



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACION DE AGUA EN LA INTERFASE
SOLIDO – LÍQUIDO SOBRE LA FALLA EN EL PROCESO DE DESALINIZACION
DE CAPAS DELGADAS SALINAS”**

Tesis que para obtener el Título de Ingeniero Químico presenta

Alejandro Emmanuel Gómez García

Asesor: Dr. José Luis Rivera Rojas

Co Asesor: I.Q Francisco Ramírez Cardoso

Morelia, Michoacán, Noviembre de 2017



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Edificio M, Planta Baja, Ciudad Universitaria, Francisco J. Múgica S/N, Colonia Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, C.P. 58030.



Número de Oficio: 8/2017

P. I. Q. ALEJANDRO EMMANUEL GOMEZ GARCIA PRESENTE

En contestación a su atenta solicitud de fecha 14 de Enero de 2017 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba la opción de Titulación por TESIS propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACION DE AGUA EN LA INTERFACE SOLIDO VAPOR SOBRE LA FALLA EN EL PROCESO DE DESALINIZACION DE CAPAS DELGADAS SALINAS el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

RESUMEN

- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO(S) E HIPÓTESIS)
II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
REFERENCIAS

Además deberá de ajustarse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interno de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

Para tales efectos fungirá como asesor(a) el(la) DR. RIVERA ROJAS JOSE LUIS Profesor(a) de la Facultad de Ingeniería Química y como asesor(a) externo(a) el(la) L.Q. Francisco Ramírez Cardoso de Facultad de Ingeniería Química . La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

- DR. RIVERA ROJAS JOSE LUIS
DR. RAMOS ESTRADA MARIANA
M. C. MONDRAGON SANCHEZ REGINALDO
M. C. NUÑEZ GAYTAN ANA MARIA
M. C. RUIZ HERNANDEZ RODOLFO

- PRESIDENTE 0300025-7
VOCAL 1 0400219-9
VOCAL 2 8900050-1
SUPLENTE 1 8500007-8
SUPLENTE 2 8203074-0

ATENTAMENTE

Morelia, Mich. A 18 de Enero de 2017.

DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA





PROGRAMA ACREDITADO

2017, Año del Centenario de la Constitución y de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo"

Morelia, Michoacán a 23 de octubre de 2017.

DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH
PRESENTE

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de TESIS presentada por el P.I.Q.
ALEJANDRO EMMANUEL GÓMEZ GARCÍA CON MATRÍCULA 1142047E.

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado.

DR. RIVERA ROJAS JOSÉ LUIS
03000257

DRA. RAMOS ESTRADA MARIANA
04002199

DR. MONRAGON SANCHEZ REGINALDO
89000501





FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

100 años

UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
Cívica y Honrada, valedora y respetada

PROGRAMA ACREDITADO

2017, Año del Centenario de la Constitución y de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

No. Oficio 200/2016/2017

Morelia, Michoacán, a 23 de octubre de 2017

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

LIC. ULISES GUTIÉRREZ VÁZQUEZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN
DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA
P R E S E N T E.

Por este medio, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de Tesis presentado por el pasante de Ingeniera Química:

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado: ENTERADOS: ALEJANDRO EMMANUEL GÓMEZ GARCÍA CON MATRÍCULA 1142047E

DR. RIVERA ROJAS JOSÉ LUIS	03000257
DRA. RAMOS ESTRADA MARIANA	04002199
DR. MONDRAGÓN SÁNCHEZ REGINALDO	89000501

Comunico a Usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

ATENTAMENTE


DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARRA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH



DEDICATORIA:

A Sandra García Simón, mi madre; y Guadalupe Simón de García, mi abuela: por todo su apoyo y cariño, por que su ejemplo y dedicación lograron hacer de mí la persona que soy el día de hoy. De ustedes aprendí que el trabajo constante y una buena actitud son las claves del éxito en la vida .

“Per audacia ad ignotum”

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. José Luis Rivera Rojas y el I.Q. Francisco Ramírez Cardoso, por el tiempo dedicado a realizar éste trabajo y su interés en ayudarme a concluir de manera exitosa mi etapa como estudiante.

A Josselin Colin Robledo, por todo su tiempo, esfuerzo y palabras de apoyo que siempre parecían ser las correctas en momentos difíciles; me inspiraste a ser mejor estudiante y mejor persona.

A mis primos, Arturo y Carlos Farfán, por ser para mí un ejemplo a seguir.

A mis familiares en general, por su apoyo moral y económico, por procurar siempre brindarme un ambiente sano y una educación de calidad, por su apoyo sincero en la toma de decisiones y por sus consejos en los momentos de incertidumbre.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por abrirme sus puertas y brindarme las herramientas necesarias para incorporarme al mundo laboral y desarrollarme como ser humano.

A mis profesores, por compartir sus experiencias y conocimientos, y sobre todo por despertar en mí la curiosidad propia de un *ingeniero*.

A mis amigos y compañeros, por su compañía durante estos 5 años.

A BIOFASE por permitirme incorporarme a éste proyecto tan maravilloso, por su confianza y facilidades prestadas para laborar y desarrollar este trabajo a la par.

Contenido

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS.....	ii
INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACION DE AGUA EN LA INTERFASE SOLIDO – VAPOR SOBRE LA FALLA EN EL PROCESO DE DESALINIZACION DE CAPAS DELGADAS SALINAS.....	1
<i>Resumen:</i>	1
<i>Abstract:</i>	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	6
3. OBJETIVO	9
3.1. <i>Objetivo general:</i>	9
3.2. <i>Objetivos particulares:</i>	9
4. HIPÓTESIS	10
5. METODOLOGÍA	11
5.1. INTRODUCCIÓN:	11
5.1.1. <i>Algoritmo de Verlet:</i>	12
5.2. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS:	14
5.2.1. <i>Temperatura:</i>	14
5.2.2. <i>Presión:</i>	15
5.2.3. <i>Tensión superficial:</i>	16
5.3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN:	17
5.3.1. <i>Potencial de Lennard-Jones:</i>	19
5.4. POTENCIALES INTRAMOLECULARES:	20
5.4.1. <i>Distancias de enlace:</i>	20
5.4.2. <i>Ángulos de enlace:</i>	21
5.4.3. <i>Potencial coulombico:</i>	22
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
7. CONCLUSIONES	45
8. RECOMENDACIONES PARA UN TRABAJO FUTURO	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

TABLA 1 CAPACIDAD MUNDIAL INSTALADA PARA PROCESOS DE DESALINIZACIÓN.....	4
FIGURA 6. 1 ESQUEMA DEL SISTEMA DISEÑADO SIMULANDO LAS PARTES DE UNA NANO-JERINGA	24
FIGURA 6. 2 ESQUEMA DEL PORO EN LA SUPERFICIE DE GRAFENO.....	25
FIGURA 6. 3 PERFILES DE LOS FLUJOS DE MOLÉCULAS DE AGUA ACUMULADAS EN LA CÁMARA.....	27
FIGURA 6. 4 ESQUEMA DE LA CELDA DE SIMULACIÓN CONTENIENDO 1100 MOLÉCULAS DE AGUA EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ...	30
FIGURA 6. 5 PERFIL DE DENSIDADES DE LA CAPA LIQUIDA DE 1100 MOLÉCULAS DE AGUA SPCE-F	32
FIGURA 6. 6 PERFIL DE PRESIONES NORMAL Y TANGENCIAL DE LA CAPA LÍQUIDA DE AGUA.....	34
FIGURA 6. 7 PERFIL DE LA DIFERENCIA ENTRE LAS PRESIONES NORMAL Y TANGENCIAL DE LA CAPA LÍQUIDA DE AGUA	35
FIGURA 6. 8 PERFIL DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA CAPA LIQUIDA DE AGUA EN CONDICIONES PERIÓDICAS	37
FIGURA 6. 9 ESQUEMA DE LA CELDA DE SIMULACIÓN CONTENIENDO 1100 MOLÉCULAS DE AGUA EN CONTACTO CON GRAFENO.....	38
FIGURA 6. 10 PERFIL DE DENSIDADES DE LA CAPA LIQUIDA DE DE AGUA ADSORBIDA SOBRE LA SUPERFICIE DE GRAFENO.....	40
FIGURA 6. 11 PERFIL DE PRESIONES NORMAL Y TANGENCIAL DE LA CAPA LIQUIDA DE AGUA ADSORBIDA SOBRE LA SUPERFICIE DE GRAFENO	41
FIGURA 6. 12 PERFIL DE LA DIFERENCIA ENTRE LAS PRESIONES NORMAL Y TANGENCIAL DE LA CAPA LÍQUIDA DE 1100 MOLÉCULAS DE AGUA ADSORBIDAS SOBRE LA SUPERFICIE DE GRAFENO.....	43
FIGURA 6. 13 PERFIL DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA CAPA LIQUIDA DE 1100 MOLÉCULAS DE AGUA ADSORBIDAS SOBRE LA SUPERFICIE DE GRAFENO.....	44

