



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DESALINIZACIÓN DE AGUA
MEDIANTE MEMBRANAS
DE GRAFENO**

TESIS

**Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta

**FRANCISCO VILLANUEVA MEJÍA
Ingeniero Químico**

Director de Tesis:

Doctor en Ciencias Marco Antonio Martínez Cinco

Co-Director de Tesis:

PHD. José Luis Rivera Rojas

Morelia, Michoacán, Agosto de 2015.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ma. Evelia Mejía Mendoza y Francisco Villanueva Ponce (Q.E.P.D), por impulsarme a estudiar una maestría, tal vez solo ustedes conocen mi potencial, por nunca cuestionar mis métodos para obtener lo que busco sencillamente alentarme a buscar más, espero al obtener el grado de Maestro en Ciencias los alegre y los inspire a exigirme mas.

A mi asesor, el Dr. José Luis Rivera Rojas, por inspirarme desde el primer año que fui su alumno, por la visión que tuvo para guiarme durante cada parte que realizamos en nuestro segundo trabajo, por su paciencia, apoyo y la dedicación que me fue contagiada para encauzar el trabajo y poder concluir una tesis mas.

A la comisión revisora por sus precisas observaciones que mejoraron mi proyecto, el interés mostrado a este trabajo, y las recomendaciones que complementaron este trabajo.

A la U.M.S.N.H. al igual que a CONACyT por becarme, gracias a el apoyo económico de estas dos instituciones durante el desarrollo de este trabajo.

Muy especialmente a mi novia, a lo largo de este trabajo tu apoyo incondicional fue de gran ayuda, tus sonrisas me mantuvieron enfocado, gracias a tus ideas distintas logre mejorar y expresar a otro publico mi trabajo de una manera adecuada.

INDICE	i
INDICE DE FIGURAS	ii
INDICE DE TABLAS	v
RESUMEN	vi
SUMMARY	vii
INTRODUCCION	1
Disponibilidad de agua dulce	1
Métodos de desalinización	3
ANTECEDENTES	5
JUSTIFICACION	10
HIPOTESIS	11
OBJETIVO	12
Objetivos particulares	12
Objetivo general	12
METODOLOGIA	13
Algoritmo de Verlet	16
Propiedades termodinámicas	18
Temperatura.	19
Potenciales de interacción	20
RESULTADOS	22
CONCLUSIONES	41
RECOMENDACIONES	43
BIBLIOGRAFIA	44

INDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1** (Esquema del sistema nanoestructurado reflejando las partes de una “nanojeringa”, el cual consta de dos paredes de grafeno. Una pared de grafeno es utilizada como membrana selectiva, a la cual se le retiraron átomos de carbono para generar un poro por el cual solamente moléculas de agua puedan migrar de un lado a otro (cámara). La otra pared sirve como embolo en nuestro sistema. La cámara esta pre-llenada con moléculas de agua pura, mientras que en el lado abierto de la membrana tenemos una solución salina.) 23
- Figura 2.2.** (Esquema del poro superficial de grafeno. No se ilustran los átomos de hidrogeno para facilitar la vista del poro. La línea punteado describe como se mide el diámetro del poro superficial en la membrana de grafeno. La distancia entre los centros de los átomos de carbono es $\sim 7.38 \text{ \AA}$, el cual representa un diámetro efectivo para el paso de moléculas de agua de $\sim 5 \text{ \AA}$.) 25
- Figura 2.3.** (Grafica de los perfiles de los flujos acumulados de moléculas de agua que son transvasados a la cámara de la nano-jeringa para un sistema conteniendo 244 moléculas de agua a 300 K. Los colores corresponden para diversas velocidades, desde 1 cm/s en amarillo, para 2.5 cm/s se grafica en color azul, para 5 cm/s se identifica en color verde, para 10 cm/s se identifica en rojo, y una velocidad de 20 cm/s se identifica en color negro.) 27
- Figura 2.4.** (Grafica con la comparación entre sistemas salinos de tamaño diferente con la misma concentración salina a diferentes velocidades de embolo, línea color verde corresponde a un sistema con 244 moléculas de agua con 4 pares de iones Na-Cl, línea color rojo corresponde a 194 moléculas de agua con 3 pares de iones Na-Cl, línea color negro 144 moléculas de agua con 2 pares de iones Na-Cl. La velocidad de cada grafica corresponde a la velocidad con la que se mueve el embolo de la nano-jeringa.) 29
- Figura 2.5.** (Perfiles de flujo acumulado de moléculas de agua a velocidades de embolo de 1 cm/s y 5 cm/s, como función de la separación entre las paredes de grafeno que forman las paredes de la cámara. La curva con puntos negros corresponde al

perfil del embolo moviéndose a 1 cm/s, mientras que la curva con puntos azules corresponde a una velocidad de 5 cm/s. Los puntos rojos representan resultados de configuraciones en equilibrio para simulaciones con separación entre las paredes de grafeno fijas) 31

Figura 2.6. (Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 3.4 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas de la cámara forman una monocapa entre las paredes de la cámara) 33

Figura 2.7. (Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 4.8 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas de la cámara tratan de dividirse en dos monocapas entre las paredes de la cámara.) 34

Figura 2.8. (Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 6 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas dentro de la cámara se dividen en dos monocapas entre las paredes de la cámara.) 35

Figura 2.9. (Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 11.8 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas dentro de la cámara se dividen en dos monocapas adsorbidas en las paredes de la cámara, y entre ellas se forma una película adicional de moléculas de agua.) 36

Figura 2.10. (Gráfica que representa el perfil del numero de moléculas de agua en equilibrio dentro de la cámara como función de la separación efectiva entre las paredes de

grafeno que forman la cámara de la nano-jeringa, para el sistema con 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl a 300 K. Las unidades de las graficas interiores corresponden a g/cm^3 .) **38**

Figura 2.11. (Flujo acumulado promedio de moléculas de agua como función de la velocidad del embolo para sistemas con 244, 194 y 144 moléculas. La línea representa un ajuste a una función del tipo av^b , donde v es la velocidad del embolo.) **40**

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 (Capacidad mundial instalada de los diferentes procesos de desalinización)

4

RESUMEN

En este trabajo se analiza el posible desarrollo de una nueva tecnología para los sistemas desalinización, abordando así la posibilidad de desarrollar un nuevo sistema nano estructurado para obtener un proceso desalinización de agua, a menor costo operacional, esto basado en condiciones de operación moderadas con respecto a las condiciones de operación extremas de la osmosis inversa. El estudio consta solamente de simulaciones computacionales basadas en Dinámica Molecular, y con estos resultados pretendemos obtener un mejor entendimiento de lo que pasa a nivel molecular en el transporte másico de moléculas de agua desde una solución salina hasta agua libre de iones usando fuerzas capilares en un sistema nanoestructurado reflejando los procesos que ocurren en una jeringa. Planteamos un sistema nanoestructurado similar a una nano-jeringa, la cual utiliza una membrana de grafeno con poros permeables a moléculas de agua, e impermeables a los iones y contaminantes orgánicos de mayor volumen a las moléculas de agua. El sistema nanoestructurado consta de una pared de grafeno que fungirá como embolo para controlar el trasvase de moléculas de un lado de la membrana al otro, que consiste de una cámara que confinara el fluido puro de agua.

En este trabajo encontramos que efectivamente mediante fuerzas capilares en sistemas nanoestructurados se puede lograr el proceso de desalinización. Entre los resultados obtenidos, encontramos la cantidad máxima de moléculas que se pueden trasvasar a una velocidad de embolo determinada, y es de notar que se obtienen eficiencias mayores que las obtenidas por la osmosis inversa, aunque hay que remarcar que estos son fluidos ideales. Velocidades de embolo entre 1 y 20 cm/s logran desalinizar el agua, y en velocidades mas altas no hay adherencia suficiente entre el embolo fluido desalinizado, y el sistema no logra una alta eficiencia, ni siquiera moderada. Es de notar que el flujo de moléculas de agua en este proceso es muy alto, siendo varios ordenes de magnitud mas alto que membranas convencionales, debido principalmente a la alta densidad de poros y a la gran fuerza directriz obtenida mediante el sistema capilar. A la velocidad de 1 cm/s encontramos que el proceso es reversible, ya que las moléculas acumuladas en la cámara durante el procesos dinámico, son iguales a las obtenidas de estudios adicionales de sistemas en equilibrio.

Palabras clave: desalinización, Grafeno, moléculas, capilares, nanoestructurado,

SUMMARY

In this work we analyze the possible development of a new technology for water desalination, we explore the possibilities of a new nano-system that will lead to water desalination with less production cost, addressing the possibility of developing a new nano structured system to obtain a process water desalination, to lower operational cost, this based on conditions of operation of moderate to extreme operating conditions of reverse osmosis. The study consists only of Molecular dynamics simulations, and with these results, we hope to gain a better understanding of what happens at the molecular level in the mass of molecules of water transportation from saline to ion-free water, using capillary forces in a nanostructured system reflecting the processes occurring in a syringe. We propose a system nanostructured similar to a nano-syringe, which uses a membrane of porous Graphene permeable to water molecules, and impermeable to ions and organic pollutants of greater volume to water molecules. The nanostructured system consists of a wall of Graphene, which serve as piston to control the transfer of molecules from one side of the membrane to the other, consisting of a chamber that will contain pure water.

In this work we find that actually by capillary forces in nanostructured systems we can achieve the desalination process. Among the results, find the maximum number of molecules that can be transferred at a determined speed of the plunger, and its noteworthy that efficiencies are greater than those obtained by reverse osmosis, although it should be noted that these are ideal fluids. Speeds of plunger between 1 and 20 cm/s are able to desalinate the water, higher speeds there is not sufficient adhesion between the plunger and the fluid to be desalinated, there fore the system fails from a high efficiency. Is noted that the flow of water molecules in this process is very high, being several orders of magnitude higher than conventional membranes, mainly due to the high density of pores and the great strength obtained by the capillary system. At the speed of 1 cm/s, we find that the process is reversible, since the accumulated molecules in the Chamber during the process, and the dynamic are the same as those obtained from additional studies of systems in equilibrium.

INTRODUCCION

Disponibilidad de agua dulce.

El agua dulce del mundo constituye un recurso renovable escaso, amenazado y en peligro. De acuerdo a estudios realizados sobre los balances hídricos del planeta, el agua ocupa aproximadamente el 71% de la superficie de la Tierra, sin embargo el 97.5% de este recurso se encuentra en los océanos del planeta, lo cual la hace salobre y no apta para el consumo ó aplicación directa para servicios del ser humano, solamente el 2.5% restante es agua dulce, no significando así que se encuentre disponible de manera directa para el ser humano. Esta agua dulce se encuentra a su vez dividida en glaseares, aproximadamente el 68.7%, agua subterránea 30.1%, permafrost 0.8% es permafrost, y el 0.4 % se encuentra en la superficie y como agua vapor dentro de nuestra atmosfera; de este 0.4% de agua superficial tenemos que el 67.4% es agua disponible en lagos, 12.2% se encuentra como humedad en los diversos suelos del planeta, 9.5% esta en la atmosfera como gas, 8.5% en los humedales, 1.6% en ríos y el 0.8% restante se encuentra almacenado en planta y animales (Shiklomanov y Rodda, 2003). Por lo tanto solamente el 0.07% de las aguas totales del planeta se encuentran realmente disponibles para uso humano directo (Toledo, 2002).

Los estudios actuales nos indican que el uso de agua dulce es de aproximadamente de 3,600 km³/ año (Shiklomanov y Rodda, 2003). El mayor explotador de este recurso es el continente Asiático, con aproximadamente la mitad del consumo anual global, mientras que los demás continentes se dividen el consumo restante. El uso de agua se encuentra dominado en un cerca de 69% (lo que corresponde a unos 482 m³ por persona al año); le sigue la industria con aproximadamente el 23% (equivalente a 161 m³ por persona al año); y solamente el 8% del agua dulce se encuentra disponible para uso doméstico (lo que corresponde a unos 56 m³ por persona al año equivalente a 153 litros por persona al día) (Toledo, 2002).

Las mas recientes investigaciones de los especialistas y organizaciones internacionales conectadas con los problemas del agua, sugieren que para el año 2025 mas dos terceras partes de las humanidad sufrirá algún estrés por la falta de este liquido (L'vovich *et al.*, 1995;

Simonovic, 2000). Cerca del 75% de la población humana se concentra en países y regiones donde solo existe el 20% de la disponibilidad de agua dulce. Por el acelerado deterioro de los recursos acuáticos esta situación empeorará en el futuro próximo. Se espera que hacia el año 2025, el 82% de la población de la Tierra viva bajo condiciones de alta y muy alta escasez de recursos hídricos. Para esa época, una tercera parte de la población vivirá en situaciones consideradas como altamente catastróficas por la falta de agua.

De los aproximadamente 113,000 km³ de agua que se precipitan cada año sobre la Tierra en el ciclo hidrológico, cerca de 71,000 km³ se evaporan y retornan a la atmósfera, el resto, unos 42,000 km³ recargan los acuíferos o regresan a los océanos por la vía de los ríos. Sin embargo, los volúmenes realmente disponibles de estos recursos solo se estiman entre 9,000 a 14,000 km³. De este monto reducido, aproximadamente el 70% es necesario para sostener los ecosistemas terrestres, lo que reduce a un 30%, unos 2,700 a 4,200 km³, la disponibilidad real para todos los usos humanos directos. Si este volumen se divide entre los 6,000 millones de seres humanos que hay en la Tierra, a cada persona le corresponderían unos 450 a 700 m³ al año (Toledo, 2002). Sin embargo, los recursos hídricos del planeta varían considerablemente en espacio y tiempo. La mayor parte de estos recursos se ubican en Asia y Sudamérica (13,500 y 12,000 km³ por año, respectivamente) y los montos menores se encuentran en Europa y Oceanía (2,900 y 2,400 km³ por año respectivamente). Pero las posibilidades de utilizar estos recursos acuáticos están determinadas no solamente por su disponibilidad, sino también y especialmente por su variabilidad a lo largo del año. Estos flujos son estacionales, cerca del 45-55% tienen lugar en los periodos lluviosos del año. La cantidad de recursos hídricos en los continentes varía de acuerdo con las estaciones del año. Por ejemplo la mayor parte de los flujos en los ríos de Europa ocurren entre Abril y Julio (46%), en Asia durante Junio y Octubre (54%), en África en Septiembre-Diciembre (44%), Sudamérica durante Abril-Julio (45%) y Australia y Oceanía durante Enero-Abril (46%). En promedio cerca del 46% del total global de las descargas de los ríos ocurren entre el mes de Mayo y Agosto, (Shiklomanov, 2000).

Métodos de desalinización.

