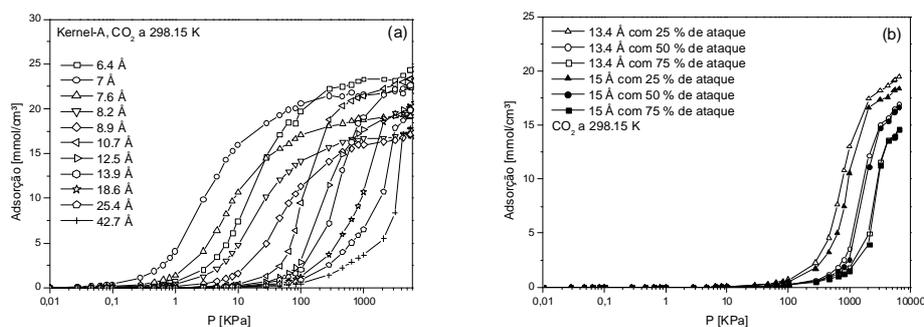


Figura 5 – CO_2 a 298,15 K. (a) Isotermas de 11 dos 24 poros do Kernel-A. (b) Isotermas de poros atacados.

Resolução do Sistema Linear

Para cada adsorbato tem-se um sistema linear composto por uma matriz contendo o kernel correspondente, multiplicada por um vetor contendo a PSD, resultando em outro vetor contendo a isoterma de adsorção (1). As unidades das isotermas contidas no kernel são dadas em termo de quantidade de matéria por volume da célula unitária (mmol/cm^3), enquanto que a isoterma experimental apresenta unidade em quantidade de matéria por massa da amostra (mmol/g), logo a unidade da PSD é dada em volume do poro por massa da amostra (cm^3/g).

$$[KERNEL]_{\text{mmol}/\text{cm}^3} \cdot [PSD]_{\text{cm}^3/\text{g}} = [ISOTERMA]_{\text{mmol}/\text{g}} \quad (1)$$

Partindo do kernel e da isoterma experimental, o objetivo então será resolver o sistema linear, através de métodos de mínimos quadrados não negativos com suavização, obtendo o vetor PSD. Esta metodologia é composta de um termo de ajuste, a soma do quadrado das diferenças, e um termo de suavização, somatório das derivadas de segunda ordem da curva de distribuição (f_{PSD}) em relação ao tamanho do poro (θ) (2).

$$f_{(erro)} = \sum (y_{real} - y_{ajuste})^2 + \alpha \cdot \sum \left(\frac{\partial^2 f_{PSD}}{\partial \theta^2} \right) \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Distribuições de Tamanhos de Poro

Aplicando a metodologia descrita anteriormente, obtiveram-se as PSD relativas ao WV-1050 com as coleções A e B e os dois adsorventes (Fig. 6).

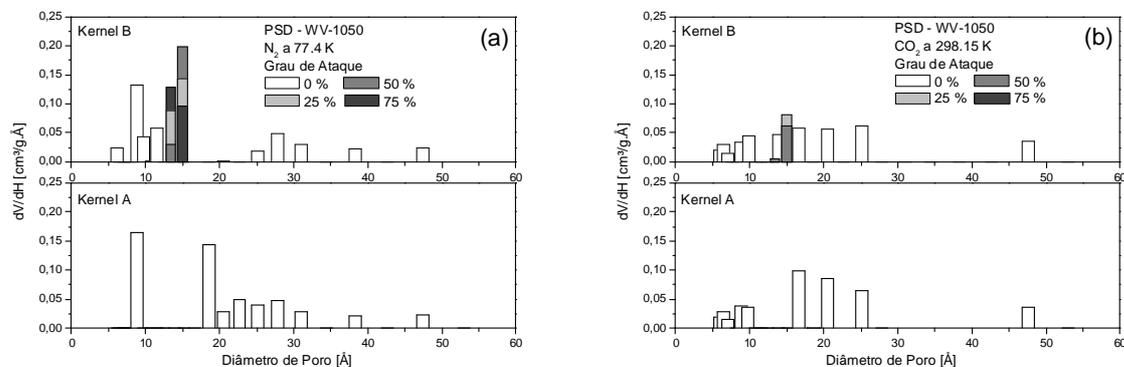


Figura 6 – Distribuições obtidas para o WV-1050, aplicando os kernels A e B para (a) N_2 e (b) CO_2 .

Observa-se uma maior sensibilidade para a região de microporos quando são utilizados poros atacados. Também é importante observar o fato de que as distribuições obtidas para o CO_2 apresentam melhor resolução para microporos em relação ao N_2 . Os poros presentes nesta região indicam o grau de ativação da amostra, esperava-se um grande volume de microporos para a amostra analisada, o que de fato ocorreu nas distribuições dos dois adsorventes. As distribuições obtidas mostraram elevada dependência do gás utilizado, tal comportamento não é desejável, uma vez que se referem ao mesmo adsorbente, deveriam resultar em uma PSD única.

Isotermas Ajustadas

Aplicando as distribuições obtidas às devidas coleções de isotermas, foi possível ajustar as isotermas de N_2 (Fig. 7a) e CO_2 (Fig. 7b).