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURACION DE AGUA EN LA INTERFASE SOLIDO – VAPOR SOBRE LA FALLA EN EL PROCESO DE DESALINIZACION DE CAPAS DELGADAS SALINAS

Resumen:

La desalinización de agua con nanoestructuras de carbono presenta varios desafíos. Las nanoestructuras pueden emplearse como membranas para ocuparse de forma similar a las membranas que se ocupan en la tecnología actual de ósmosis inversa, con la ventaja de que la interacción con los contaminantes del agua afecta poco las nanoestructuras de carbono que forman las membranas. Las nanoestructuras se pueden emplear en esquemas alternativos como son la succión y desalinización de moléculas de agua de soluciones salinas en sistemas confinados a través de dispositivos nano-mecánicos, similares a lo que ocurre en una jeringa con aditamentos móviles replicando el comportamiento de un émbolo. Estos dispositivos han mostrado que funcionan bien desalinizando sistemas con varias capas de soluciones salinas para velocidades hasta 10 nm/ns, pero falla el proceso de desalinización cuando la solución salina forma unas pocas monocapas.

Para entender por qué las desalinizaciones de soluciones salinas con unas pocas capas de agua fallan, realizamos una serie de simulaciones de dinámica molecular de capas de agua adsorbidas sobre una superficie de grafeno, y medimos el perfil de densidades, los perfiles de presiones normal y tangencial, así como el perfil de la tensión superficial a lo largo del eje normal a la superficie de grafeno. Sólo estudiamos agua, ya que en los trabajos previos reportados en la bibliografía, se observa que los iones de las soluciones salinas permanecen alejados de las nanoestructuras de grafeno. Al comparar estos perfiles con aquellos obtenidos en una capa de agua pura del mismo espesor, pero bajo condiciones de líquido – vapor, vemos que en la interfase solido – líquido que forman el grafeno y el agua se forman monocapas más densas que el agua líquida en bulto, las cuales además son muy cohesivas por la alta tensión interfásica obtenida.

Concluimos que la falla al desalinizar sistemas con capas delgadas de solución salina, hasta unos cuantas monocapas, es debido a que las primeras monocapas de agua se estructuran más fuertemente que el agua líquida en bulto, lo cual hace que su movilidad sea más baja, entonces las moléculas que son desalinizadas en capas más gruesas, son moléculas que se encuentran alejadas de la pared que forma la membrana, o se encuentran directamente sobre el agujero de la membrana.

Abstract:

Desalination of water with carbon nanostructures presents several challenges. Nanostructures can be used as membranes to be treated similarly as those membranes engaged in current reverse osmosis technology, with the advantage that the interaction with water pollutants little affects the carbon nanostructures forming the membranes. Nanostructures can be used in alternative schemes such as the suction and desalination of water molecules of saline solutions in systems confined through Nano-mechanical devices similar to what happens in a syringe with mobile attachments replicating the behavior of a plunger. These devices have shown that they work well by desalting systems with several layers of salt solutions for speeds up to 10 nm/ns, but the desalination process fails when saline forms a few monolayers.

To understand why the desalination of saline solutions with a few water layers failed, we performed a series of Molecular Dynamics simulations of adsorbed water layers on a graphene surface, and measured the density profile, normal and tangential pressure profiles, as well as the profile of the surface tension along the normal axis to the graphene surface. We only study water, since in the previous works we saw that the ions of saline solutions remain far from the nanostructures of graphene. When comparing these profiles with those obtained in a layer of pure water of the same thickness, but under liquid - vapor conditions, we see that in the solid - liquid interface formed by graphene and water monolayers are formed denser than bulk liquid water, which are also very cohesive due to the high interfacial tension obtained.

We conclude that the failure to desalinate systems with thin layers of salt solutions, up to a few monolayers, is because the graphene structure induces the first water monolayers to be structured more strongly than liquid water in bulk, which makes their mobility lower, therefore, the molecules that are desalted in thicker layers are molecules that are far from the wall forming the membrane or lie directly above the membrane hole.

1. INTRODUCCIÓN

El agua potable es esencial para la vida humana y agua pura es utilizada como materia prima en industrias clave como la electrónica, farmacéutica y alimenticia (Instituto Nacional de Estadística, Madrid, 2013). El mundo debe superar el obstáculo que supone la demanda siempre creciente de agua limpia mientras que las fuentes disponibles de agua dulce disminuyen debido a la creciente actividad de la vida humana (National Geographic, 2013). Por lo tanto, la importancia de la aplicación y optimización de tecnologías que faciliten el uso de agua de mar para consumo humano se hace evidente cuando observamos el hecho de que a pesar de que aproximadamente el 70% de la superficie terrestre se encuentra cubierta por agua, tan sólo el 0.007% de ésta se encuentra disponible para consumo humano directo (Toledo, 2001). Es por esto que desde los años ochenta se han realizado esfuerzos para lograr avances significativos en el uso de la desalinización como fuente de suministro de agua; a pesar de que dicha tecnología ha avanzado a un paso lento, hoy día existen más de 16,000 plantas desalinizadoras de agua en el mundo que producen más de 20 millones de metros cúbicos de agua potable por día (Hoffman, 2013). El agua salina contiene diferentes cantidades de sal en su composición, la cual depende de su procedencia (mares, subsuelo, y la mezcla proveniente del lugar dónde se juntan ríos con mares, que usualmente posee una baja cantidad de sales). Los diferentes tipos de agua se pueden clasificar como (Ramírez & Rodríguez Donatien, 2009):

-Agua dulce: menos de 1,000 ppm de sal.

-Agua salobre: de 1,000 a 10,000 ppm de sal.

-Agua altamente salina: de 10,000 a 35,000 ppm de sal.

Al analizar la cantidad de agua disponible y el uso limitado que tiene podemos plantearnos los siguientes cuestionamientos: ¿Cómo es que podemos separar la sal del agua salada para producir agua fresca? ¿Por qué el uso de la desalinización no se ha popularizado y cómo puede optimizarse dicho proceso?

- Hoy día existen ciertas tecnologías que remueven la sal del agua altamente salina, siendo la más antigua e ineficiente la evaporación, la cual es una réplica del ciclo hidrológico. Las tecnologías de desalinización más empleadas son: Osmosis inversa, evaporación flash multietapa y evaporación multiefecto. Otros menos usados son la electrodiálisis, ionización y tecnologías híbridas (Elimelech & Philip). En la Tabla I se muestran las capacidades instaladas de dichos procesos y su distribución porcentual. Cabe mencionar que el proceso de osmosis inversa ha ido en crecimiento sin embargo no ha logrado sustituir a la evaporación flash multietapa como el método más usado.

Tecnología	Capacidad instalada (m ³ /día)	Distribución porcentual
Evaporación multietapa flash	10,020,672	44.2
Osmosis inversa	8,986,209	39.6
Electrodiálisis	1,262,929	5.6
Destilación multiefecto	921,387	4.1
Compresión de vapor	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 (Mejía, 2015).