Debido a la escasez de agua dulce usada en los diversos, se considera de prioridad empezar tanto los estudios necesario para optimizar la tecnología actual, así como el de desarrollar nuevas tecnologías capaces de reutilizar aguas negras, agua de lluvia, y aprovechar el agua de mar sin causar mas daños al ambiente.

El proceso de desalinización del gua de mar para ser consumida como agua potable se remota a la civilización griega los cuales basaban su desalinización mediante procesos basados en la energía solar (Maloni, 2010).

La concentración de iones en el agua marina es ~ 0.6 M (Dickson, 1994), para retirar estos iones del agua marina se debe considerar tanto el consumo energético, el costo de operación y sobretodo el impacto ambiental, para hacerlas viables económicamente. Las técnicas mas usada comercialmente en la desalinización son: la osmosis inversa (Fritzmann, 2007), electrodiálisis (Pontié, 2012), la destilación multiefecto (MED), la evaporación multietapa flash (MSF), la destilación por energía solar (Lechuga *et al.*, 2007) y la nanofiltración (Holt, 2006). Se cree que la osmosis inversa en la actualidad es la técnica que tiene el mejor potencial practico debido a que utiliza la presión para forzar las moléculas de agua a pasar como permeado, logrando que los iones queden como concentrado en un efluente que se desecha. La osmosis inversa usa una membrana con un diámetro de poro tal que no permite el paso de iones mas grandes que el volumen molecular del agua. De todas las técnicas de desalinización es la que consume mas energía y por lo tanto menos viable económicamente en los lugares que mas necesitan de agua desalinizada.

En la actualidad, el proceso mas utilizado es el de la evaporación multietapa flash (MSF) seguido de la osmosis inversa (Veza, 2002). En la Tabla 1 se mencionan los procesos utilizados para desalinizar el agua marina, con sus capacidades instaladas. Si bien el proceso de osmosis inversa va en crecimiento, y el de MSF se ha estancado, esto basado en investigaciones sobre el incremento de la venta de membranas a nivel mundial. Los países de Medio oriente son los que mas plantas desalinizadoras tienen, casi la mitad del total mundial

(49.8%) y utilizan el proceso MSF, pero han ido reponiendo sus plantas utilizando la osmosis inversa (Olson, 2005).

Tecnología	Capacidad instalada (m ³ /día)	Distribución porcentual
Evaporación multietapa flash (MSF)	10,020,672	44.2%
Osmosis inversa (OI)	8,986,209	39.6%
Electrodialisis (ED)	1,262,929	5.6%
Destilación multiefecto (MED)	921,387	4.1%
Compresión de vapor (CV)	971,792	4.3%
Destilación solar	510,043	2.2%
Congelación	210	0.0%
Total	22,673,242	100%

Tabla 1. Capacidad mundial instalada de los diferentes procesos de desalinización.

ANTECEDENTES

La industrialización y el crecimiento poblacional han crecido de una manera exponencial, dando como resultado diversos contaminantes antropogénicos, las cuales se descargan a los cuerpos de agua. Entre las técnicas de desalinización, las técnicas por filtración se basan en membranas, que se diferencian unas de otras dependiendo del diámetro de poro, las cuales remueven la mayoría de los contaminantes químicos al igual que biológicos comparándolos con un sistema convencional de tratamiento de agua, pero el uso de estos diversos tipos de filtración se ve limitado principalmente por el alto costo de operación, al igual que un costo elevado en las membranas mediante las cuales opera (Thomas, 2007).

La desalinización ha sido una técnica utilizada y optimizada en su consumo energético desde 1960, gran parte de los avances que ha sufrido esta técnica se deben a la osmosis inversa, sin embargo las membranas semipermeables que se utilizan y son la parte principal de esta tecnología, se mantienen prácticamente igual en su composición, diseño y dimensiones por más de 4 décadas, lo cual nos habla de que solamente se ha mejorado un poco esta tecnología (Elimelech, 2011). La mejor membrana en el mercado comparándola con una utilizada hace más de 30 años es únicamente mejor de 1.5 a 2 veces mayor en el aspecto de su permeabilidad, no ha mejorado en ningún otro aspecto, sigue siendo sensible a la presencia del cloro lo cual hace que se degrade de una manera considerable, haciendo que se dificulte el paso del permeado y la separación del concentrado, dejándola expuesta a un rápido taponamiento en su estructura, lo cual hace que la operación de la planta se detenga para cambiar esta membrana por una nueva e incrementa el costo de operación (Lee, 2011).

Los costos de operación elevados de la osmosis inversa, y la facilidad de taponeamiento que existe en su membrana al no tener cuidado con el influente que debería de ser previamente tratado y el bajo flujo de salida que se obtiene, ha dado como resultado la búsqueda de nuevas membranas que tengan dentro de su capacidad operacional, un mayor flujo de salida con un costo de operación bajo, ya sea en su requerimiento energético o en un bajo gradiente de presión, y que además sea resistente al taponeamiento.

Se han generado diversas nuevas membranas tratando de remplazar las actuales, entre las nuevas membranas que se han desarrollado podemos encontrar las membranas a base de zeolitas, las cuales no fueron una fuente viable de nuevas membranas debido a que su costo de fabricación era muy elevado, y a que no se podía generar en gran escala un patrón reproducible, además dentro de su estructura podían contener un gran número de defectos haciéndola una membrana no deseable para aplicaciones a gran escala (Gascon, 2012). También se pretendió remplazar las membranas poliméricas actuales con membranas cerámicas, pero estas resultaron ser más caras y mucho más frágiles a la hora de trabajar bajo gradientes de presión altos (Goh, 2013).

Desde que fue posible aislar una lámina de grafeno en un laboratorio (Novoselov *et al.*, 2004), se ha propuesto este material para diferentes aplicaciones multipropósito donde se pensaba que los nanotubos de carbono pudieran aplicarse. La flexibilidad estructural presentada en el grafeno se ve reflejada en sus propiedades electrónicas. El grafeno posee una hibridación tipo sp^2 la cual se presenta al unir un orbital s y dos orbitales p desarrollando una estructura trigonal plana con la formación de enlaces s entre los átomos de carbono con una separación de 1.42 \AA . El grafeno es un material en dos dimensiones, que consiste de un arreglo hexagonal debido a los enlaces covalentes entre átomos de carbono hablamos de una hibridación tipo sp^2 entre átomos de carbono (Geim, 2008).

Sin embargo el estudio del grafeno no había sido explorado hasta recientes años en el ámbito de la separación de fluidos. En el año 2008, Bunch *et al.* demostró por primera vez que la superficie laminar libre de defectos es impermeable al gas helio. Gracias a la herramienta de la simulación Jiang *et al.* explicó la prometedora capacidad de selectividad que podría presentar el grafeno, esto lo logró simulando una hoja de grafeno con nanoporos rectangulares de un tamaño igual a 0.34 nm y demostró la separación de moléculas de H_2 de las de CH_4 con una selectividad del orden de 10^8 , comprobando sus permeabilidades. El grafeno con nanoporos tiene el potencial para aplicaciones de secuencia genética, translocando individualmente moléculas de DNA a través del nanoporo. Si comparamos la membrana poliamídica convencional existente en el proceso de osmosis inversa, en la cual aun no está completamente explicado el funcionamiento de separar el permeado del concentrado debido a

su estructura compleja, se puede prever que una membrana selectiva a base de grafeno debido a su espesor presenta un proceso de separación mas simple y comprensible.

Mishra y Ramaprabhu (Mishra, 2011) sintetizan un filtro a base de de grafeno, el cual es caracterizado por diversos métodos, este filtro la utilizan para remover simultáneamente un alto contenido de arsénico tanto trivalente como pentavalente de una solución contaminada, además de que también removi6 iones sodio, este equipo reporta una alta fisisorción para ambas especies inorgánicas junto con la capacidad simultanea para poder desalinizar agua contaminada, ellos proponen este filtro como una solución para obtener agua filtrada de manera comercial.

En el trabajo de Cohen-Tanugi (Cohen-Tanugi, 2012) basado en simulación mediante dinámica molecular para la desalinización de agua basándose en una membrana de grafeno, replicando el proceso de osmosis inversa, y encuentran cual es el tamaño optimo de poro para la separación efectiva de los iones Na-Cl existentes en agua salada. Sin embargo en su trabajo encuentran una limitación, relacionada con el gradiente de presión, ya que para aumentar el flujo de permeado deben aumentar también el gradiente de presión. Al aumentar el gradiente de presión, disminuye la capacidad de la membrana para poder separar de manera eficiente las moléculas de agua de los iones. Además, de este trabajo también reportan un aumento en varios ordenes de magnitud de la permeabilidad de este sistema basado en membranas de grafeno con respecto a membranas convencionales, concluyendo que las membranas de grafeno con diámetro de poros en el orden de nanómetros puede ser una tecnología clave en el área de la desalinización.

Konatham y colaboradores (Konatham, 2013) reportaron resultados de simulaciones de Dinámica Molecular del transporte de moléculas de agua con sus respectivos iones Na – Cl de una solución salina a través de una hoja de grafeno con poro, ellos no solo varían el diámetro de poro por el cual las moléculas se trasvasan, también funcionalizan la entrada de este poro, tratando de encontrar un mejor sistema repulsor de iones. Dentro de los resultados de su

trabajo reportan varios diámetros para lograr la desalinización dependiendo del grupo funcional adherido al poro, encuentran un diámetro de poro útil para evitar el transporte de iones, similar al reportado en el trabajo de Cohen-Tanugi para un poro sin funcionalización, en su trabajo concluyen que al aumentar el diámetro del poro sin importar si el poro se encuentra o no funcionalizado, la capacidad de la membrana de grafeno para separar los iones de las moléculas de agua va disminuyendo conforme el diámetro aumenta.

Mahmoud y colaboradores (Mahmoud, 2015) presentan una sumatoria de las razones por las que las membranas basadas en grafeno prevén ser una solución a las necesidades existentes para desalinizar agua de una manera mas eficiente, entre las cuales por mencionar algunas de las reportadas señala su menor espesor, alta selectividad y resistencia al taponeamiento, con lo cual los costos de operación para plantas que trabajan mediante osmosis inversa bajarían de manera considerable, todos estas ventajas las analizan basándose en simulaciones computacionales, con lo cual concluyen que las membranas basadas en grafeno serán la base para revolucionar los procesos de desalinización.

Cohen-Tanugi y Grossman (Cohen-Tanugi, 2014) mediante simulación computacional examinó las posibles limitaciones que presentaría diseñar una membrana extremadamente delgada, constituida por grafeno y aplicarla al proceso de osmosis inversa, basando este estudio en la relación existente entre la estructura atómica y la capacidad de desalinizar. Este equipo reporta que al simular bajo las mismas condiciones que en osmosis inversa, el flujo de permeado obtenido es al menos $3 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ mayor que el obtenido en la osmosis inversa convencional.

Goh e Ismail (Goh, 2014) abordan la rapidez con la cual los materiales basados en grafeno pueden llegar a sustituir, o ser una alternativa para las tecnologías existentes, en especial las relacionadas con el tratamiento de agua y principalmente los diseñados para la desalinización. Enfocándose en los avances sobre la desalinización, nos indican que la mayoría de los avances en esta área se deben principalmente al interés que ha despertado el

grafeno en la comunidad científica al reportar mediante simulaciones computacionales las sus ventajas, si bien aun no se puede analizar las desventajas que pueden generarse al desarrollar grandes membranas, ni las desventajas económicas, ni su impacto toxicológico posible, aun así, este tipo de materiales ofrece resultados prometedores con los cuales seria mucho mas eficiente el proceso de desalinización.

Ho y Stiolo (Ho, 2015) realizaron un estudio en el cual mediante la manipulación de la doble capa eléctrica, ellos puedan generar un capacitor que servirá como un sistema de desalinización, aunque su estudio no es completo debido a la complejidad que presenta la comprensión de los efectos de la doble capa eléctrica, los efectos de solvatación, y la correlación existente entre iones, ellos encuentran mediante simulaciones de Dinámica molecular, que un electrodo basado en grafeno con el cual puedan manipular las propiedades estructurales y dinámicas de la doble capa eléctrica, generará un nuevo dispositivo en el cual combinen las ventajas presentadas por membranas basadas en grafeno junto con un proceso capacitivo de desalinización, con lo cual reportan menores tiempos de operación, sin dejar de lado una desalinización con la que rechazan al 100% los iones disueltos, permeando el 70% del influente y obteniendo una mejoría de un orden de magnitud respecto a la osmosis inversa.

JUSTIFICACIÓN

La osmosis inversa aplicada a la desalinización es un proceso utilizado para conseguir un producto final determinado, como cualquier otro proceso es necesario invertir un capital, consumir energía y hacer funcionar el proceso de la mejor forma posible, aunado a esto se le añade los costos de personal, reactivos químicos, mantenimiento, etc. Si bien la calidad de las membranas, la durabilidad y los costos de reposición de las mismas han mejorado gracias a las nuevas tecnologías, la mayoría de las plantas que trabaja mediante osmosis inversa quedan obsoletas en poco tiempo, con un periodo de vida efectivo de 10 años (Latorre, 2004). Además de emplear aditivos químicos para evitar el taponamiento de las membranas, las plantas de osmosis inversa en su operación generan grandes cantidades de efluentes contaminantes, ya que de la corriente salina entrante, solo se logra desalinizar entre el 35 y el 85% del agua, la restante junto con las sales forman un concentrado que se vierte generalmente de regreso al mar, lo que provoca serios daños medioambientales a los ecosistemas marinos (Perez-Gonzalez 2012).

Para este trabajo, se examina un enfoque diferente al de la osmosis inversa convencional, donde para generar el transporte másico, en el cual las moléculas de agua se trasvasan desde la solución salina en bulto a un fluido con moléculas puras de agua usando una membrana de grafeno, la cual hace uso de fuerzas capilares creadas por un sistema similar a una nanojeringa. En la osmosis inversa convencional se aplica un gradiente alto de presión para producir un flujo de moléculas de agua sobre la membrana. Esta propuesta no ha sido empleada previamente en sistemas de desalinización, solo ha sido empleada para trasvasar agua pura eficientemente a través de membranas en este sistema nanoestructurado reflejando el comportamiento de una jeringa (Rivera, 2010).

HIPOTESIS

Es posible llevar a cabo la desalinización de agua con fuerzas capilares en sistemas nanoestructurados reflejando el comportamiento de una jeringa?

OBJETIVO

Objetivo general.

Desarrollar un nuevo sistema para generar una desalinización de agua, mismo que mediante fuerzas capilares y un sistema nanoestructurado, sin la ayuda externa de otro tipo de fuerza, logre el trasvase sobre una membrana de grafeno de moléculas de agua desde una solución salina a moléculas libres de iones en un sistema confinado.

Objetivos particulares.