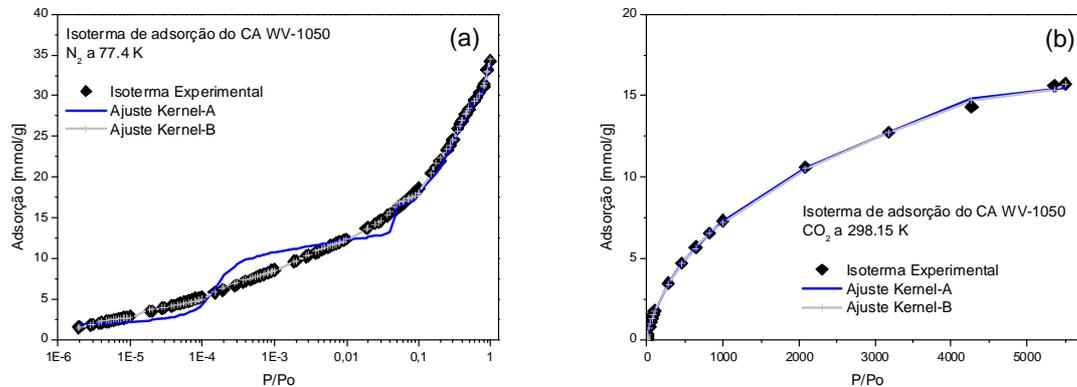


Figura 7 – Ajustes às isotermas experimentais obtidas para os kernels A e B. (a) N_2 . (b) CO_2 .

Houve uma melhora substancial no ajuste de nitrogênio com a utilização de isotermas de poros atacados, indicando a consistência do modelo proposto. Com relação ao CO_2 , os dois kernels foram capazes de simular com precisão a isoterma experimental, de modo que a variação no ajuste, referente à presença de poros atacados, não foi expressiva, ocasionando a sobreposição das isotermas ajustadas. A proposta de utilização da PSD obtida para o CO_2 aplicada ao kernel de N_2 a fim de obter um ajuste para a isoterma de N_2 (Fig. 8b), bem como a PSD de N_2 ao kernel de CO_2 foi analisada (Fig. 8b).

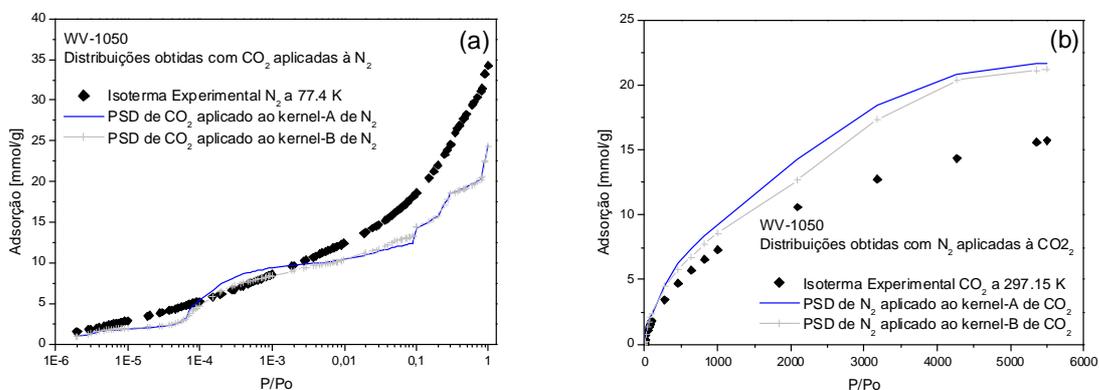


Figura 8 – (a) Ajuste de N_2 através da PSD de CO_2 (b) Ajuste de CO_2 através da PSD de N_2 .

Embora não apresentem boas aproximações, é notável o fato de que os ajustes obtidos para as distribuições dos kernels B apresentaram maior aproximação em comparação ao kernel A, mais um argumento a favor da utilização de poros atacados para compor a estrutura molecular de um carbono ativado.

Conclusões

Os ajustes obtidos foram capazes de reproduzir com êxito as isotermas de adsorção da amostra analisada, as informações conhecidas a respeito da amostra apresentaram-se condizentes com o esperado, sendo capazes de identificar seu elevado volume de microporos. A introdução de isotermas de poros contendo imperfeições melhorou o ajuste à isoterma de nitrogênio. Tais resultados comprovam a consistência do modelo molecular proposto, bem como a metodologia de caracterização textural proposta.

A dependência da PSD com o gás pode ser explicado por divergências nas dimensões das moléculas e nas interações entre os adsorventes e o adsorbato. Utilizando a atual metodologia não foi possível obter de uma distribuição única. Como perspectiva futura, espera-se desenvolver uma metodologia capaz de gerar uma PSD independente do adsorbato empregado.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH 31 - ANP) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] DAVIES, G.M.; SEATON, N.A.; VASSILADIS, V.S. Calculation of Pore Size Distributions of Activated Carbons from Adsorption Isotherms. *Langmuir* 1999, 15, 8235-8245
- [2] RAVIKOVITCH, P.I.; VISHNYAKOV A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A.V. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir* 2000;16:2311–20.
- [3] LUCENA, S.M.P.; FRUTUOSO, L.F.A.; SILVINO, P.F.G.; AZEVEDO, D.C.S; TOSO, J.P.; ZGRABLICH, G.; CAVALCANTE JR, C.L. Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 357, 53–60, 2010.
- [4] DO, D.D.; DO, H.D. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. *J Phys Chem B* 2006;110:17531–8.
- [5] LUCENA, S. M. P.; PAIVA, C. A. S.; SILVINO, P. F. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVACALNTE JR, C. L.; The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. *Carbon* 2010, 48, 2554-2565
- [6] NEIMARK, A.V.; RAVIKOVITCH, P.I.; VISHNYAKOV, A. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores. *Langmuir* 1999, v.15, 8736-8742, 1999.
- [7] GUSEV, V.Y.; O'BRIEN, J.A.; SEATON, N.A. A self-consistent method for characterization of activated carbons using supercritical adsorption and grand canonical Monte Carlo simulations. *Langmuir*, v. 13, 2815-2821, 1997.