Los requerimientos energéticos para llevar a cabo la desalinización usualmente son altos debido a que se tiene que evaporar el agua para separarla de la sales, a excepción de la ósmosis inversa que requiere de la aplicación de un esfuerzo mecánico para hacer fluir el agua salada a través de una membrana que separa las sales del agua, pero hay un requerimiento energético, el cual es empleado en elevar las presiones de la solución salada a presiones en el rango de 2×10^{-4} a 1.7×10^{-3} GPa para agua salobre, y 4×10^{-3} a 8.2×10^{-3} GPa para agua salada (International

Desalination Association , 2013). Esto influye en los costos de producción, que usualmente son elevados comparados con los métodos ordinarios de obtención de agua potable, que requieren la separación de un mínimo de contaminantes. Además de estos factores es importante considerar que existen poblaciones que no pueden costear la quema de combustibles fósiles para la producción de agua potable, pero aunque la utilización de estos combustibles resultará más barata, el alto consumo energético que un proceso como éste requiere contribuiría al cambio climático y el calentamiento global (Mohamed).

2. ANTECEDENTES

La desalinización es una técnica que se emplea desde hace algún tiempo, y la mayoría de los avances significativos que han aparecido en esta tecnología corresponden al campo de la ósmosis inversa o la separación por membranas, sin embargo, dichas membranas se han mantenido prácticamente sin cambio en su tamaño, composición y diseño por casi 4 décadas (Talbot, 2014). Además, las membranas empleadas presentan algunos problemas como son su sensibilidad a ciertos iones, como el cloro, provocando que se degrade, una velocidad de taponamiento relativamente elevada, y bajos flujos de salida.

Dichos factores y el alto costo de operación debido a los requerimientos mecánicos y energéticos han provocado que en épocas recientes se lleve a cabo una búsqueda por nuevos materiales que permitan desarrollar membranas que ofrezcan ventajas significativas respecto a las que existen en la actualidad, como un bajo consumo energético, bajo gradiente de presión y resistencia al taponamiento. Los primeros esfuerzos para desarrollar dichas membranas se enfocaron en producirlas a partir de zeolitas, pero se comprobó que éstas no eran una fuente viable debido a que presentaban problemas de procesamiento, lo que provoca que no existiese un patrón reproducible a gran escala, y su estructura interna presente un gran número de defectos difíciles de evitar, además de un elevado costo de producción (Gascon, et al. 2012). De igual manera, se intentó reemplazar a las membranas poliméricas con membranas elaboradas a base de cerámicos, pero resultaron ser muy frágiles como para trabajarse con los altos gradientes de presión requeridos (Goh & Ismail, 2013).

Dado que el flujo a través de una membrana es inversamente proporcional al grosor de la misma, nuevos tipos de membranas ultra delgadas podrían resultar útiles para aumentar la permeabilidad del agua. Los avances en el campo de la nanotecnología sugieren que muchos de los problemas actuales que surgen durante el proceso de purificación de agua pueden resolverse o disminuir de manera significativa al emplear nano catalisis, nanoabsorbentes, membranas nanocatalíticas y membranas de nanomateriales porosos (Cohen-Tanugi & Grossman, 2012). La experimentación con diversos materiales llevó a la idea de trabajar con el grafeno, a pesar de que no se había utilizado para la separación de fluidos. El grafeno consiste de una lámina 2D de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 en un arreglo hexagonal similar al de los panales de las abejas. El grafeno es un material con diversas características únicas como una gran área

superficial, y excelentes propiedades térmicas, químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil en diferentes campos de aplicación, como son la ciencia de materiales, desarrollo de baterías, capacitores de doble capa, sensores, y en el campo de la catálisis (Machado & Serp, 2012). Ya que estas aplicaciones se llevan a cabo en medios acuosos, la idea de utilizar este material para llevar a cabo el proceso de desalinización se ha explorado en diversas ocasiones en la literatura, sin embargo, es importante comprender a nivel molecular la estructura y la dinámica de la interacción de agua con el grafeno bajo distintas condiciones. En el campo de aplicación de la separación por membranas, el grafeno presenta algunas ventajas como son: grosor despreciable y alta resistencia mecánica, lo que podría permitir un transporte de agua más veloz y un rango de condiciones de operación más amplio que las existentes hasta ahora.

Nanoporos pueden introducirse en la estructura del grafeno en áreas insaturadas, las cuales pueden estar pasivadas con grupos funcionales. Aunque existen trabajos que refieren a datos experimentales utilizando métodos similares a los anteriormente descritos, el campo de aplicación del grafeno para desalinizar agua permanece inexplorado. Estudios de dinámica molecular tratando de imitar el comportamiento dinámico de un proceso de desalinización por ósmosis inversa, muestran que las láminas de grafeno tienen una alta eficiencia en rechazar moléculas de NaCl (Cohen-Tanugi & Grossman, 2012), y además encuentran que los poros en la estructura de la película no deben exceder un tamaño crítico para bloquear los iones, pero debe permitir la permeabilidad con moléculas de agua, deben ser lo suficientemente estrechos para impedir el paso de iones de sal. Los resultados de esta investigación sugieren que el tamaño máximo del diámetro no debe exceder los 0.5 nm debido a que al excederse, una gran cantidad de los iones de sal que se acercan a la superficie de los poros podrían pasar a través de él. Este estudio concluyó que el grafeno con nanoporos puede remover sal de una solución acuosa en un rango de hasta 0.1 L/cm²/día/GPa (100 L/cm²/día/MPa), que es una cantidad dos o tres veces mayor que lo que se logra experimentalmente con membranas poliméricas de ósmosis inversa. Sin embargo en su trabajo encuentran una limitación, relacionada con el gradiente de presión, ya que para aumentar el flujo de permeado debe 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.

Por otra parte, Striolo y colaboradores (Striolo & Ho, 2013) utilizaron membranas de grafeno pristino para realizar un análisis a profundidad de la cantidad de energía necesaria para cruzar dichas membranas, con poros funcionalizados de diámetros entre 0.5 y 1.2 nm, y sus resultados demuestran que solo el poro más estrecho impide de manera eficiente el paso de iones. En los trabajos de Konatham (Konatham, et al. 2013) se reportan resultados obtenidos a partir de simulaciones de Dinámica Molecular de transporte de moléculas de agua con iones de cloruro de sodio de una solución salina que se hizo pasar a través de hojas de grafeno con poros funcionalizados de diámetro variable, con la finalidad de encontrar un sistema repulsor de iones con una alta efectividad. Los resultados obtenidos nos muestran que el diámetro de poro ideal para llevar a cabo la desalinización depende del grupo funcional adherido al mismo, sin embargo, se reporta que al aumentar el diámetro del poro sin importar si éste se encuentra funcionalizado o no, la capacidad de la membrana de grafeno para separar los iones de las moléculas de agua va disminuyendo.

En el trabajo presente se realizaron simulaciones de dinámica molecular de procesos de desalinización de agua salada, basadas en el desarrollo de un sistema que actúa como una nano-jeringa y cuya fuerza impulsora es el vacío que surge como efecto del sistema mecánico propuesto, en lugar de una alta presión como ocurre en la osmosis inversa. El trabajo mecánico es llevado a cabo por el movimiento de un pistón, el cual crea un vacío dentro de una cámara, atrayendo a las moléculas de agua provenientes de la mezcla salada a la cámara, desalinizándolas. Los resultados obtenidos nos permiten observar la cantidad máxima de moléculas que pueden atravesar la membrana de grafeno a una velocidad del émbolo determinada. En este proceso, el flujo de moléculas es muy alto, superando la velocidad con la que se trabaja en membranas convencionales; esto debido principalmente a la densidad de poros y a la gran fuerza directriz que se obtiene mediante el sistema de fuerzas capilares. La organización de las moléculas de agua en las cercanías de los poros tiene un papel importante en la permeabilidad y el rechazo de sales en las membranas de grafeno. En el presente trabajo se trabajó con velocidades de émbolo entre 1 y 20 cm/s, y sistemas que formaron 1 o más monocapas, y se observó que para sistemas con varias monocapas, efectos de cavitación hacen que a velocidades de 20 cm/s la desalinización falle, mientras que para sistemas con 1 y 2 monocapas la desalinización también falla.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo general:

Estudiar el comportamiento de moléculas de agua en contacto con una superficie de grafeno para entender las fuerzas de interacción y la cohesividad de las monocapas que se forman sobre la superficie.