Modelar las fuerzas de interacción entre las membranas de grafeno y fluidos de agua pura y salinos con fuerzas tipo van der Waals y Coulumbicas para sistemas moleculares simples que reproduzcan propiedades termofísicas claves como las densidades de coexistencia, la presión de vapor, y la tensión superficial para los fluidos en bulto, así como la densidad de monocapas adheridas a las superficies de grafeno.

Simular mediante Dinámica Molecular diversos sistemas salinos, los cuales representaran sistemas de diferente tamaño, y se localizaran afuera de una membrana de grafeno en un sistema nanoestructurado compuesto adicionalmente por un embolo formado de una superficie de grafeno, el cual reflejara el comportamiento de una nanojeringa, y desalinizar la solución salina mediante las fuerzas capilares generadas por este sistema.

Variar la velocidad a la cual se desplaza el embolo de nuestro sistema considerando la membrana como una referencia fija, y encontrar la máxima acumulación de moléculas de agua dentro de la cámara para este sistema de desalinización, y así encontrar en este paso la velocidad óptima para operar bajo estas condiciones.

METODOLOGÍA

Las propiedades de los materiales reales son predichas con teorías semiempíricas (la ecuación de Van der Waals para gases densos, la teoría de Debye-Hückel para electrolitos, etc.), donde dando suficiente información acerca de las interacciones intermoleculares estas teorías pueden hacer buenas predicciones acerca de las propiedades termodinámicas de sistemas reales. Desafortunadamente el conocimiento de las interacciones moleculares, aun de las sustancias simples es muy limitado. La simulación es muy útil en este punto, nos permite tomar el modelo de un sistema y obtener resultados del modelo sin tener que depender de teorías semiempíricas. Por un lado la simulación molecular nos permite comparar las propiedades calculadas del modelo propuesto con resultados experimentales y decidir si el modelo propuesto es adecuado o no para el sistema estudiado. Por otro lado la simulación molecular nos permite comparar los resultados del modelo de un sistema dado con las predicciones de una teoría analítica aplicada al mismo sistema, y decidir si la teoría es consistente o no, en este caso la simulación juega el rol de experimento de la teoría a probar.

Este método de probar las teorías antes de aplicarlas a situaciones reales es llamado experimento computacional. Actualmente es muy raro tratar de aplicar teorías al mundo real sin antes ser probadas por simulaciones en computadora. La mayoría de las aplicaciones de la simulación molecular están en la predicción de propiedades de materiales, no solo a condiciones de temperatura y presión estándar, sino a condiciones extremas, donde las técnicas experimentales son muy difíciles o imposibles de llevar a cabo, además de onerosas. Las correlaciones empíricas y semiempíricas no se pueden aplicar a condiciones extremas porque estas sólo son validas en un reducido intervalo de temperaturas y presiones.

Existen varios métodos para realizar simulación molecular, estos se pueden clasificar en determinísticos y probabilísticos. En los métodos determinísticos tomamos una configuración inicial del sistema (posiciones y velocidades de los átomos o moléculas), y la evolución del mismo sigue las leyes de la mecánica clásica, como ejemplo de estos métodos tenemos la Dinámica Molecular. Por otra parte en los métodos probabilísticos la evolución del sistema

sigue una ley de probabilidades bien definida. Entre las simulaciones probabilísticas encontramos el método de Monte Carlo, el método de Monte Carlo del Ensamble de Gibbs y el método de Gibbs-Duhem.

La Dinámica Molecular es una técnica para simular el equilibrio de un sistema clásico de muchos cuerpos, entendiendo por clásico que el movimiento de las partículas constituyentes del sistema obedecen a las leyes de la mecánica clásica. Esta es una muy buena aproximación para una amplia variedad de materiales, solo cuando estudiamos el movimiento translacional o rotacional de átomos o moléculas ligeras (He, H₂, O₂) entonces debemos tener en cuenta los efectos cuánticos.

La simulación molecular permite estudiar una amplia variedad de fenómenos, a continuación enlistare varios de ellos:

- Estudios Fundamentales: equilibrio, teoría cinética, propiedades de transporte, pruebas a modelos y potenciales de interacción.
- Transiciones de fase: primero y segundo orden, coexistencia de fases, fenómenos críticos.
- Funcionamiento colectivo: decaimiento de las funciones de correlación en el tiempo, acoplamiento de rotación y translación, vibración, mediciones espectroscópica, orientación, propiedades dieléctricas.
- Fluidos Complejos: estructura y dinámica de vidrios, líquidos moleculares, agua pura y soluciones acuosas, cristales líquidos, líquidos iónicos, interfaces, películas y monocapas.
- Polímeros: cadenas, moléculas aromáticas y ramificadas, membranas conformacionales en el equilibrio, relajación y procesos de transporte.
- Sólidos: defectos de formación y migración, fracturas, transformaciones estructurales, daño por radiación, propiedades mecánicas elásticas y plásticas, fricción, ondas de choque, cristales moleculares, crecimiento epitaxial.
- Dinámica de Fluidos: flujo laminar, reología de flujo no Newtoniano, flujo inestable.

El método de Dinámica Molecular es un método de simulación de modelos a escala molecular de la materia. Este método fue originalmente desarrollado en los años cincuentas, pero fue hasta la mitad de los setentas cuando empezó a recibir amplia atención por la comunidad científica, esto sucedió principalmente debido al poder que empezaron a tener las computadoras, y su accesibilidad. Hoy en día los métodos de simulación continúan atrayendo la atención de investigadores con nuevos problemas de la teoría molecular.

La esencia de la dinámica molecular es: resolver numéricamente el problema de N cuerpos de la mecánica clásica. Desde el tiempo de Newton, el problema de N cuerpos se ha visto como un problema importante, pero las razones de su importancia han evolucionado. En el presente su importancia radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con cientos o miles de partículas.

Las simulaciones a escala molecular involucran un procedimiento de tres pasos:

1. Modelamiento de partículas individuales.
2. Simulación del movimiento de un gran número de las partículas modeladas.
3. Análisis de los resultados de simulación y cálculo de las propiedades.

Al igual que en los métodos experimentales, la Dinámica Molecular trabaja con una muestra de un compuesto o de una mezcla de compuestos de interés. La Dinámica Molecular toma el sistema original con cientos o miles de moléculas con condiciones periódicas en todas direcciones, de tal forma que se obtiene un sistema de tamaño infinito.

Las paredes de los subsistemas que componen el sistema macroscópico no son paredes físicas, únicamente delimitan el espacio que ocupan las moléculas de cada subsistema. Al conjunto de subsistemas que simulamos lo denominamos ensamble.

Algoritmo de Verlet.

En Dinámica Molecular el movimiento de cada átomo o molécula dentro del sistema esta determinado por las Leyes de Newton.

$$F_i = m_i a_i \quad (1)$$

donde F_i es la fuerza sobre el átomo de i debida a las interacciones con los demás átomos del sistema, m_i es su masa y a_i es su aceleración, la cual es igual a:

$$a_i = \ddot{r}_i \quad (2)$$

donde \ddot{r}_i es la segunda derivada del vector de la posición de la partícula i .

Los programas de Dinámica Molecular usan algoritmos de integración en el tiempo, requieren de la integración de la ecuación de movimiento de los tomos que interactúan y así poder seguir su trayectoria. Estos algoritmos están basados en métodos de diferencias finitas donde el tiempo se discretiza. Conociendo las posición de los átomos y algunas de sus derivadas en el tiempo t , el esquema de integración predice las posiciones de los átomos al tiempo $t + \Delta t$. Realizando iteraciones con este procedimiento, la evolución del sistema puede determinarse para tiempos largos (picosegundos y a veces nanosegundos).

Debido a que estos esquemas son aproximados, existen dos tipos de errores asociados con ellos. Los errores de truncación se refieren a la exactitud del resultado del método de diferencias finitas, con respectos a la solución real. Los métodos de diferencias finitas generalmente están basados sobre una expansión de Taylor truncada hasta algún termino. Los errores por redondeo están relacionados con la implementación particular del algoritmo en cuanto al numero de cifras significativas empleadas. Ambos tipos de errores se pueden reducir empleado Δt pequeños, del orden de 1 fs.

Uno de los algoritmos mas simples que integran la ecuación de movimiento de Newton es el de Verlet, para derivarlo se toman expansiones truncadas de la serie de Taylor de la posición de los átomos alrededor de un tiempo t .

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{r}_i(t)}{2!}\Delta t^2 + \frac{\dddot{r}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \dots \quad (3)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{r}_i(t)}{2!}\Delta t^2 - \frac{\dddot{r}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \dots \quad (4)$$

sumando las dos expresiones anteriores y truncando hasta la segunda derivada tenemos:

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t^2 \quad (5)$$

introduciendo (1) y (2) en la ecuación (5):

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad (6)$$

el cual es propiamente el algoritmo de Verlet, dicho algoritmo tiene un error proporcional a Δt^4 . El procedimiento para obtener las fuerzas aparecerá mas adelante.

Restando (3) de (4) tenemos:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) \approx 2\dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{2\ddot{r}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \dots \quad (7)$$

sustituyendo la primera derivada del vector de posición y truncando hasta la segunda derivada, queda:

$$v_i(t) \approx \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (8)$$

la cual es la expresión usada para calcular la velocidad de las partículas al tiempo t , y tiene un error proporcional a Δt^3 .

Propiedades termodinámicas.

Hasta aquí hemos tratado solo con información (posiciones de átomos, velocidades, aceleraciones, etc.) a nivel microscópico, y la conversión de esta información en términos macroscópicos (presión, temperatura, energía interna, etc.) es del ámbito de la termodinámica estadística.

Como mencionábamos anteriormente el objetivo de la Dinámica Molecular es predecir la evolución del sistema, y con esto poder crear un numero muy grande de configuraciones no solo de posiciones de la N partículas, $r^N(t)$, sino también de los momentos, $p^N(t)$. Así cualquier propiedad cuantificable, A , puede ser interpretada en términos de la configuración instantánea del sistema (posiciones y momentos), $A(r^N(t), p^N(t))$. En el equilibrio el valor promedio de A , $\langle A \rangle$, se puede obtener sobre un tiempo infinito, y esta dado por:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{t} \right) \int_0^t d\tau A(r^N(\tau), p^N(\tau)) \quad (9)$$

En particular la energía total, E_T , del sistema estará dada por la suma de las energías cinética, E_k y potencial, E_p , mientras que la primera dependerá de la configuración de momento, la segunda dependerá de la configuración de la posición de los átomos de cada molécula:

$$\langle E_T(p^N, r^N) \rangle = \langle E_k(p^N) \rangle + \langle E_p(r^N) \rangle \quad (10)$$

la E_p se discutirá mas adelante, mientras que la E_k se calcula como:

$$E_K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (11)$$

Temperatura.

La temperatura se calcula usando el resultado anterior, y la conclusión de termodinámica estadística, en la que la única contribución a la energía cinética es debida a la energía traslacional:

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (12)$$

así definiremos una temperatura instantánea T_I , la cual cumple $\langle T_I \rangle = T$:

$$T_I = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (13)$$

la ecuación (1.13) nos permite calcular la temperatura instantánea del sistema a partir de los momentos y las masas de las partículas que componen al sistema. Para moléculas rígidas o semirrígidas se restringe las vibraciones de la distancia y/o ángulos de enlace. Para un sistema de N moléculas, sujeto a restricciones moleculares internas, el numero de grados de libertad será $3N - N_C$, donde N_C es el numero total de restricciones independientes, entonces (13) se convierte en:

$$T_I = \frac{1}{(3N - N_C)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (14)$$

Potenciales de interacción.

Las interacciones moleculares nos permiten calcular las propiedades y determinar la estructura de gases, líquidos y sólidos. En sistemas atómicos, generalmente se asume que las interacciones se pueden dividir en términos dependientes de las coordenadas de átomos individuales, pares, tercias, etc.:

$$U = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (15)$$

el primer termino de la ecuación (15) representa el efecto de un campo externo sobre el sistema. El segundo termino, el potencial entre pares es el mas importante, entre otras cosas depende de la magnitud de la separación entre dos átomos, y de la carga de los átomos. Este potencial normalmente tiene una cola atractiva debida a la correlación entre las nubes de electrones que rodean los átomos (Fuerzas de London o de Van der Waals), existe un pozo negativo responsable de la cohesión en fases condensadas, y a distancias cortas hay una parte muy repulsiva debida al traslape no enlazante de la nubes de electrones que rodean los átomos. El tercer termino involucra la interacción entre grupos de tres átomos que puede ser importante a densidades de la magnitud de los líquidos. Los siguientes términos de la ecuación (15) son despreciables en comparación con los anteriores. Durante una simulación se puede usar un potencial efectivo por pares de partículas que incluya los efectos de la interacción entre grupos de 3 átomos o mas. En los sistemas estudiados en este trabajo solo usamos el segundo termino de la ecuación (15).

En sistemas moleculares se pueden seguir utilizando los potenciales atómicos descritos anteriormente para la interacción entre átomos de diferentes moléculas (interacciones intermoleculares). Las interacciones intermoleculares no describen las interacciones entre átomos de cada molécula (interacciones intramoleculares). Las interacciones intramoleculares son debidas a vibraciones internas de la molécula (vibración de la distancia y ángulo de enlace), así como aquellas debidas a los ángulos diedros de la molécula.

La interacción entre el nucleó y la nube de electrones de un par molecular i y j es una función muy complicada de las posiciones de las moléculas r_i y r_j , y de sus orientaciones. Una manera de modelar una molécula es describiéndola a través de la posición y el tamaño de los átomos que la constituyen. Cuando tratamos moléculas mediana y grandes se hace una aproximación y las moléculas se describen a través de la posición y el tamaño de grupos de átomos que constituyen la molécula (modelo de pseudo átomo). Los sitios usualmente están centrados en las posiciones de los núcleos en una molécula real, de acuerdo con la geometría de equilibrio.

En sistemas moleculares la energía potencial total será:

$$E_p(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = U_{INTRA}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) + U_{INTER}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (16)$$

donde N es el numero de sitios que constituyen el sistema, U_{INTRA} es la energía intramolecular y U_{INTER} es la energía intermolecular. Para sistemas con moléculas como las del agua, las energías potenciales quedan como:

$$U_{INTRA}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{D=1}^{ND} U_D(r_{ij}) + \sum_{A=1}^{NA} U_A(\theta_{ijk}) \quad (17)$$

$$U_{INTER}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{NPAR=1}^{NPAR} U_{PAR}(r_{ij}) \quad (18)$$

donde U_D es la energía potencial debida a la vibración de la distancia de enlace, y U_A es la energía potencial debida a la vibración del ángulo de enlace. U_{PAR} es la energía potencial debida a la interacción entre pares de sitios de distintas moléculas. ND , NA y $NPAR$ son el número de enlaces, número de ángulos de valencia, y el numero de pares de interacción entre sitios de diferentes molécula, respectivamente. r_{ij} es la distancia entre los sitios i y j , y θ_{ijk} es el ángulo de valencia entre los sitios i , j y k .