3.2. Objetivos particulares:

- 1) Llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular de una capa líquida de agua en contacto con una superficie de grafeno a temperatura constante.
- 2) Obtener los perfiles de densidad para las diferentes monocapas que se forman sobre la superficie
- 3) Obtener los perfiles de las presiones normal, tangencial, así como su diferencia para calcular la tensión superficial de las monocapas
- 4) Comparar los diferentes perfiles con los obtenidos para agua pura y comprender su comportamiento.

4. HIPÓTESIS

Las moléculas de agua en contacto con superficies sólidas presentan propiedades estructurales y termofísicas únicas, debido a que dichas superficies imponen un ordenamiento particular en las moléculas de agua. En específico las paredes de grafeno compuestas de hexaedros de carbono hacen que las moléculas de agua formen agrupaciones alrededor de los átomos de carbono. Parece las moléculas de agua en un líquido en contacto con la superficie de grafeno más densas y cohesivas que las moléculas que se encuentran alejadas 2 o 3 monocapas.

5. METODOLOGÍA

5.1. INTRODUCCIÓN:

La dinámica molecular es un tipo de simulación computacional que nos permite analizar el comportamiento de un determinado sistema (físico, químico o biológico) a través de periodos de tiempo hasta la escala de los microsegundos, calculando las fuerzas entre los átomos conformantes de dicho sistema, y empleando las ecuaciones de movimiento de Newton. Es un método auxiliar en la generación de trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de fronteras adecuadas (Lozano-Aponte & Scior, 2014). La dinámica molecular es un método de modelado y simulación a nivel atómico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen al sistema de estudio (Cai, Li, & Yip, 2012). Ésta nos permite calcular diferentes propiedades fisicoquímicas de un sistema, como la energía libre, temperaturas de cambio de fase, entropía, viscosidad, presión, solubilidad, etc. Las ecuaciones de movimiento no describen al sistema a nivel cuántico, pero han mostrado tener una buena correlación con resultados experimentales para sistemas donde los efectos cuánticos son reducidos (Meler, 2001); es por esto que la simulación se vuelve extremadamente útil en casos como el trabajo presente, en el cual existen conocimientos limitados, como es la información de interacciones moleculares aún para sustancias simples, ya que nos permite tomar el modelo de un sistema y obtener resultados del mismo sin tener que depender de teorías semi-empíricas. 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.

Las simulaciones a escala molecular involucran un procedimiento de 3 pasos (Rivera Rojas, 1999):

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

5.1.1. Algoritmo de Verlet:

Como se mencionó anteriormente, en la dinámica molecular el movimiento de cada átomo o molécula se encuentra determinado por la Ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (1)$$

Donde F_i es la fuerza ejercida sobre el átomo i debido a las interacciones con otros átomos del sistema, m_i es su masa y a_i es su aceleración, la cual es igual a:

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

$\ddot{\mathbf{r}}_i$ Es la segunda derivada del vector de posición de la partícula i .

Los programas de simulación por dinámica molecular utilizan algoritmos de integración de tiempo y requieren la integración de la ecuación del movimiento de los átomos que interactúan en el sistema para poder seguir su trayectoria. Dichos algoritmos se basan en métodos de diferencias finitas donde el tiempo se discretiza. Al conocer las posiciones 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, el cambio o evolución del sistema puede determinarse para tiempos largos (hasta microsegundos).

Uno de los algoritmos más sencillos que integran a la ecuación de movimiento de Newton es el algoritmo de Verlet, para derivarlo, se toman expansiones truncadas de la serie de Taylor de la posición de los átomos en un tiempo t :

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

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

Sumando las expresiones anteriores, y truncando hasta la segunda derivada, tenemos:

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

Sustituyendo las expresiones (1) y (2) en la ecuación (5), se obtiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad (6)$$

Esta expresión (6) corresponde al algoritmo de Verlet, el cual tiene un error proporcional a Δt^4 .

Restando (3) de (4) tenemos:

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

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

$$\mathbf{v}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (8)$$

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

5.2. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS:

Uno de los objetivos de la dinámica molecular es predecir la evolución de un sistema, y con esto crear un gran número de configuraciones de las posiciones de N partículas, $\mathbf{r}^N(t)$, así como de momentos, $\mathbf{p}^N(t)$. Así, cualquier propiedad cuantificable A se puede interpretar en términos de la configuración instantánea del sistema (posiciones y momentos), $A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$. En el equilibrio el valor promedio de A , $\langle A \rangle$, se puede obtener sobre un tiempo infinito y está dado por:

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

La energía total, E_T , del sistema estará dada por la suma de la energía cinética, E_k , y la energía potencial, E_p . Mientras que la energía cinética depende de la configuración de momento, la energía potencial depende de las posiciones de los átomos de cada molécula:

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

La energía cinética se calcula empleando la siguiente expresión:

$$E_K = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (11)$$

La energía potencial se discute en secciones posteriores.

5.2.1. Temperatura:

La temperatura se calcula utilizando la expresión anterior para la energía cinética y la conclusión de la termodinámica estadística, en la cual la contribución de la energía cinética se debe a la energía translacional.

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

Donde N es el número de partículas, y k_B es la constante de Boltzmann, la cual relaciona la energía cinética promedio de las partículas de un gas con su temperatura, ($1.380\ 649\ 52\ (79) \times 10^{-23}\ \text{J/K}$; $1.3806504 \times 10^{-16}\ \text{ergs}$).

Así definimos una temperatura instantánea T_I , la cual cumple $\langle T_I \rangle = T$

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

Esta expresión (13) nos permite calcular la temperatura del sistema en un determinado instante a partir de los momentos y las masas de las partículas que componen al sistema. Para moléculas rígidas se restringen las vibraciones de la distancia y los ángulos de enlace. Para un sistema de N moléculas, que se encuentra sujeto a restricciones moleculares internas (vibraciones de enlaces y sus ángulos), el número de grados de libertad será $3N - Nc$, donde Nc es el número total de restricciones independientes. Sustituyendo esta expresión de grados de libertad en la ecuación (13), obtenemos:

$$T_I = \frac{1}{(3N - Nc)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (14)$$

5.2.2. Presión:

Suponiendo que las interacciones entre los átomos del sistema ocurren entre pares de volumen constante V , la presión en nuestro sistema se puede calcular como:

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot n \mathbf{F}_{ij}^l \right\rangle \quad (15)$$

Debido a que en la simulación no se consideran todas las interacciones posibles, sino aquellas que son significativas para el sistema, sólo se calculan las interacciones dentro de una cierta distancia, denominada radio de corte, r_c . Debido a esto, las presiones calculadas pueden variar ligeramente respecto a la presión real. En simulaciones de fase homogénea este error puede ser calculado y corregido, empleando el término determinado “corrección de largo alcance” (C_{LA}), por lo cual podemos hablar de una “presión de largo alcance”, P_{LA} , dada por:

$$\frac{P_{LA}}{\rho k_B T} = \frac{-2\pi\rho}{3k_B T} \int_{r_c}^{\infty} dr r \frac{dE_p}{dr} g(r) r^2 \quad (16)$$

Donde ρ es la densidad del sistema y $g(r)$ es la función de distribución radial, la cual expresa la probabilidad de encontrar dos partículas en una distancia r .

Por lo tanto, la presión total del sistema estará dada por la suma de las expresiones (15) y (16):

$$P = \langle P \rangle + P_{LA} \quad (17)$$

5.2.3. Tensión superficial:

La tensión superficial se calcula a partir de simulaciones de equilibrio líquido vapor, partiendo de los elementos definidos en las secciones anteriores. Así, se tiene que:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} dz (P_N(z) - P_T(z)) \quad (18)$$

Donde $P_N(z)$ y $P_T(z)$ son los perfiles de presión normal y tangencial, y L_z es el tamaño de la celda de simulación en la dirección z . El perfil del componente normal de presión está dado por:

$$P_N(z) = \langle \rho(z) \rangle k_B T - \frac{1}{A} \left\langle \sum_{j>i} \sum_a \sum_b \frac{z_{ij} z_{iajb}}{r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left(\frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left(\frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (19)$$

Donde A es el área superficial de una interfase, $\rho(z)$ es el perfil de densidad molecular en dirección z , T es la temperatura y $\theta(x)$ es la función escalón. Los subíndices i y j se refieren a las moléculas; a y b hacen referencia a los átomos presentes en las moléculas i y j . El componente tangencial de presión se calcula empleando una expresión similar a (19), pero sustituyendo $z_{ij} z_{iajb}$ por $(x_{ij} x_{iajb} + y_{ij} y_{iajb})$.

Para éste cálculo se debe realizar de igual manera una corrección por interacciones de largo alcance, debido a LJ, por lo que tenemos:

$$\gamma_{LA} = 12\pi(\rho_L - \rho_V)^2 \sum_z \sum_b^n \varepsilon_{ab} \sigma_{ab}^6 \int_0^1 ds \int_{r_c}^{\infty} \cot \frac{rs}{d} (3s^2 - s) r^{-3} \quad (20)$$

Donde ε_{ab} y σ_{ab} son parámetros de Lennard-Jones para los átomos a y b , d se relaciona con el espesor de interfases (superficie divisoria de Gibbs) y s se define como:

$$s = \frac{z_{ia} - z_{jb}}{r_{iajb}} \quad (21)$$

5.3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN:

Las interacciones moleculares nos permiten calcular propiedades y determinar la estructura de gases, líquidos y sólidos. Dichas interacciones, proceden de la superposición de las energías cinética y potencial de las partículas de un sistema (Portas, 2007). En sistemas atómicos, generalmente se acepta la suposición que las interacciones se pueden dividir en términos dependientes de las coordenadas de átomos individuales, pares, tercias, etc.

$$U = \sum_i U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (22)$$

El primer término de esta ecuación representa el efecto de un campo externo sobre el sistema. El segundo término, el potencial entre pares, depende entre otras cosas de la magnitud de separación entre dos átomos y de la carga de éstos. Dicho potencial normalmente tiene una cola atractiva debido a la correlación entre las nubes de electrones que rodean los átomos (fuerzas de London o de van der Waals). A distancias cortas, hay una parte muy repulsiva provocada por el traslape no enlazante de las nubes de electrones que rodean los átomos. El tercer término involucra la interacción entre grupos de tres átomos. 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 o más átomos. En los sistemas estudiados en este trabajo sólo se utiliza el segundo término de la ecuación.

En sistemas moleculares se pueden utilizar 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 e impropios de la molécula.

La interacción entre el núcleo 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 medianas 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:

$$E_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = U_{INTRA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) + U_{INTER}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (23)$$

Donde N es el número 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:

$$U_{INTRA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{D=1}^{ND} U_D(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{A=1}^{NA} U_A(\theta_{ijk}) \quad (24)$$

$$U_{INTER}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{NPAR=1}^{NPAR} U_{PAR}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (25)$$

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 número de pares de interacción entre sitios de diferentes moléculas, 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 .

5.3.1. *Potencial de Lennard-Jones:*

Aunque no existe un potencial de interacción universal entre partículas, una expresión adecuada al momento de reproducir potenciales de interacción entre átomos obtenidos experimentalmente es el denominado potencial de Lennard-Jones, el cual es un potencial de interacción binario, lo cual significa que en inicio considera interacciones entre pares de moléculas (White, Rubin, Camky, & Johnston).

$$U_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (26)$$

Los parámetros σ_{ij} y ε_{ij} (los cuales tienen dimensiones de longitud y energía respectivamente) son constantes características de los sitios o átomos de cada molécula. A separaciones grandes, el término elevado a la sexta potencia es el que domina y las moléculas se atraen con una fuerza proporcional al inverso de la separación entre los sitios elevado a la séptima potencia. A separaciones pequeñas, el término repulsivo elevado a la potencia 12 es el dominante y los sitios se repelen con una fuerza proporcional al inverso de la separación entre los sitios elevado a la potencia 13. El parámetro σ_{ij} nos da una idea del tamaño del grupo que interacciona, mientras que el parámetro ε_{ij} es la máxima energía de atracción de dos partículas, lo cual ocurre a una separación de $r_{ij} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ij}$. Haciendo uso de las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (27)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Realizando los correspondientes arreglos matemáticos, logramos obtener una ecuación para calcular la fuerza ejercida sobre una partícula i en dirección α , debido a las interacciones intermoleculares del tipo Lennard-Jones durante la simulación:

$$\mathbf{F}_{\alpha}^i = \frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (29)$$

5.4. POTENCIALES INTRAMOLECULARES:

Los potenciales intramoleculares se refieren a las interacciones entre los átomos de una misma molécula. Contienen las interacciones debidas a la vibración de los enlaces, de los ángulos de enlace y de la rotación de los ángulos diedros.

5.4.1. Distancias de enlace:

La distancia entre un par de átomos (ij) que se encuentran enlazados directamente, usualmente se encuentra restringida por un potencial armónico ($U_D(r_{ij})$):

$$U_D(r_{ij}) = \frac{k_d}{2} (r_{ij} - b_0)^2 \quad (30)$$

Donde k_d es la constante de fuerza de estiramiento y b_0 es la longitud de enlace de equilibrio. Dichas constantes pueden ser obtenidas de datos espectroscópicos o de cálculos de química cuántica.

La fuerza en la dirección α para la partícula i (F_α^i) debido a esta restricción se representa como:

$$F_\alpha^i = -\frac{\partial U_D(r_{ij})}{\partial \alpha_{ij}} = -k_D(r_{ij} - b_0) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} \quad (31)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (32)$$

Sustituyendo (31) en (30):

$$F_\alpha^i = -k_D(r_{ij} - b_0) \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (33)$$

Esta expresión (33) es utilizada para calcular la fuerza debida a la vibración de la distancia de enlace entre los átomos i y j , en una molécula durante la simulación. Este tipo de vibraciones se lleva a cabo en tiempos muy pequeños (alrededor de 10^{-16}) segundos, la contribución de este potencial a la fuerza total sobre cada partícula del sistema es muy pequeña, por lo tanto se pueden simular las moléculas con distancias de enlace fijas, cuando así convenga.

5.4.2. Ángulos de enlace:

Los ángulos entre enlaces covalentes tienen un valor bien definido, impuesto por la geometría propia de la molécula. Para muchas moléculas estables, las variaciones en sus ángulos de enlace son pequeñas y aproximadamente armónicas. Los potenciales de enlace pueden escribirse como una función cuadrática del ángulo, θ_{ijk} , entre el vector de enlace r_{ij} , de un átomo i con el átomo j, y el vector r_{kj} de un átomo k que se enlaza con un átomo j.

$$U_A(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ij} - \theta_o)^2 \quad (34)$$

Donde θ_o es el ángulo de enlace de equilibrio y k_θ es la constante de fuerza. Ambas constantes pueden ser determinadas por datos espectroscópicos o con cálculos de química cuántica.

Para calcular las fuerzas debido a la vibración de los ángulos de enlace en una molécula, se utilizan las siguientes expresiones:

Para la partícula i:

$$F_\alpha^i = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{kj}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right) \quad (35)$$

Para la partícula k:

$$F_\alpha^k = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{ij}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{kj}}{|r_{kj}|^2} \right) \quad (36)$$

Para la partícula j:

$$F_\alpha^j = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left(\frac{\alpha_{ij} + \alpha_{kj}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|r_{ij}|^2} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{kj}}{|r_{kj}|^2} \right) \quad (37)$$

5.4.3. *Potencial coulombico:*

El potencial coulombico es un potencial de largo alcance que describe contribuciones electrostáticas entre moléculas.