RESULTADOS

Se llevaron a cabo simulaciones de Dinámica Molecular del proceso de desalinización mediante sistemas nanoestructurados basados en membranas de grafeno conteniendo poros superficiales, los cuales se repiten simétricamente a lo largo de la superficie de grafeno (Figura 2.1). El sistema replica el comportamiento de una “nano-jeringa”, el cual filtra la solución salina utilizando un poro dentro de una superficie de grafeno, y la fuerza directriz que transvasa las moléculas desde el bulto de la solución salina a un espacio libre de iones son fuerzas capilares creadas por un embolo, el cual también está formado por una superficie completa de grafeno. La “nano-jeringa” lleva a cabo la desalinización atrayendo las moléculas de agua debido a las fuerzas de capilaridad del poro creado por una cámara, dichas fuerzas están siempre presentes debido a que las moléculas de agua son removidas del poro y trasvasadas al compartimiento formado entre la superficie de la membrana y el embolo, el cual es movido continuamente para hacer más espacio libre a las moléculas de agua. Los sistemas estudiados contienen soluciones salinas de iones de cloro y sodio, similares a las concentraciones presentes en el agua de mar (~ 35 g/L), la cual representa una relación de ~ 51 moléculas de agua por cada par de iones cloro y sodio. Debido a la metodología empleada, la cual nos permite estudiar sistemas nanoscópicos, se estudiaron sistemas conteniendo entre 94 y 244 moléculas de agua con sus correspondientes pares de iones. Los resultados se cuantificaron en términos del flujo de moléculas de agua que se acumulan en la cámara de la “nano-jeringa”.

Para construir nuestro sistema de desalinización tomamos en cuenta los estudios previos sobre el diámetro de poro necesario para lograr que nuestro sistema sea permeable a la transferencia de los iones Cl – Na, encontrando que el tamaño o diámetro del poro es un factor clave. El tamaño del poro ha sido estudiado previamente en el rango de 1.5 a 62.0 Å (Cohen-Tanugi, 2012) usando simulaciones moleculares que reproducen el efecto de la osmosis inversa, aunque ellos utilizaron presiones mucho mayores (100 – 225 MPa) a las presiones típicas de estos procesos (5 MPa), encontrando que membranas de grafeno con poros superficiales con diámetros menores a 5.5 Å son permeables a la mayoría de los iones

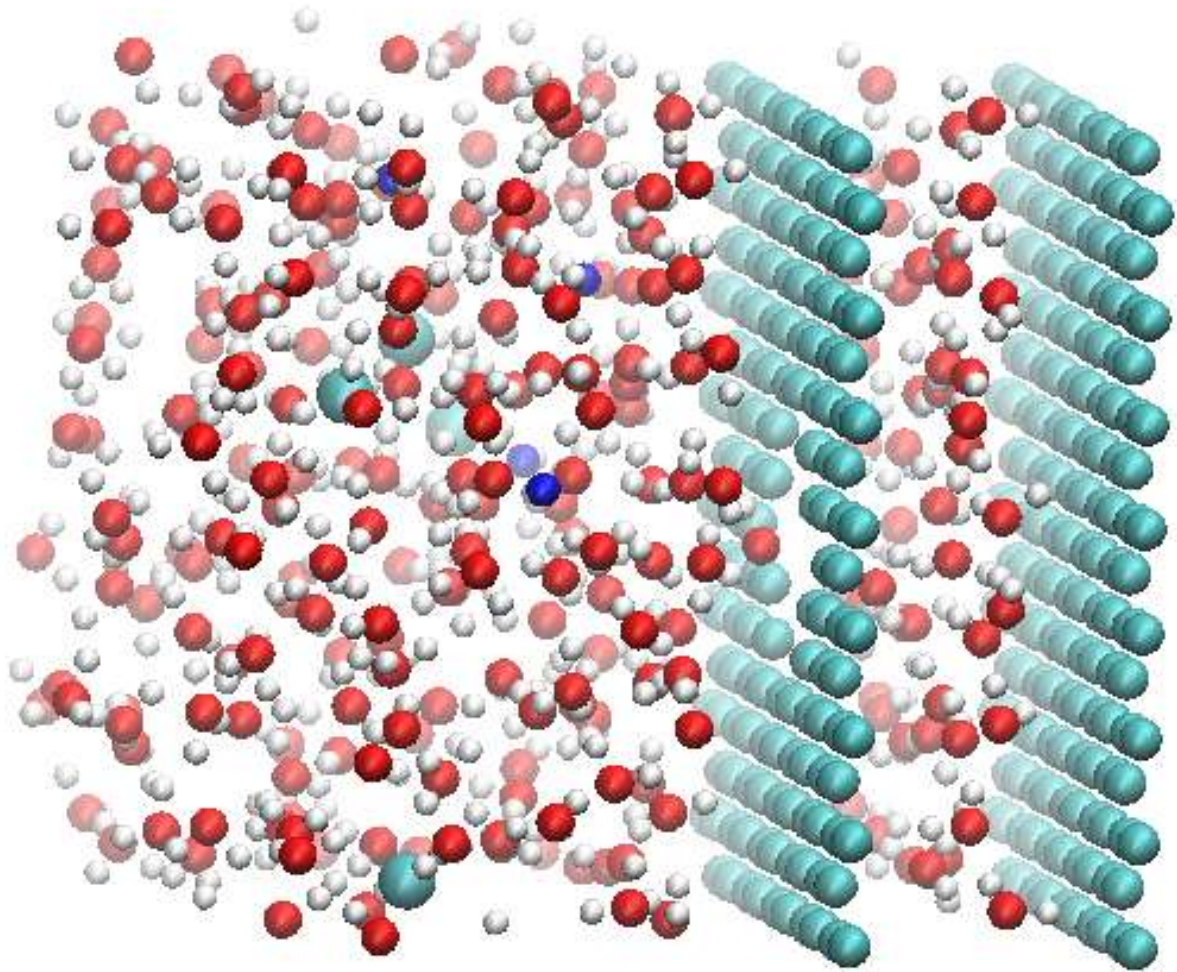


Figura 2.1. Esquema del sistema nanoestructurado reflejando las partes de una “nanojeringa”, el cual consta de dos paredes de grafeno. Una pared de grafeno es utilizada como membrana selectiva, a la cual se le retiraron átomos de carbono para generar un poro por el cual solamente moléculas de agua puedan migrar de un lado a otro (cámara). La otra pared sirve como embolo en nuestro sistema. La cámara esta pre-llenada con moléculas de agua pura, mientras que en el lado abierto de la membrana tenemos una solución salina. Esferas color cian en las paredes representan átomos de carbono, mientras que las esferas en los fluidos color rojo, blanco, azul oscuro, y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

contenidos en las soluciones salinas de los océanos. Striolo y colaboradores (Striolo, 2013) estudiaron este mismo sistema con poros superficiales con diámetros entre 5 y 11 Å a temperaturas y presiones ambiente, encontrando también que solo los poros superficiales con diámetros de ~ 5 Å rechazan los iones disueltos en las soluciones salinas. Striolo y colaboradores también estudiaron el efecto de funcionalizar los átomos que forman el poro superficial con grupos funcionales como las aminas, ácidos carboxílicos, y grupos hidroxilo, y llegan a la conclusión que la presencia de grupos funcionales atrae a los diferentes iones de las soluciones salinas, lo que es perjudicial para el proceso de desalinización, ya que facilita el bloqueo de los poros. Debido a estos resultados previos, en este trabajo se utilizó un solo tamaño de poro superficial de ~ 5 Å, el cual mide entre los centros de los átomos de carbono ~ 7.38 Å sin ningún grupo funcional adherido a los átomos que forman la entrada del poro (Fig. 2.2).

Otro factor que consideramos fue la densidad de poros en la superficie de grafeno. La simulación que llevamos a cabo corresponde a un sistema que se repite periódicamente (condiciones periódicas) sobre la superficie de grafeno que funciona como membrana, por lo cual hay un número infinito de poros sobre la superficie, tomando una densidad de 0.2381 poros/nm², o de un poro por cada 4.2 nm². Esta densidad de poros ha sido empleado en estudios previos de membranas de grafeno y nanotubos de carbono (Striolo, 2013; Rivera, 2010), y es lo suficientemente amplio para contener un sistema de moléculas de agua formando sistemas cohesivos que representen el comportamiento de una capa líquida de agua en bulto (Rivera, 2010), es decir las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones donde se extiende la superficie de grafeno que funciona como membrana bajo condiciones periódicas, son lo suficientemente amplias para formar agua en bulto a 300 K sin efectos oscilatorios en la medición de sus propiedades termofísicas (Orea, 2005).

Antes de empezar el proceso de desalinización la cámara de la nano-jeringa tiene que estar previamente llenada con una monocapa de moléculas de agua, la cual se realiza espontáneamente al poner en contacto la membrana con una capa de moléculas de agua pura (Rivera, 2010). Esto es necesario debido a que los sistemas salinos son más cohesivos que sistemas con puras moléculas de agua.

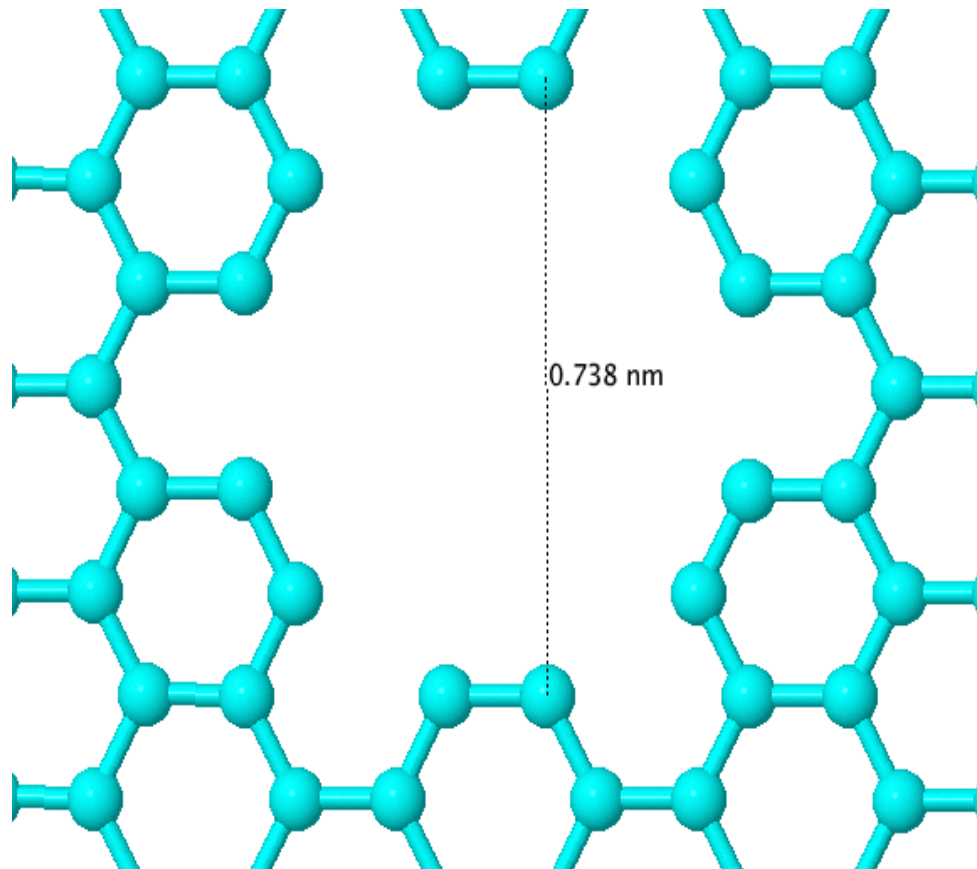


Figura 2.2. Esquema del poro superficial de grafeno. No se ilustran los átomos de hidrogeno para facilitar la vista del poro. La línea punteada describe como se mide el diámetro del poro superficial en la membrana de grafeno. La distancia entre los centros de los átomos de carbono es $\sim 7.38 \text{ \AA}$, el cual representa un diámetro efectivo para el paso de moléculas de agua de $\sim 5 \text{ \AA}$.

El comportamiento del sistema en su función como sistema de desalinización, fue cuantificado a través de la medición del flujo acumulado de moléculas de agua que se transvasan a la cámara, este flujo se midió a través del número de moléculas de agua transferidas en un lapso de tiempo, tomando como variable la velocidad a la que se mueve el embolo para crear espacio suficiente para que se almacenen las moléculas de agua. (Figura 2.3). Se estudio el trasvase de moléculas de agua a velocidades de embolo entre 1 y 20 cm/s. Estas velocidades de embolo permiten crear el volumen correspondiente a una monocapa de agua entre 1.4 ns (20 cm/s) y 28 ns (1 cm/s), lo que representan tiempos muchos mas largos que los tiempos necesarios para relajar un sistema de moléculas de agua (llevar un sistema fuera de equilibrio a uno en equilibrio), el cual esta en la escala de los picosegundos (Rivera, 2006).

El flujo acumulado de moléculas de agua muestra el comportamiento esperado, conforme aumenta la velocidad a la que se mueve el embolo, disminuye el tiempo que se necesita para trasvasar la mayoría de la moléculas de agua, solo se consigue un máximo de 236 de las 244 moléculas de agua, y no se trasvasan todas las moléculas de agua porque desolvatar completamente los iones restantes en la parte abierta de la membrana, no es posible solo con fuerzas capilares que atraigan esas moléculas de agua restantes. Cuando el embolo toma una velocidad de 10 cm/s, solo una fracción de las moléculas trasvasadas a velocidades mas bajas es obtenido, y cuando el embolo toma una velocidad de 20 cm/s una fracción pequeña de moléculas de agua es trasvasado. La dificultad con trasvasar las moléculas de agua a velocidades altas es debido a que las interacciones entre el sistemas de moléculas de agua en la cámara tienen menos tiempo para reorganizarse y mantener la cohesividad con la pared de grafeno que forma el embolo.