Para tomar correctamente dichas interacciones existen diversas técnicas que pueden utilizarse en simulaciones numéricas. Una de estas técnicas son las sumas de *Ewald*, las cuales fueron introducidas como una forma de sumar eficientemente las interacciones electrostáticas entre las partículas en la celda central y todas sus imágenes periódicas.

Para un sistema de N moléculas que ocupa un volumen V y en donde cada molécula contiene n_i cargas, la energía potencial electrostática de acuerdo a la suma de Ewald está dada por:

$$U = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h})S(\mathbf{h})S(-\mathbf{h}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \frac{\text{erfc}(k \mathbf{r}_{iajb})}{\mathbf{r}_{iajb}} - \left(\frac{k}{\sqrt{\pi}}\right) \sum_i \sum_a q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{jb} \frac{\text{erf}(k \mathbf{r}_{iajb})}{\mathbf{r}_{iajb}} \quad (38)$$

Donde $\text{erfc}(x)$ es la función error complementaria, $\text{erf}(x)$ es la función error, y k es un parámetro arbitrario de convergencia en el espacio real de interacción, q_{ia} es la carga del átomo a que pertenece a la molécula i , r_{iajb} es la distancia del átomo a de la molécula i , respecto al átomo j de la molécula b .

En la ecuación (38) se utilizan las siguientes definiciones:

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} * \mathbf{r}_{ia}) \quad (39)$$

$$Q(\mathbf{h}) = \frac{\exp\left(-\frac{\mathbf{h}^2}{4k^2}\right)}{h^2} \quad (40)$$

$$\mathbf{h} = 2\pi \left(\frac{l}{L_x}, \frac{m}{L_y}, \frac{n}{L_z}\right) \quad (41)$$

Donde l , m y n toman valores de $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$; L_x , L_y y L_z son lados de la celda central de simulación.

$$\mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb} \quad (42)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En trabajos previos de membranas de grafeno con poros (Mejía, 2015), se diseñaron sistemas nanoestructurados para llevar a cabo el proceso de desalinización empleando la metodología de dinámica molecular. Los poros del sistema se colocaron en un patrón de repetición simétrico sobre la superficie de la hoja de grafeno (figura 6.1). Dicho sistema replica a una nano-jeringa que filtra la solución salina mediante el uso de los poros dentro de la superficie de grafeno, y la fuerza de succión, creada por un émbolo (fuerzas capilares), provoca que las moléculas se desplacen desde la solución salina hacia un espacio libre de iones (la cámara).

En el sistema simulado, la nano-jeringa lleva a cabo la desalinización al atraer las moléculas de agua por medio de las fuerzas de capilaridad del poro creadas por el movimiento del émbolo. Estas fuerzas se presentan debido a que las moléculas de agua son retiradas de la solución a través del poro y se trasvasan al compartimiento formado entre la superficie de la membrana y la pared que forma al émbolo, el cual se encuentra en constante movimiento para generar espacio libre para atraer más moléculas de agua. En los sistemas salinos que se plantearon en ese estudio para llevar a cabo los estudios de desalinización se imitaron las concentraciones de iones de cloro y sodio presentes en el agua de mar, aproximadamente 35 g por litro, lo cual representa una relación de alrededor de 51 moléculas de agua por cada par de iones de cloro y sodio, aproximadamente. En ese trabajo se estudiaron sistemas de entre 94 y 244 moléculas con sus correspondientes pares de iones. Los resultados se cuantificaron en términos del flujo de moléculas de agua que se acumulan en la cámara. En el trabajo citado, se utilizó un tamaño de poro superficial de ~ 0.5 nm debido a que se observó que éste tamaño es suficiente para rechazar los iones presentes en agua salina. Si el tamaño de poro se mide entre los centros de los átomos de carbono es de ~ 0.738 nm sin ningún grupo funcional adherido a los átomos que forman la entrada del poro (figura 6.2).

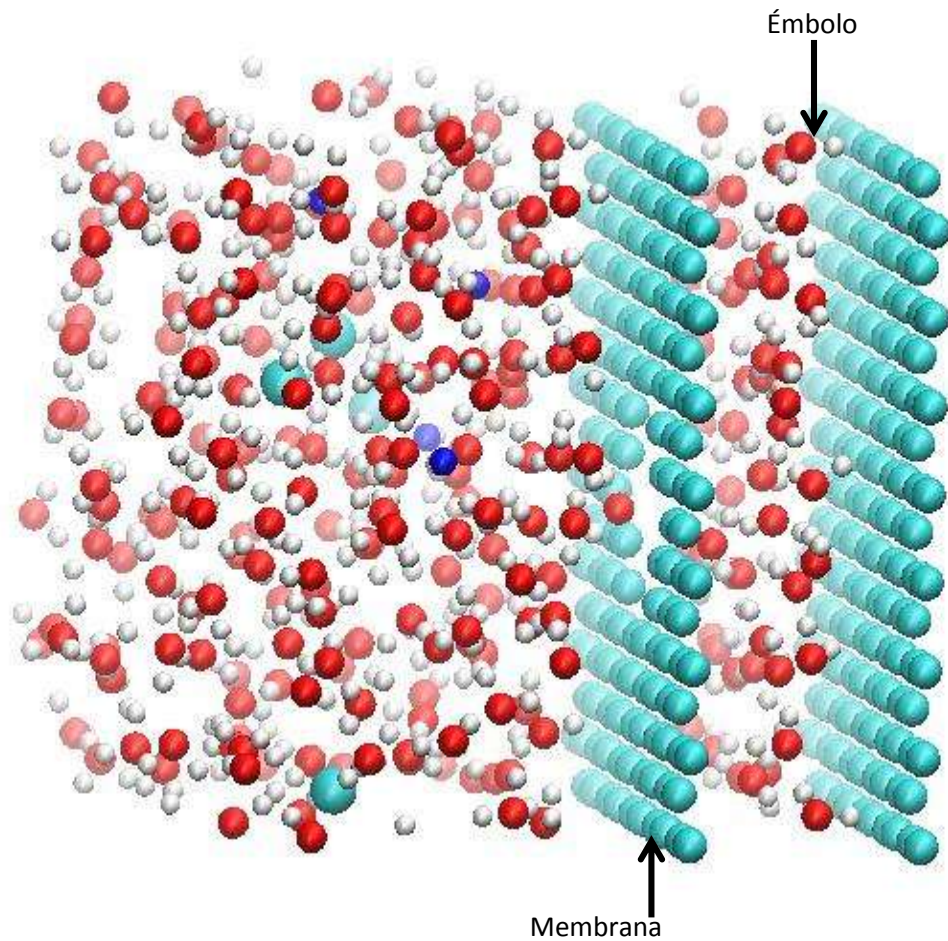


Figura 6.1: Esquema del sistema diseñado simulando las partes de una nano-jeringa, el cual consta de dos paredes de grafeno. A una pared se le retiran átomos de carbono para generar poros y es entonces utilizada como membrana, a través de esta las moléculas de agua migrarán del extremo con solución a la cámara que contiene agua libre de iones. La cámara es pre-llenada con agua pura, y en el otro extremo de la membrana se tiene solución salina. En esta figura, las esferas color cian representan los átomos de carbono en las paredes de grafeno, mientras que las esferas de color rojo blanco, azul oscuro y azul claro representan los átomos de oxígeno, hidrogeno, cloro y sodio.

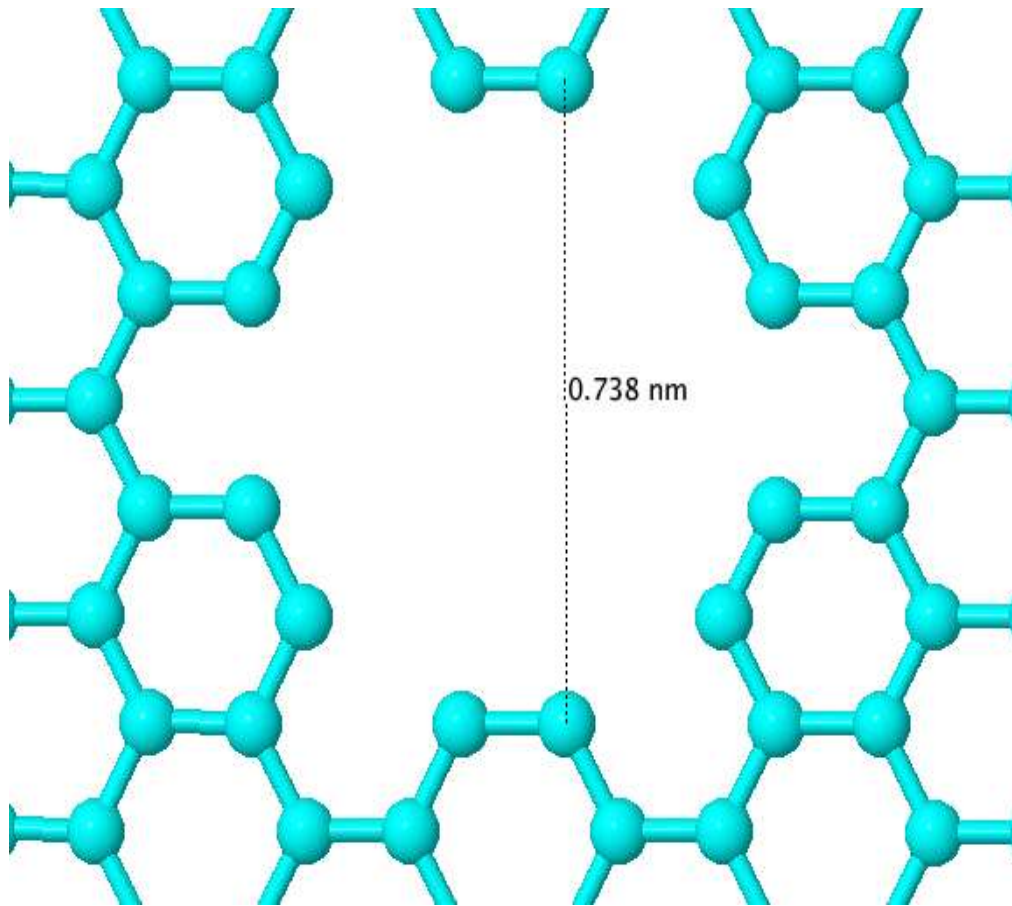


Figura 6. 2

Figura 6.2: Esquema del poro en la superficie de grafeno. No se muestran los átomos de hidrógeno para facilitar la vista del poro. La línea punteada muestra cómo se mide el diámetro del poro superficial en la membrana de grafeno. La distancia entre los átomos de carbono es de aproximadamente 0.738 nm, el cual representa un diámetro efectivo para el paso de moléculas de agua.

Otro factor relevante es la densidad de poro en la superficie del grafeno. Las simulaciones llevadas a cabo en el desarrollo del trabajo previo correspondieron a un sistema de poros que se repite de manera periódica sobre la superficie de grafeno, la cual sirve como membrana, por lo cual hay un número infinito de poros sobre la superficie, formando una densidad de 0.2381 poros/nm², o de un poro por cada 4.2 nm². Esta densidad de poros ha sido empleada en estudios previos de membranas de grafeno y nanotubos de carbono (Rivera J.L, 2010) El comportamiento del sistema se midió en función del número de moléculas de agua transferidas a la cámara en un lapso de tiempo, tomando como variable la velocidad a la que se mueve el émbolo. Se estudió la transferencia de moléculas de agua a velocidades de émbolo entre 1 y 20 cm/s. Dichas velocidades permiten crear el volumen correspondiente a una monocapa de agua entre 1.4 ns (20 cm/s) y 28 ns (1 cm/s). Conforme aumenta la velocidad de desplazamiento del embolo, disminuye el tiempo necesario para trasvasar las moléculas de agua, aunque no es posible trasvasar la totalidad de las moléculas debido a que las fuerzas capilares no logran atraer las moléculas restantes que se encuentran en la parte abierta de la membrana. Cuando el émbolo se desplaza a 10 cm/s sólo una fracción de las moléculas desalinizadas a velocidades más bajas se logra trasvasar, mientras que a una velocidad de 20 cm/s una parte mínima de las moléculas desalinizadas es trasvasado. La dificultad que se aprecia para trasvasar moléculas de agua a velocidades altas se debe a que las interacciones entre el sistema de moléculas de agua en la cámara tiene un menor tiempo para reorganizarse y mantener la cohesividad con la pared de grafeno que forma el émbolo (Figura 6.3). Adicionalmente se llevaron a cabo experimentos en los cuales la cantidad de moléculas se modificaba, trabajando con 244 moléculas de agua con 4 pares de iones de Na-Cl, 194 moléculas de agua con 3 pares de iones Na-Cl, 144 moléculas de agua con 2 pares de iones Na-Cl, y 94 moléculas de agua con 1 par de iones Na-Cl, encontrando que la desalinización falla para el sistema mas pequeño, y a velocidades moderadas y altas para el sistema con 144 moléculas de agua.