Al comparar los perfiles de flujo acumulados a velocidades de embolo de 1 cm/s y 10 cm/s, vemos que el perfil a 10 cm/s presenta un comportamiento casi lineal en el tiempo en que se presenta flujo de moléculas de agua, mientras que en el perfil a una velocidad de embolo de 1 cm/s, se presentan tres regímenes caracterizados por pendientes diferentes, siendo el ultimo régimen el mas prolongado y donde mas moléculas de agua son trasvasados al embolo de la nano-jeringa. Es también de notar que el perfil a una velocidad de embolo de 1

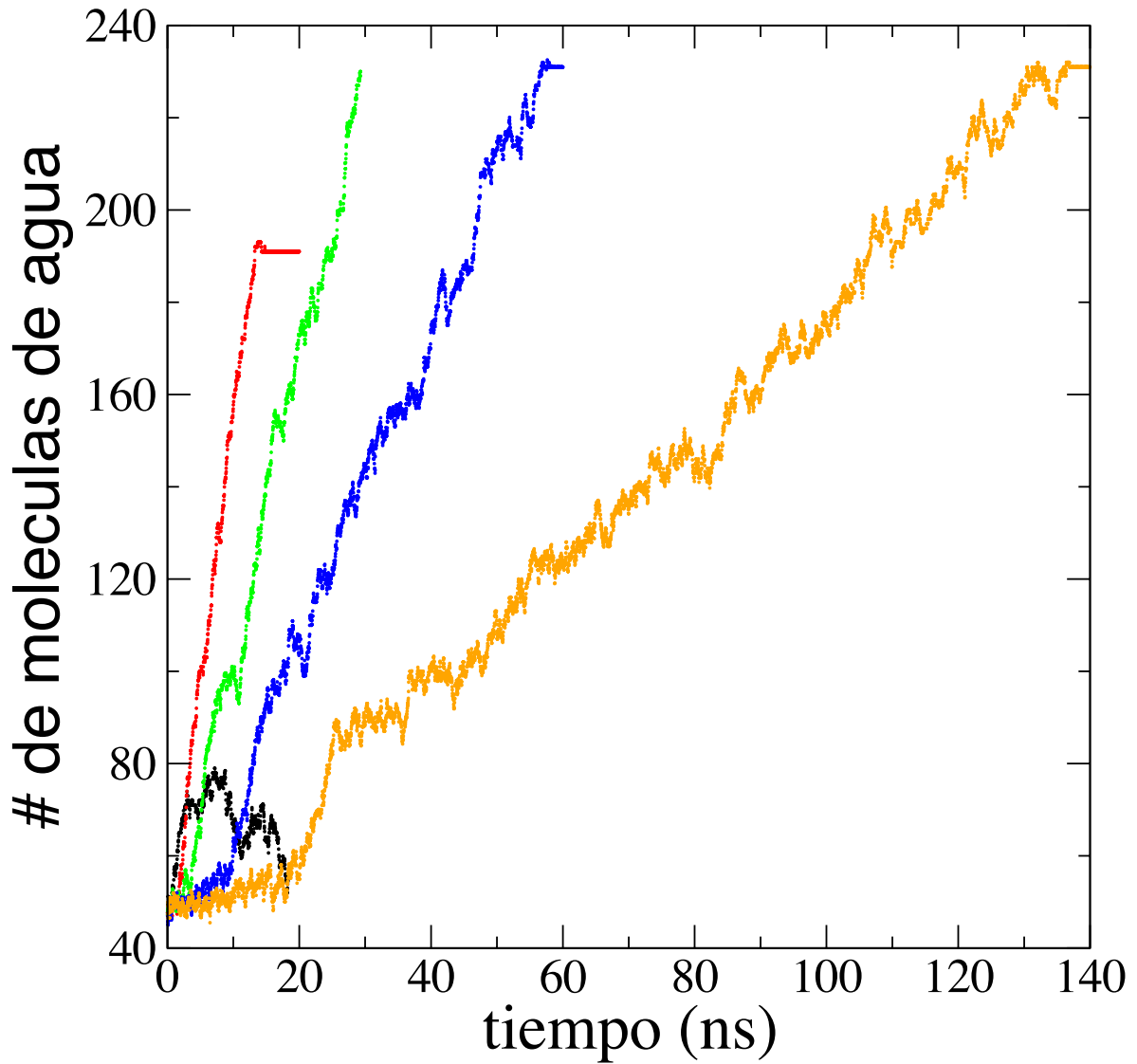


Figura 2.3. Grafica de los perfiles de los flujos acumulados de moléculas de agua que son transvasados a la cámara de la nano-jeringa para un sistema conteniendo 244 moléculas de agua a 300 K. Los colores corresponden para diversas velocidades, desde 1 cm/s en amarillo, para 2.5 cm/s se grafica en color azul, para 5 cm/s se identifica en color verde, para 10 cm/s se identifica en rojo, y una velocidad de 20 cm/s se identifica en color negro.

cm/s presenta pronunciados picos que muestran que por tiempos cortos pequeñas cantidades de moléculas de agua regresan de la cámara hacia el espacio abierto de la membrana, durante estos periodos cortos el sistema en el lado abierto de la membrana se reorganiza y es mas cohesivo que el sistema dentro de la cámara, pero después el sistema de la cámara se reorganiza y su cohesividad es mucho mayor que la cohesividad de la parte abierta haciendo que mas moléculas de agua sean trasvasadas.

La cohesividad de la capa de agua salada que se desalinizara parece ser un factor importante, y se espera que partiendo de una monocapa de moléculas de agua, conforme aumentamos el tamaño del sistema, este se hará mas cohesivo, y será mas difícil extraer las moléculas de agua para desalinizar el sistema. Debido a limitantes de tiempo de computo no pudimos estudiar sistemas mas grandes, pero si estudiamos sistemas mas pequeños conteniendo 194, 144, y 94 moléculas de agua con sus correspondientes pares de iones Na – Cl, a la misma concentración salina en todos los sistemas. Resultados de los perfiles de flujo acumulado de moléculas de agua para estos sistemas mas pequeños, y a velocidades del embolo de 1, 2.5 y 5 cm/s para estos sistemas a la temperatura de 300 K aparecen en la Figura 2.4. Para velocidades de embolo de 1 y 2.5 cm/s, los perfiles de flujo acumulado de moléculas de agua para los sistemas de 244, 194, y 144 moléculas de agua siguen el mismo comportamiento, mientras que para una velocidad de 5 cm/s solo los perfiles de los sistemas con 244 y 194 moléculas de agua siguen el mismo perfil, mientras que el de 144 moléculas de agua falla al principio de la corrida sin transportar una cantidad significativa de moléculas de agua. Las corridas con 94 moléculas de agua tampoco transportaron cantidades significativas de moléculas de agua a todas las velocidades de embolo estudiadas.

Para entender porque el trasvase de moléculas de agua falla para sistemas con pocas moléculas de agua, tenemos que tomar en cuenta que para todos los sistemas sin importar el numero de moléculas hay un trasvase inicial, el cual para sistemas con pocas moléculas falla el trasvase y muchas de ellas regresan a la parte abierta de la membrana. Esto nos indica que probablemente las moléculas que fluyen inicialmente a la cámara de la nano-jeringa son moléculas localizadas cerca del poro, las cuales son fáciles de extraer. La dificultad de extraer el resto de las moléculas es porque la mayoría de ellas están adsorbidas físicamente sobre la

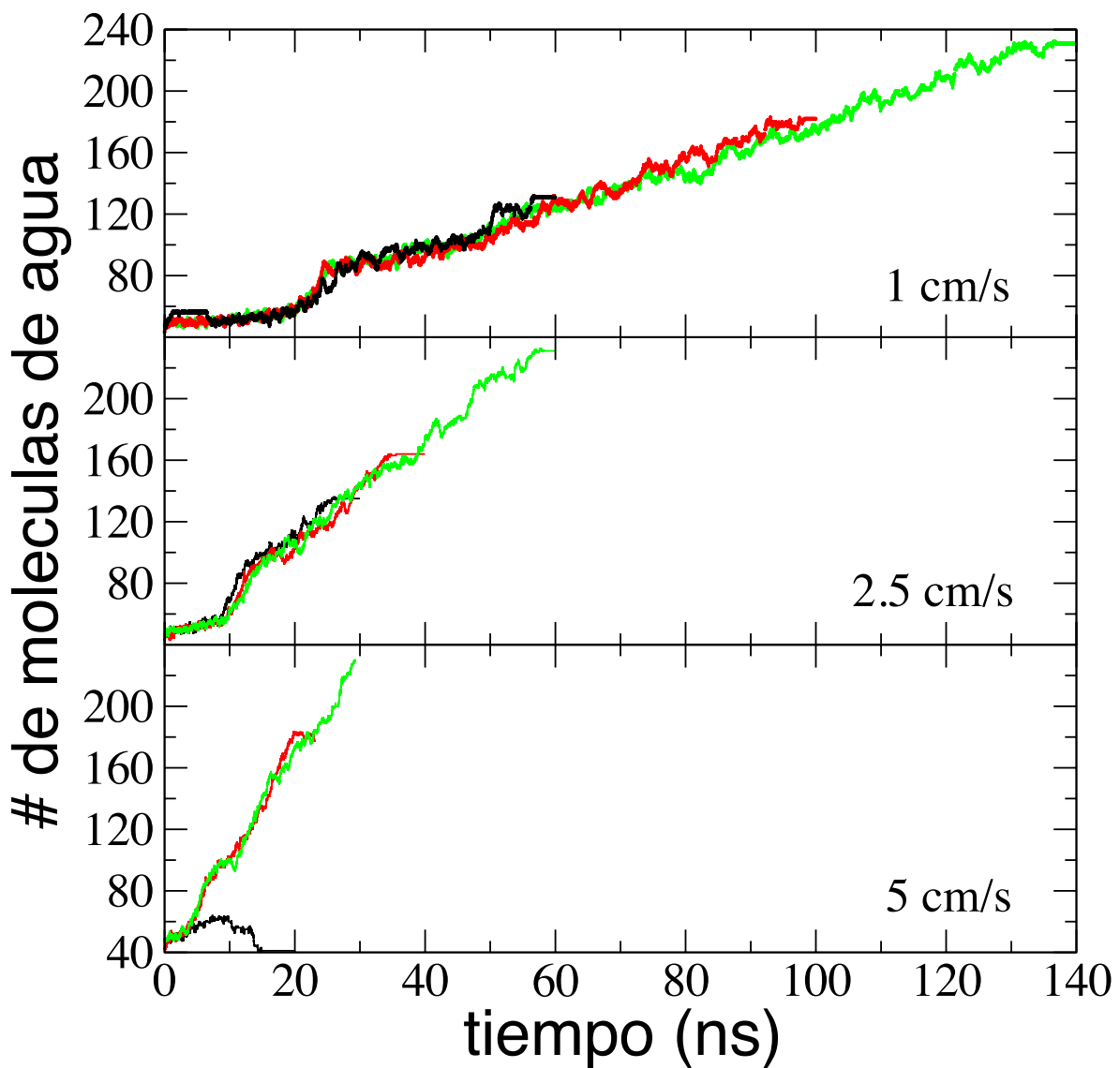


Figura 2.4. Grafica con la comparación entre sistemas salinos de tamaño diferente con la misma concentración salina a diferentes velocidades de embolo, línea color verde corresponde a un sistema con 244 moléculas de agua con 4 pares de iones Na-Cl, línea color rojo corresponde a 194 moléculas de agua con 3 pares de iones Na-Cl, línea color negro 144 moléculas de agua con 2 pares de iones Na-Cl. La velocidad de cada grafica corresponde a la velocidad con la que se mueve el embolo de la nano-jeringa.

superficie de grafeno, y dicha interacción produce una monocapa muy cohesiva, la cual produce sistemas mas densos que los que se observan en fases liquidas en bulto (Ho, 2013). De los sistemas mas grandes si se pueden extraer la mayoría de las moléculas debido a que cuando llegan a la parte donde ya se han trasvasado la mayoría de las moléculas de agua, y solo queda un numero de moléculas que corresponde al numero que se necesita para formar una monocapa de agua, dichas moléculas no están bien organizadas en un monocapa adsorbida sobre la superficie externa de la superficie de grafeno que forma la membrana, en vez de eso se acumulan sobre la entrada del poro, la cual no es suficientemente cohesiva para evitar su trasvase a la cámara de la nano-jeringa.

Los 3 regímenes que se presentan en el perfil del flujo acumulado de la Figura 2.3 a una velocidad de embolo de 1 cm/s para el sistema con 244 moléculas de agua, y dichos regímenes se van desvaneciendo hasta desaparecer cuando la velocidad del embolo llega a 10 cm/s, pueden ser explicados si volvemos a graficar el flujo acumulado de moléculas de agua en términos de la separación que hay entre las paredes de grafeno de la membrana y el embolo, las cuales delimitan la cámara de la nano-jeringa. La separación entre las paredes de grafeno esta directamente relacionada con el volumen dentro de la cámara, ya que el área transversal esta fijada. En la grafica 2.5 mostramos dos de los perfiles de flujo acumulado como una función de la separación entre las paredes de la membrana y el embolo para el sistema con 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl, a una velocidad de 1 y 5 cm/s y 300 K. El perfil de flujo acumulado para una velocidad de embolo de 1 cm/s también presenta 3 regímenes. El primer régimen se presenta hasta llegar a una separación de 5.2 Å y se caracteriza por una pendiente moderada, mientras que entre 5.2 y 6 Å se presenta el segundo régimen caracterizado por una pendiente moderada, y el ultimo régimen se presenta de 6 Å en adelante. El perfil de flujo acumulado para una velocidad de embolo de 5 cm/s también se manifiesta con un fenómenos con tres regímenes, el primero de los cuales sigue al correspondiente a la velocidad de embolo de 1 cm/s y se extiende hasta separaciones de 5.8 Å, el segundo régimen se presenta a separaciones entre 5.8 y 6.9 Å, mientras que el ultimo

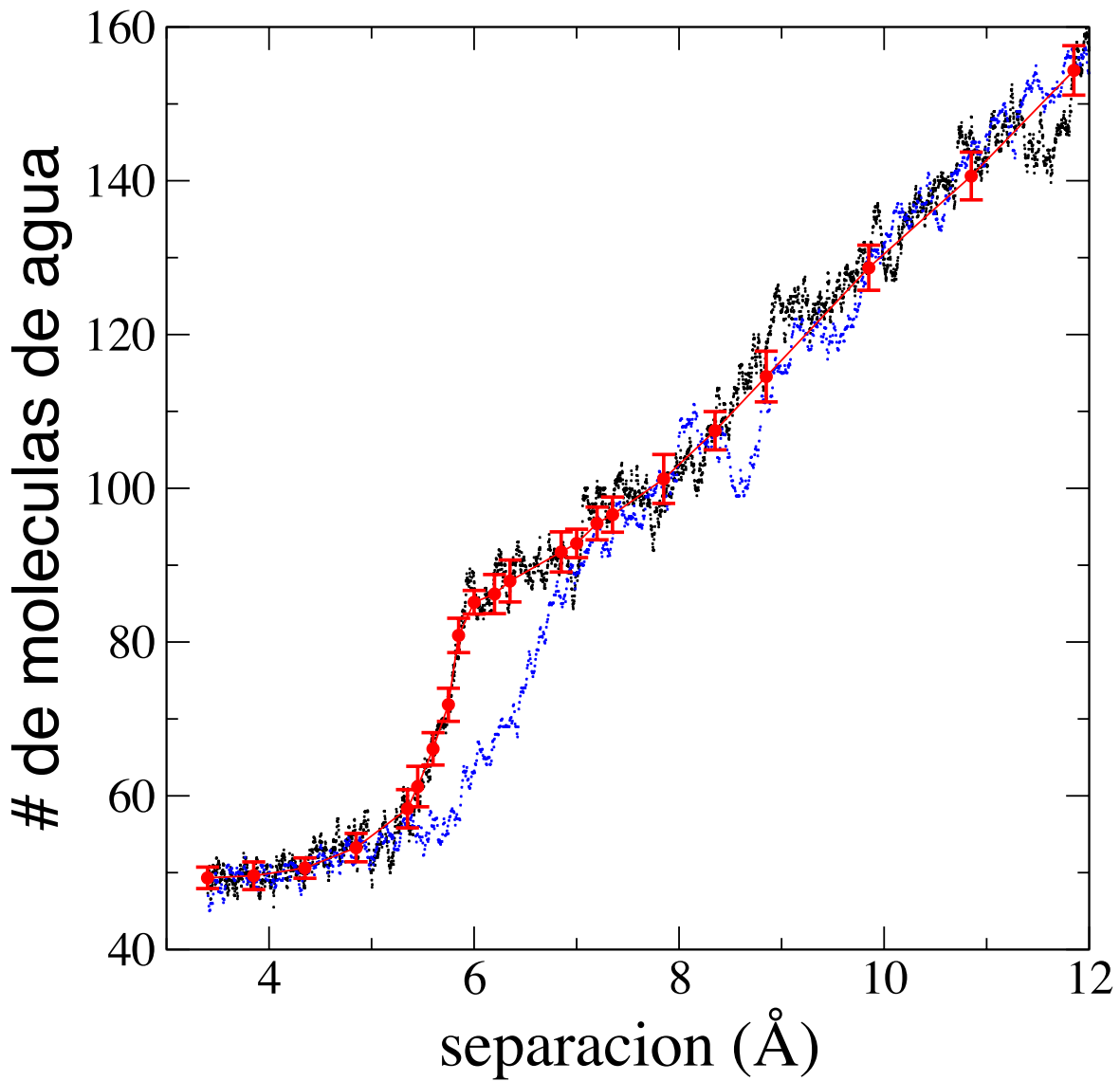


Figura 2.5. Perfiles de flujo acumulado de moléculas de agua a velocidades de embolo de 1 cm/s y 5 cm/s, como función de la separación entre las paredes de grafeno que forman las paredes de la cámara. La curva con puntos negros corresponde al perfil del embolo moviéndose a 1 cm/s, mientras que la curva con puntos azules corresponde a una velocidad de 5 cm/s. Los puntos rojos representan resultados de configuraciones en equilibrio para simulaciones con separación entre las paredes de grafeno fijas.

también sigue el perfil de flujo acumulado para una velocidad de embolo de 1 cm/s a separaciones entre 6.9 Å en adelante. En el tercer régimen ambos perfiles no son monotonicos y hay retrocesos en el flujo acumulado, con retrocesos hasta de 12 moléculas de agua en 0.5 ns para el perfil con velocidad de embolo de 5 cm/s, y hasta de 9 moléculas de agua en 0.2 ns para el que mueve su embolo a 1 cm/s. En un esfuerzo por entender el comportamiento en varios regímenes de los perfiles acumulados contra la separación de las paredes, estudiamos varios sistemas manteniendo el embolo fijo a varias separaciones. Este nuevo conjunto de simulaciones usaron de base conformaciones del perfil dinámico con el embolo moviéndose a una velocidad de 1 cm/s. Estos sistemas se dejaron equilibrar por 1 ns, seguido de una etapa de producción para el calculo de las propiedades de 10 ns. La densidad que se obtiene de moléculas de agua dentro de la cámara de la nano-jeringa se considera como una densidad de equilibrio debido al tiempo tan largo que se dejo equilibrar el sistema. Así en la Figura 2.5, también graficamos los diferentes valores que toma el numero de moléculas que corresponden a la densidad en equilibrio. Es de notar que los diferentes valores de equilibrio caen en el perfil del flujo acumulado a una velocidad de embolo de 1 cm/s. Por lo que podemos decir que el perfil a una velocidad de 1 cm/s trabaja como un proceso reversible ya que por definición un proceso reversible corre a través de punto en equilibrio, mientras que los demás son procesos irreversibles ya que no corren por puntos en equilibrio, al menos esto es así durante el segundo régimen que se presenta.

Esquemas de las diferentes conformaciones nos muestran como lucen los sistemas de moléculas libres de iones dentro de la cámara. Conformaciones en puntos clave de los sistemas son mostradas en la Figuras 2.6 a 2.9, las cuales corresponden a separaciones de 3.4, 4.8, 6 y 11.8 Å en la grafica de la Figura 2.5, respectivamente. A una separación de 3.4 Å se forma una monocapa de moléculas de agua dentro de la cámara que forman las paredes de grafeno de la membrana y el embolo, conforme vamos aumentando la separación entre las paredes de la cámara, algunas moléculas empiezas a preferir estar cerca de una de las dos paredes por tiempos cortos, moviéndose entre las dos paredes y permaneciendo adsorbidas en alguna de ellas por tiempos cortos. Al llegar a una separación de 6 Å entre las paredes de la cámara, se forman dos monocapas formadas por moléculas de agua que se adsorben

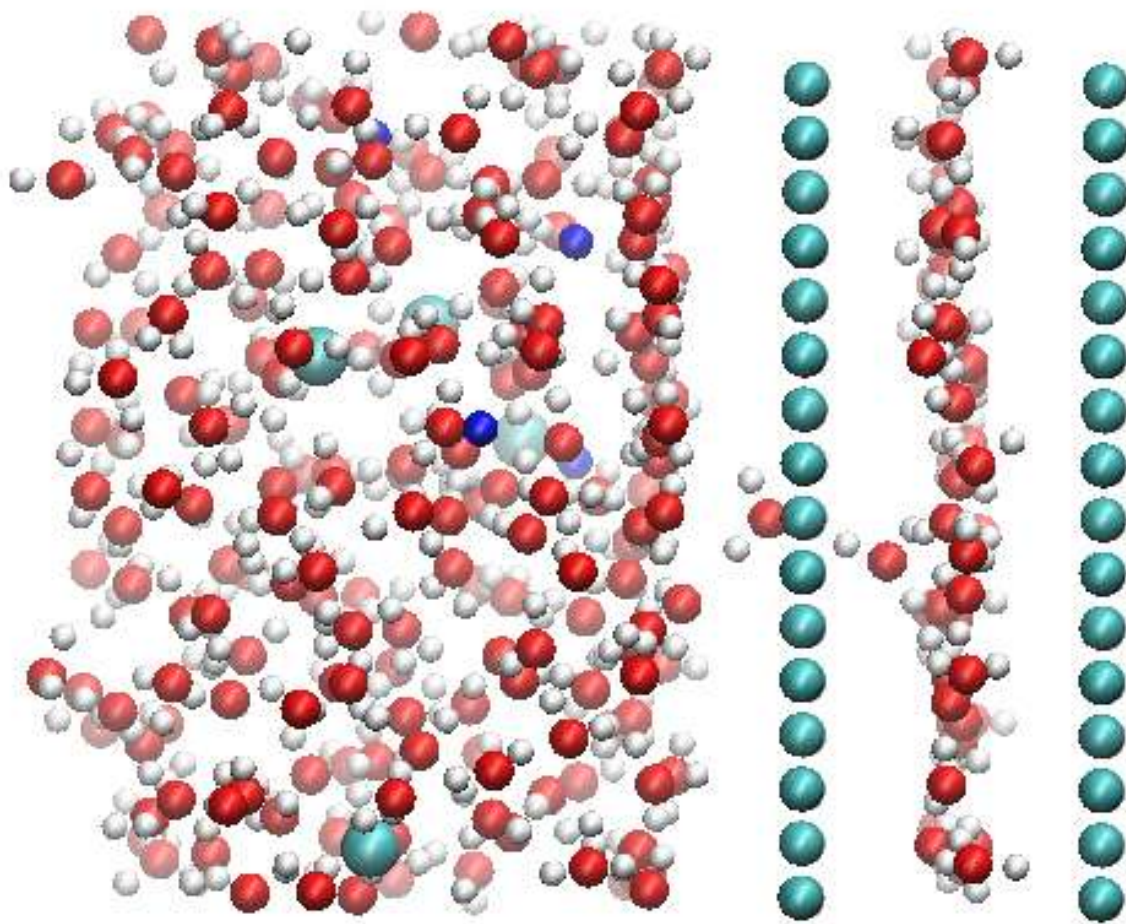


Figura 2.6. Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 3.4 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas de la cámara forman una monocapa entre las paredes de la cámara. Esferas color cian en las paredes representan átomos de carbono, mientras que las esferas en los fluidos color rojo, blanco, azul oscuro, y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

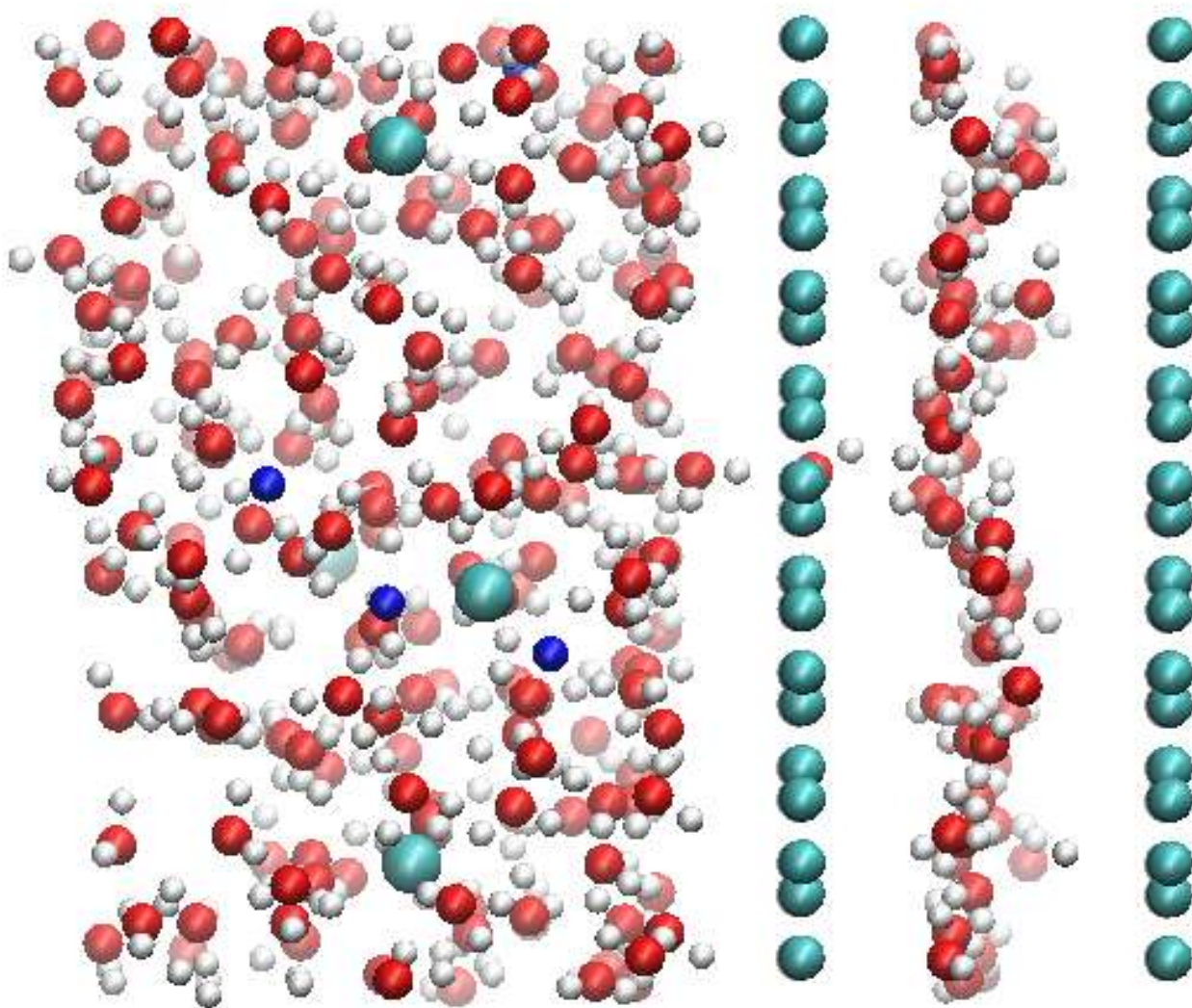


Figura 2.7. Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 4.8 \AA , y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas de la cámara tratan de dividirse en dos monocapas entre las paredes de la cámara. Esferas color cian en las paredes representan átomos de carbono, mientras que las esferas en los fluidos color rojo, blanco, azul oscuro, y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

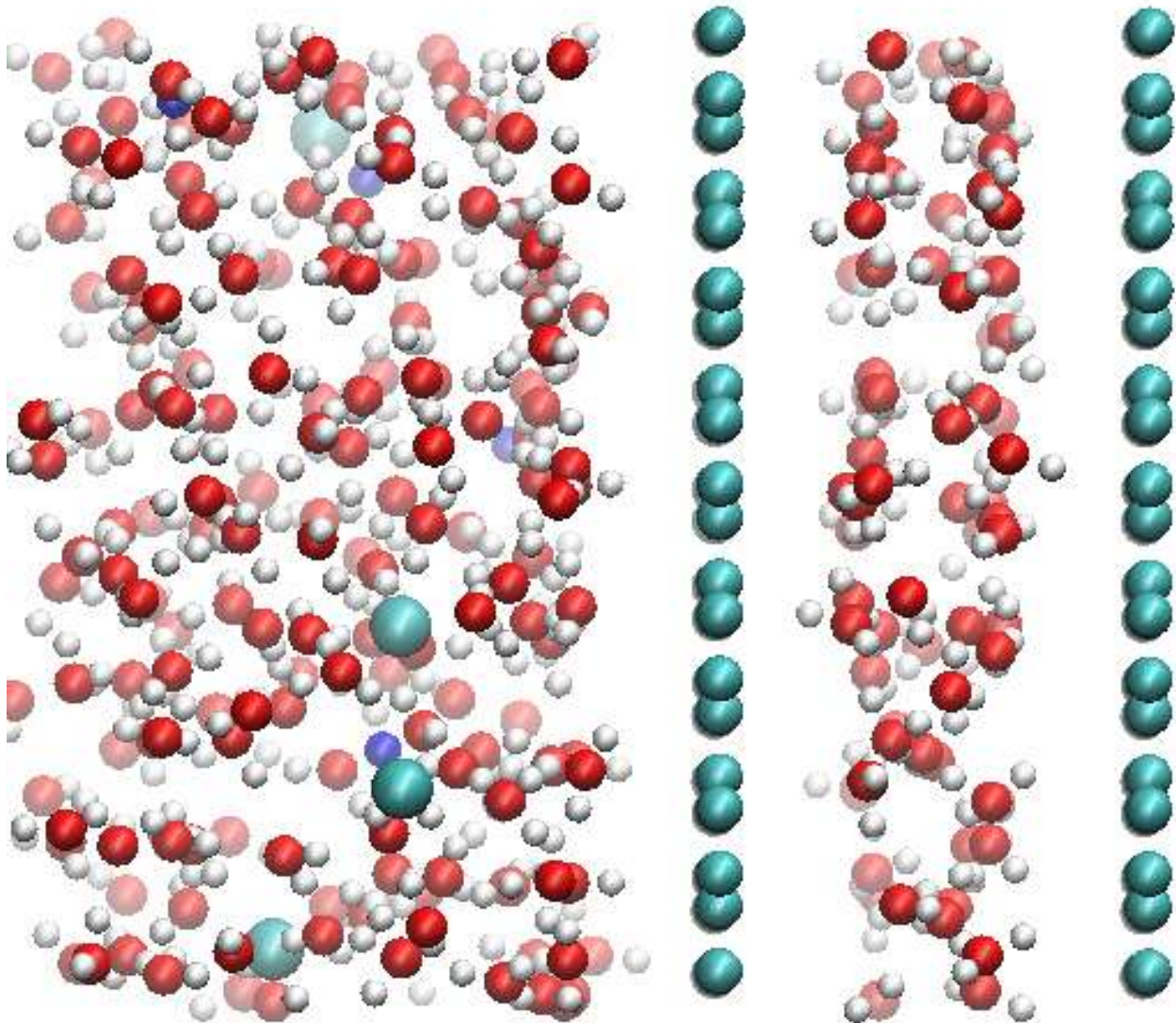


Figura 2.8. Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 6 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas dentro de la cámara se dividen en dos monocapas entre las paredes de la cámara. Esferas color cian en las paredes representan átomos de carbono, mientras que las esferas en los fluidos color rojo, blanco, azul oscuro, y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

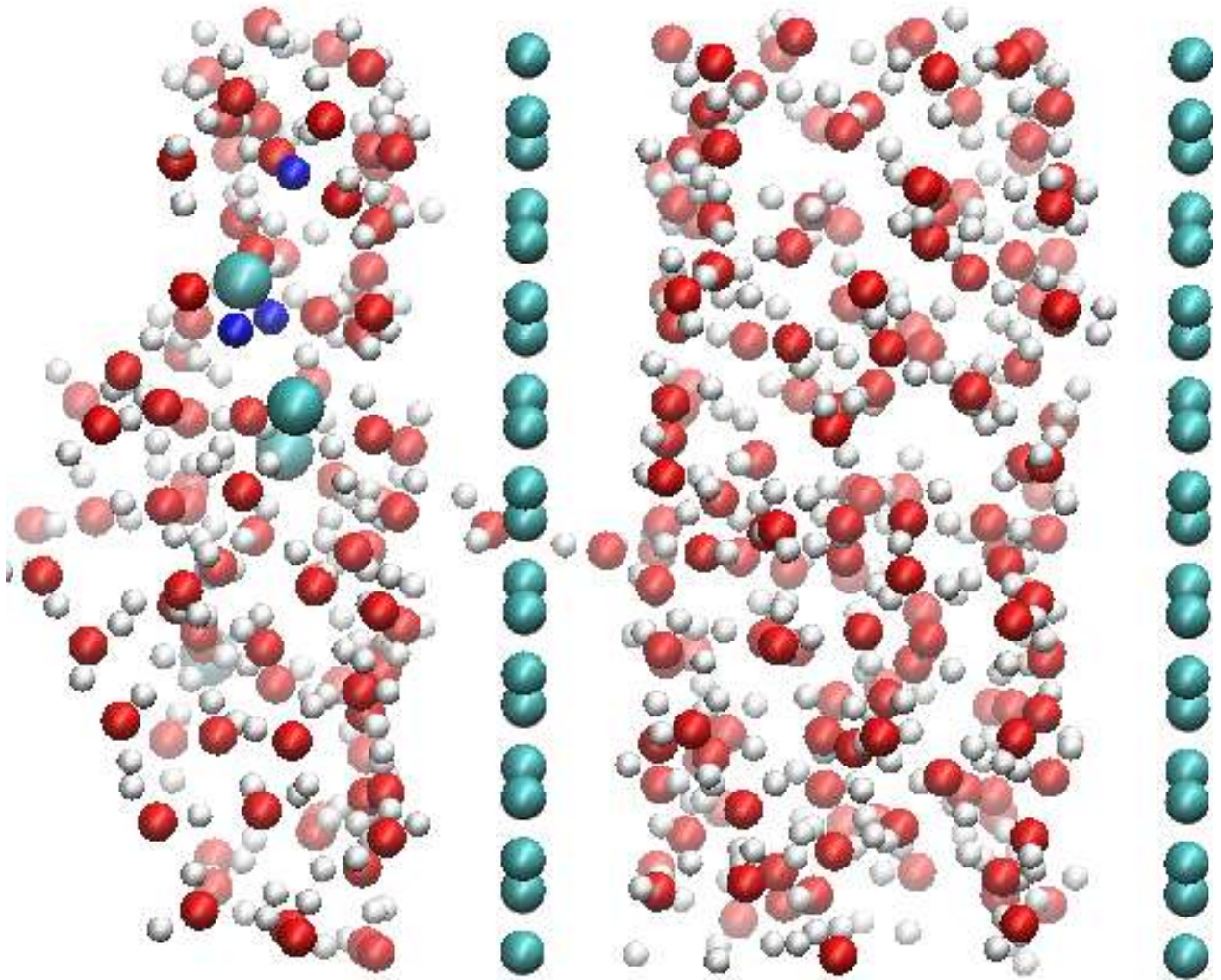


Figura 2.9. Esquema lateral de una nano-jeringa en contacto con una solución de 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl con parte de las moléculas de agua pre-trasvasadas a la cámara. En esta simulación el embolo de la nano-jeringa se mantiene fijo a una separación de 11.8 Å, y la temperatura del sistema es de 300 K. Las moléculas dentro de la cámara se dividen en dos monocapas adsorbidas en las paredes de la cámara, y entre ellas se forma una película adicional de moléculas de agua. Esferas color cian en las paredes representan átomos de carbono, mientras que las esferas en los fluidos color rojo, blanco, azul oscuro, y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

preferentemente en cada una de las paredes. De esta separación en adelante separaciones mayores provocan que las moléculas adicionales que entran de la parte abierta de la membrana ya no se localicen en las monocapas adsorbida, sino en una capa entre ellas que se va haciendo mas grande conforme aumenta la separación entre las paredes de la cámara.

El comportamiento que se observa en las moléculas de agua dentro de la cámara es mas claro si obtenemos los perfiles de densidad a lo largo del eje normal a las superficies de grafeno que forman la nano-jeringa. Para obtener los perfiles de densidad, dividimos el volumen que hay dentro de la cámara en un numero de subceldas a lo larga del eje de separación entre las paredes de la cámara, dicho volumen es de $0.1 \text{ \AA} \times 21.3 \text{ \AA} \times 19.7 \text{ \AA}$, y la densidad se calcula tomando promedios temporales durante la etapa de producción de la simulación, la cual fue de 10 ns. Aunque en una celda con un diámetro de 0.1 \AA no puede entrar una molécula completa de agua, los largos periodos de tiempo empleados para calcular los perfiles permiten muestrear correctamente las moléculas de agua dentro del perfil.

Los perfiles de densidad fueron calculados para las separaciones características de 3.4, 4.8, 6, y 11.8 \AA a las que se muestran los esquemas de las Figuras 2.6 a 2.9, respectivamente. Estos perfiles son mostrados junto con la curva de numero de moléculas de equilibrio en la Figura 2.10. A una separación claramente se observa la formación de una monocapa, la cual se refleja en una curva con un pico dentro de los limites de la cámara, el cual corresponde a una densidad de 4.7 g/cm^3 , y esta densidad tan alta se debe a los efectos de confinamiento dentro de dos paredes de grafeno. Es de notar que en esta grafica la posición de una separación de 0.0 \AA corresponde a la posición de los centros de los átomos de carbono de la superficie de grafeno que funciona como membrana, mientras que los centros de los átomos de carbono de la superficie de grafeno que funciona como embolo se localizan a una separación de 6.8 \AA , la diferencia entre estos dos puntos es de 6.8 \AA , pero esto corresponde a la separación entre los centros de los átomos de carbono de las dos paredes de grafeno, por lo que separación efectiva entre ellos es de 3.4 \AA , la cual elimino el volumen atómico de los átomos de carbono. A una separación efectiva de 4.8 \AA se ve que la monocapa intenta dividirse en dos monocapas con picos de densidad de 1.7 g/cm^3 , y conforme aumentamos la separación entre las paredes, el

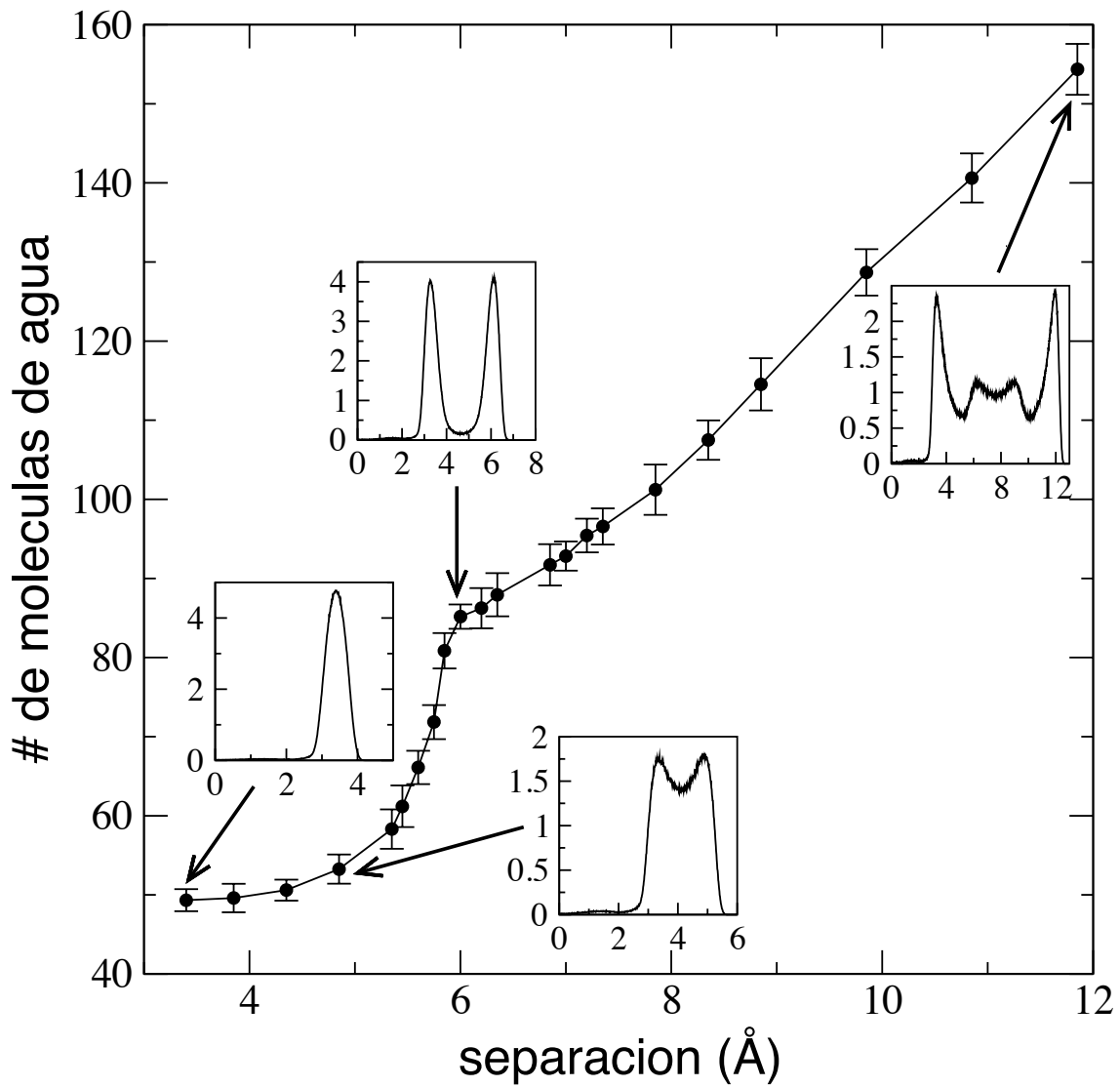


Figura 2.10 Perfil del numero de moléculas de agua en equilibrio dentro de la cámara como función de la separación efectiva entre las paredes de grafeno que forman la cámara de la nano-jeringa, para el sistema con 244 moléculas de agua y 4 pares de iones Na – Cl a 300 K. Las graficas interiores muestran los perfiles de densidad como función de la posición dentro de la cámara para las separaciones características de 3.4, 4.8, 6 y 11.8 Å. Las unidades de las graficas interiores corresponden a g/cm^3 .

sistema se divide en dos picos bien definidos con densidad de $\sim 4 \text{ g/cm}^3$. Las moléculas adicionales que entran debido del incremento en la separación de las paredes de grafeno acumulan las moléculas de agua en una película adicional que se forma entre las monocapas adsorbidas a las superficies de grafeno, y esta película adicional toma valores de densidad similares a las que corresponden al agua en bulto líquida a 300 K, la cual es de $\sim 1 \text{ g/cm}^3$.

Finalmente calculamos los flujos acumulados promedio para cada uno de los sistemas que estudiamos en todas las velocidades de embolo usadas. La Figura 2.11 muestra el flujo acumulado promedio como función de la velocidad del embolo para los sistemas salinos conteniendo 244, 194 y 144 moléculas de agua a 300 K. Es de notar que la mayoría de los puntos están agrupados dentro de la misma tendencia, el flux crece con la velocidad del embolo empleado pero no en una relación uno a uno, un ajuste a una expresión de la forma:

$$flux = av^b \quad (3.1)$$

donde v es la velocidad del embolo nos da:

$$flux = 1.3901v^{0.8895} \quad (3.2)$$

Dentro de los sistemas estudiados para el mas grande, hemos visto que existe flujo para velocidades entre 1 y 10 cm/s, a la velocidad mas alta de 10 cm/s, nos da un flujo d 10.48 moléculas por ns, o de 1.7402×10^{-23} moles por ns, ó de 3.1325×10^{-22} gr por ns, lo que equivale a 3.1325×10^{-25} litros por ns. Así en un día, se trasvasaran 2.7065×10^{-11} litros por día. Tomando en cuenta que en un metro cuadrado de superficie se encontraran 2.381×10^{17} poros por m^2 de membrana, entonces se trasvasaran 6.44×10^6 litros por día por m^2 de membrana, lo cual es una eficiencia enorme comparada con métodos tradicionales como la osmosis inversa.

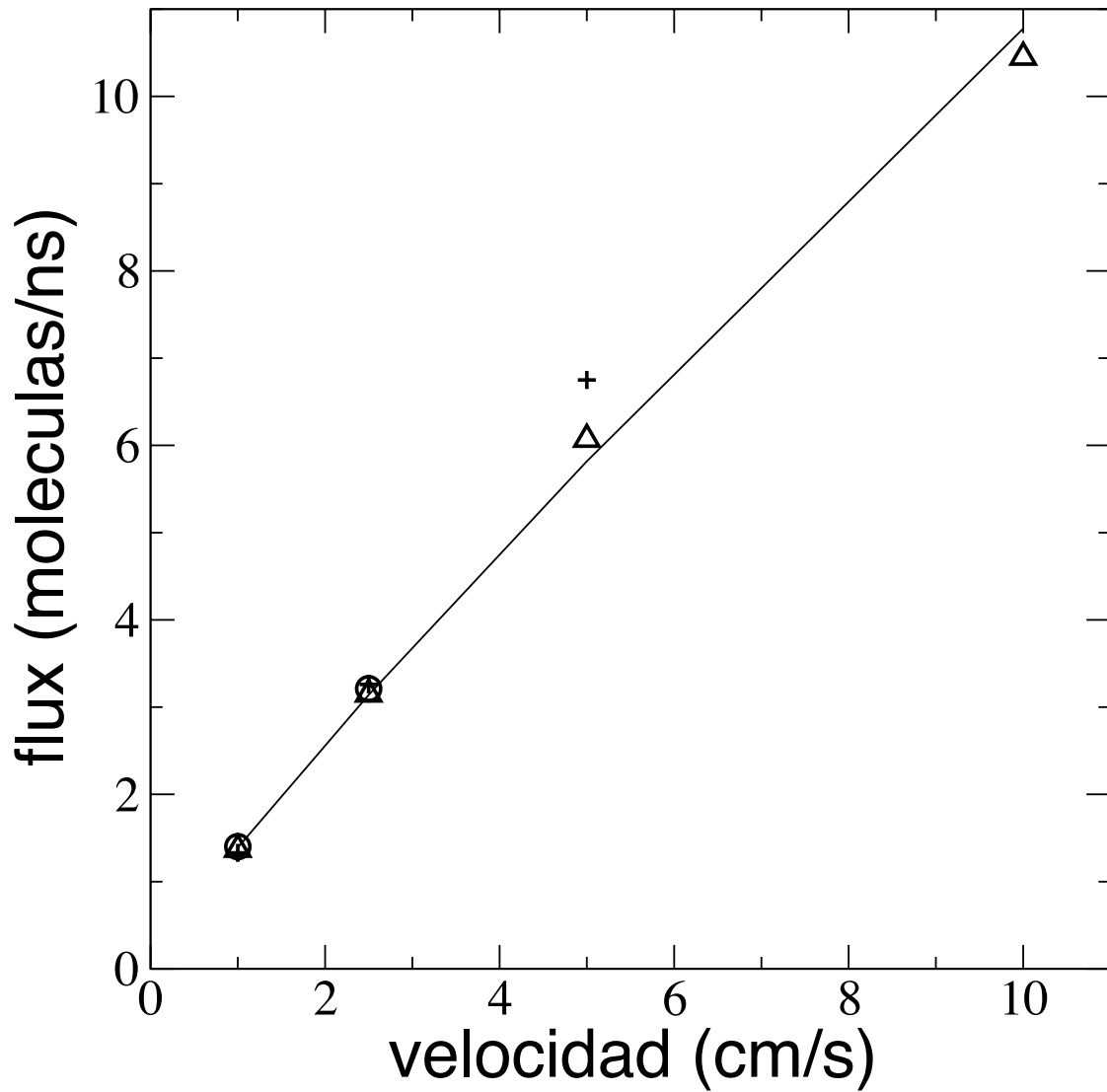


Figura 2.11. Flujo acumulado promedio de moléculas de agua como función de la velocidad del embolo para sistemas con 244 moléculas de agua (triángulos), 194 moléculas (cruces), y 144 moléculas (círculos). La línea representa un ajuste a una función del tipo av^b , donde v es la velocidad del embolo.

CONCLUSIONES

Simulaciones de Dinámica Molecular revelan que el proceso de desalinización de agua, usando fuerzas capilares en sistemas nanoestructurados, es posible de llevarlo a cabo a condiciones moderadas de operación, tales como presión y temperatura ambientes. Después de múltiples pruebas con diversos sistemas, se encontró que el sistema nanoestructurado diseñado para llevar a cabo este proceso consiste de dos superficies de grafeno que funcionan como membrana y embolo en un sistema que refleja el comportamiento de una nano-jeringa, las cuales se repiten en un sistema infinito bidimensional sobre las superficies de grafeno, teniendo una concentración superficial de poros de alrededor de un poro por cada 4 nm^2 . La cámara de la nanojeringa necesita estar pre-llenada y saturada con moléculas de agua para empezar a llevar a cabo el proceso de desalinización, esto debido a que el proceso de pre-llenado ocurre a tiempos de simulación muy largos debido a que la separación de una molécula de agua es mas fácil de llevarla a cabo a través de una monocapa de moléculas de agua en la cámara que a través de la atracción de una pared de grafeno.

Durante el proceso de desalinización el embolo se va moviendo para promover el trasvase de las moléculas de agua y llevar a cabo la desalinización. Encontramos que las velocidades del embolo a la que ocurren esto van de 1 cm/s hasta velocidades de embolo máximas de 20 cm/s , se espera que velocidades mas pequeñas que 1 cm/s también lleven a cabo la desalinización aunque estas nos fueron estudiadas debido a limitaciones del tiempo de computo. Sistemas salinos formando dos monocapas hasta varias capas fueron desalinizados hasta el punto en que solo unas cuantas moléculas de agua solvatando los iones sodio y cloro quedaron en la parte abierta de la membrana.

Dentro de la cámara el fluido con agua pura sufrió varias transformaciones que se pueden agrupar en 3 regímenes, los cuales se distinguen claramente en la grafica de flujo acumulado de agua contra la separación entre las superficies de grafeno. En el primer régimen, la monocapa que pre-llena la cámara se va ensanchando ligeramente hasta un punto critico donde se empiezan a formar dos monocapas. A partir de este punto critico ocurre el segundo régimen, donde claramente se forman dos monocapas y se acumulan moléculas de agua en las

monocapas hasta el punto que saturan las superficies de grafeno que forman la cámara de la nano-jeringa. El tercer régimen ocurre desde el punto donde están saturadas las superficies y toda el agua que sigue entrando a la cámara se acumula entre las dos monocapas de agua, y teniendo suficientes moléculas de agua entre las monocapas se forma una región donde las densidades son similares a las que ocurren en el agua líquida en bulto.

Simulaciones a separación fija entre las monocapas encuentran que el número de moléculas en equilibrio dentro de la cámara son iguales al perfil dinámico del flujo acumulado a una velocidad de embolo de 1 cm/s, lo que nos indica que para esta velocidad el proceso es del tipo reversible. Simulaciones a velocidades de embolo más altas también son reversibles en los regímenes primero y tercero descritos en el párrafo anterior.

RECOMENDACIONES

En un trabajo futuro se debe estudiar el efecto de la presión creada dentro del embolo debido al influjo de moléculas de agua, si esta presión es positiva este sistema puede ser utilizado para crear adicionalmente trabajo mecánico en la nanoescala. Otro aspecto que se tiene que trabajar es el de encontrar el limite de moléculas dentro de la cámara que pueden ser admitidas, aunque podamos seguir moviendo el embolo de una manera infinita, no necesariamente el movimiento transmitirá el impulso para que mas moléculas de agua sean admitidas, esto debido a las fluctuaciones térmicas que ocurren naturalmente y son mas significativas en los procesos en la nanoescala. El posicionamiento de la superficie de grafeno también debe ser estudiado, ya que conforme nos acercamos a sistemas en la nanoescala, los efectos superficiales son mayores y tendremos fuerzas atractivas entre las superficies de grafeno, lo cual se traduciría en problemas de control para este sistema nanomecánico.

BIBLIOGRAFÍA

Cohen-Tanugi D; Grossman J.C. 2012. **Water Desalination across Nanoporus Graphene.** *Nano Lett.* 12, 3602-3608.

Cohen-Tanugi D.; Grossman J.C. 2015. **Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane: Recent insights from theory and simulation.** *Desalination.*
Cui Y. y Lieber C.M. 2000. *Science* 291, 851.

Dickson A.G. y Goyet C. 1994. **Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, version 2; ORNL/CDIAC-74.**

Elimelech M.; Phillip W.A. 2011. **The future of sea wáter desalination: energy, technology, and the environment.** *Science.* 333 (6043), 712–717.

Fritzmann C.; Löwenberg J.; Wintgens T.; Melin T. 2007. **State-of-the- art of reverse osmosis desalination.** *Desalination.* 216, 1–76.

Gascon J.; Kapteijn F.; Zornoza B.; Sebastián V.; Casado C.; Coronas J. 2012. **Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Bar- riers, and Future Perspectives.** *Chem. Mater.* 24, 2829–2844.

Geim A.K.; Kim P. 2008. **Carbon wonderland.** *Scientific American.* 298, 90.

Goh P.S.; Ismail A.F.; Ng B.C. 2013. **Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles.** *Desalination.* 308, 2-14.

Goh P.S.; Ismail A.F. 2014. **Graphene-bases nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology.** *Desalination.* 356, 115-128.

Ho, T. A.; Striolo, A. 2013. **Polarizability effects in molecular dynamics simulations of the graphene-water interface.** *The Journal of Chemical Physics.* 138, 054117.

Ho, T. A.; Striolo, A. 2015. **Promising Performance Ondicators for Water Desalination and Aqueous Capacitors Obtained by Engineering the Electric Double Layer in Nano-Structured Carbon Electrodes.** *J. Phys. Chem.* 119, 3331–3337

Holt J.K.; Park H.G.; Wang Y.; Stadermann M.; Artyukhin A.B.; Grigoropoulos C.P.; Noy A.; Bakajin O. 2006. **Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes.** *Science.* 312, 1034– 1037.

Konatham D.; Yu J.; Ho T.A.; Striolo A. 2013. **Simulation Insights for Graphene-Based Water Desalination Membranes.** *Langmuir.* 29, 11884-11897.

L'vovich M.I.; White G.F.; Belyaev A.V.; Kindler J.; Koronkevic N.I.; Lee T.R.; Voropaev G.V. 1995. **Use and Transformation of Terrestrial Water Systems**. *B.L. Turner II (ed.). The Earth As Transformed by Human Action*. Cambridge University Press. Cap. 14.

Latorre M. 2004. **Costes económicos y medioambientales de la desalación de agua de mar**. *IV Congreso Ibérico de Gestión y Planificación del Agua*

Lechuga J.; Rodríguez M.; Lloveras, J. 2007. **Análisis de los procesos para desalinización de agua de mar aplicando la inteligencia competitiva y tecnológica**. *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*. 11-3, pp. 5-14, ISSN: 1665-529X.

Lee K.P.; Arnot T.C.; Mattia D. 2011. **A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential**. *J. Membr. Sci.* 370 (1-2) 1–22.

Mahmoud K.A.; Mansoor B.; Mansour A.; Khraisheh M. 2015. **Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination**. *Desalination*. 356, 208–225.

Maloni S. 2010. **Poseidon Resources**. *Personal correspondence*. Feb. 2 and Feb. 3.

Mishra A.K.; Ramaprabhu S. 2011. **Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water**. *Desalination*. 282, 39-45

Novoselov K.S.; Geim A.K.; Morozov S.V.; Jiang D.; Zhang Y. Dubonos S.V.; Gregorieva I. V. Firsov A.A. 2004. *Science*. 306, 666.

Olson G. 2005. **Internacional Water Association**. *Journal Water Practice and Technology, IWA*. 10(175), 74-75.

Orea, P.; Lopez-Lemus, J.; Alejandro J. 2005. **Oscillatory Surface Tension due to Finite-Size Effects**. *Journal of Chemical Physics*. 123, 114702.

Pérez-González A.; Urtiga A.M.; Ibañez R.; Ortiz I. 2012. **State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates**. *Water Research*. 46 (2), 267-283.

Pontie M.; Derauw J.S.; Plantier S.; Edouard L.; Bailly L. 2012. **Seawater desalination: nanofiltration a substitute for reverse osmosis?** *Desalin. Water Treat.* 51, 485–494.

Rivera, J.L.; Starr, F.W.; Paricaud, P.; Cummings, P.T. 2006. **Polarizable Contributions to the Surface Tension of Liquid Water**. *The Journal of Chemical Physics*. 125, 094712.

Rivera, J. L.; Starr, F. W. 2010. **Rapid Transport of Water Via a Carbon Nanotube Syringe**. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, 3737-3742.

Shiklomanov I.A. 2000. **Appraisal and Assessment of World Water Resources**. *Water International*. 25 (1), 11-32.

Shiklomanov I. A.; Rodda J. C. 2003. **World Water Resources at the Beginning of the 21st Century**. *Cambridge University Press*, Cambridge.

Simonovic S.P. 2000. **Tools for Water Management One View of the Future**. *Water International*. Vol 25(1), 76-88.

Striolo A.; Konatham D.; Yu J.; Ho T.A. 2013. **Simulation Insights for Graphene-Based Water Desalination Membranes**. *Langmuir*. 29, 11884-11897.

Thomas S.Y.; Choong T.G.; Chuah Y.; Robiah F.L.; Gregory I. 2002. **Azni Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview**, *Desalination*. 139–166.

Toledo A. 2002. **El agua en México y el mundo**. *Gaceta del Instituto Nacional de Ecología*. 64, 9-18.

Veza J.M. 2002. **Introducción a la Desalación de Aguas**. 1ª edición *Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, Gran Canaria, España.