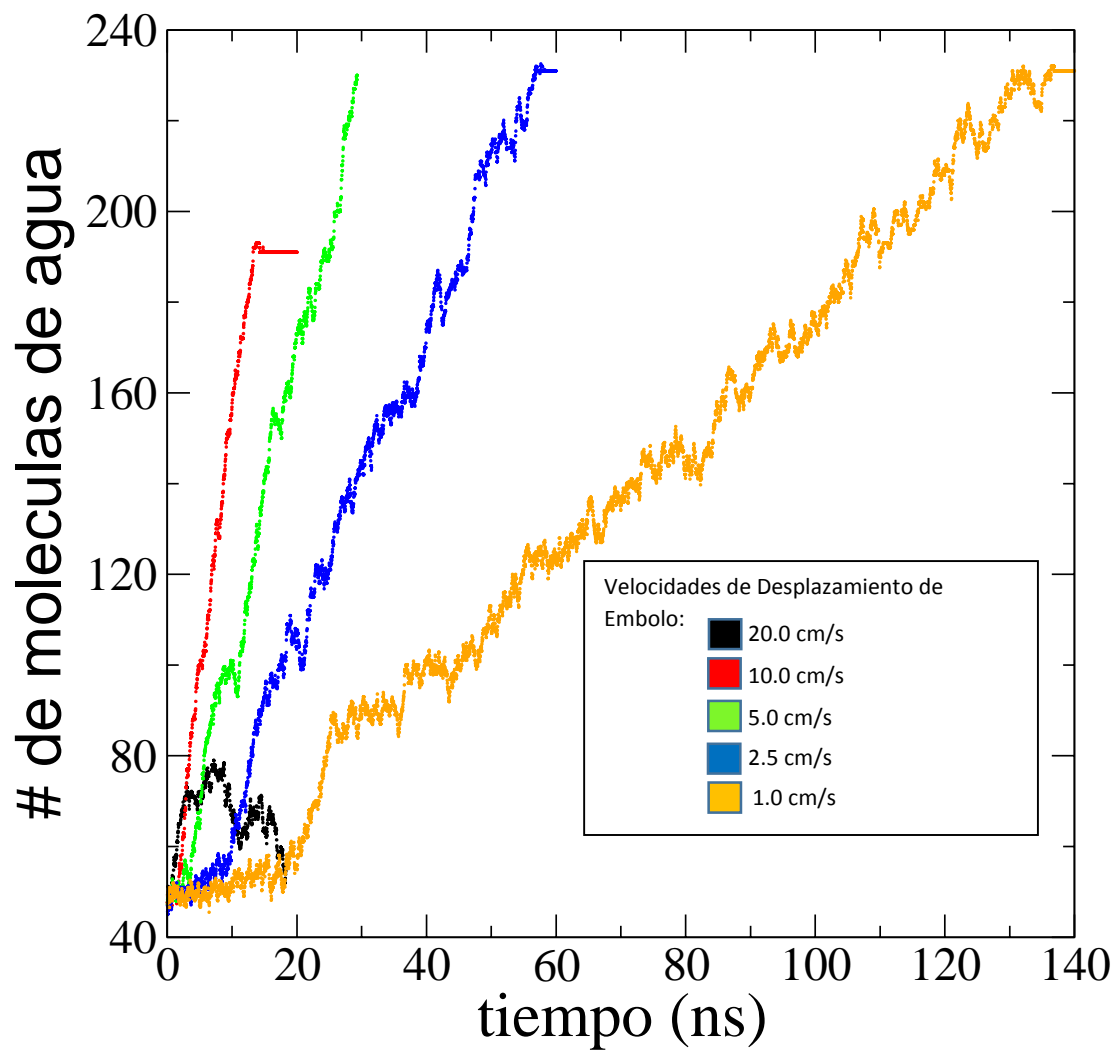


Figura 6.3: Perfiles de los flujos de moléculas de agua acumuladas en la cámara para un sistema de 244 moléculas a 27 °C. Se ilustran las diferentes velocidades a las que se desplazó el émbolo.

Sin embargo, a pesar de que el comportamiento observado en dicho trabajo y que se describe en la sección previa cumple con las expectativas de comportamiento que se tenían para este sistema, se observa que al disminuir el número de moléculas de agua en la solución salina iniciales presentes en él, las moléculas de agua desalinizada que logran trasvasarse decrece, por lo que la desalinización comienza a fallar, ya que no se transportan cantidades significativas. Esto se podría explicar partiendo del hecho de que al tener un volumen pequeño de moléculas contenidas dentro de la parte abierta del sistema se forma una monocapa sobre la superficie del grafeno, lo que produce una densidad muy alta en distancias cercanas al poro, dificultando su extracción al desplazar el émbolo. Las moléculas que se logran trasvasar inicialmente a la cámara son aquellas que se encuentran cerca del poro y que poseen una cohesión menor, produciendo una densidad más baja y permitiendo que el émbolo las atraiga hacia la sección de la cámara.

Para entender el comportamiento de la falla en la dinámica de la desalinización en sistemas salinos con 144 moléculas de agua, estudiamos qué tan fuerte es la interacción entre el agua y la estructura de grafeno, para lo cual llevamos a cabo una serie de simulaciones de dinámica molecular de un líquido en contacto con una pared de grafeno, y obtuvimos tanto los perfiles de densidad, los perfiles de las presiones normal, tangencial y su diferencia, así como el perfil de la tensión superficial en la dirección normal a la superficie de grafeno. Para tener un punto de referencia de la información contenida en estos perfiles, en un paso previo obtuvimos los perfiles de densidad, los perfiles de las presiones normal, tangencial y su diferencia, así como el perfil de la tensión superficial para una capa líquida de agua en equilibrio termodinámico con su vapor a 25°C, el cual fue simulado bajo condiciones periódicas a lo largo de todas las direcciones que forman la superficie de la capa de agua líquida, lo que construye un sistema que reproduce las propiedades termodinámicas de agua bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor en condiciones macroscópicas (Rivera, 2006).

En la figura 6.4 se muestra el sistema de agua líquida rodeada por dos regiones de vapor a 25 °C, después de 0.1 μ s de simulación de dinámica molecular conteniendo 1100 moléculas de agua, con un paso de 1 fs en un ensamble a condiciones controladas de número de moléculas, volumen y temperatura (NVT) periódicas usando el algoritmo de Verlet [8], junto con el termostato de Nose-Hoover (Shinoda, 2004) y el método de Particle – Mesh Ewald (Essman, 1995) fue usado para tomar en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance. El potencial ocupado para el agua corresponde al modelo de carga puntual simple y extendido, SPCE-F (Por sus siglas en ingles) (López-Lemus, 2008), el cual ocupa 3 sitios cargados eléctricamente, uno en cada átomo de la molécula de agua, mientras que en el átomo de oxígeno hay un sitio para el potencial de dispersión (Lennard – Jones), y en los átomos de hidrógeno no hay ninguna interacción de dispersión. Las cargas de los átomos de oxígeno e hidrógeno son -0.8476 y 0.4238 $|e^-|$, respectivamente, mientras que las constantes de Lennard – Jones para el átomo de oxígeno son 0.3166 nm (σ) y 0.6502 kJ/mol (ϵ). La molécula SPCE-F es completamente flexible y su potencial intramolecular usa las constantes 463826 kJ mol⁻¹ nm⁻² (k_b) y 0.1 nm (b_0) para la vibración de la distancia de enlace, mientras que usa 383 kJ mol⁻¹ rad⁻² (k_θ) y 109.4° (θ_0) para la vibración del ángulo de enlace.

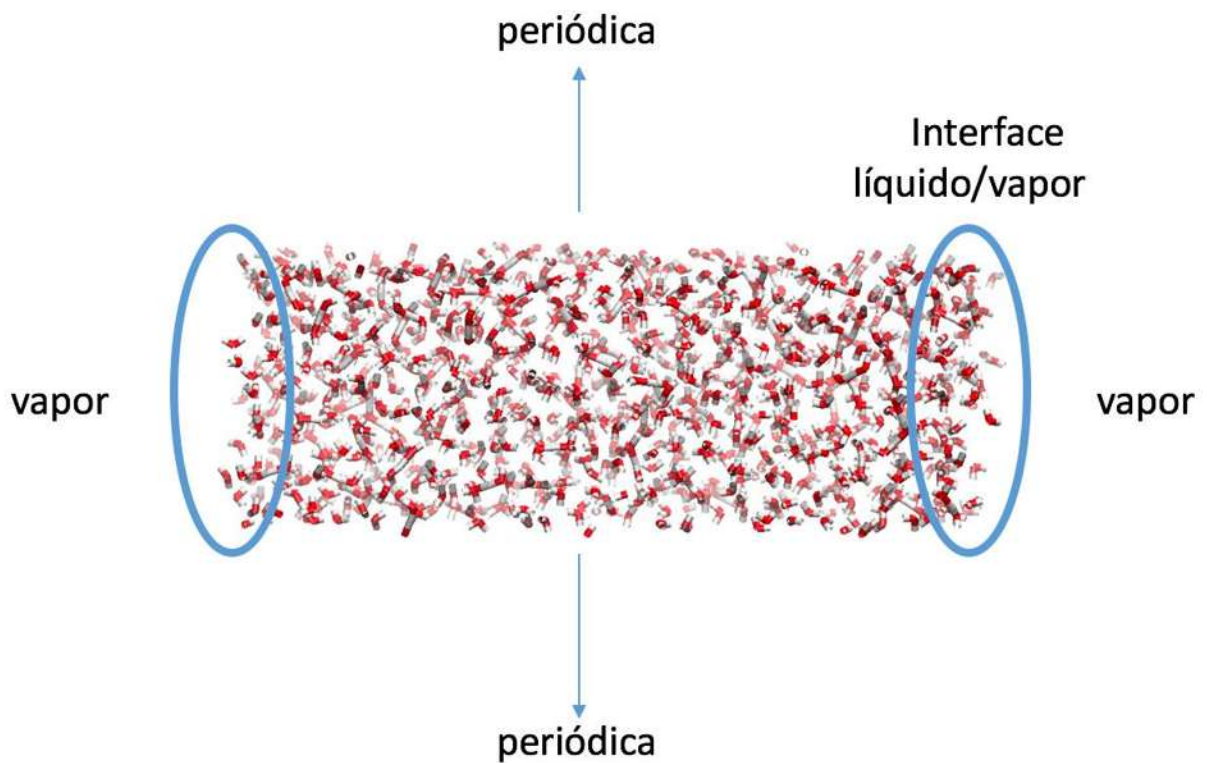


Figura 6.4. Esquema de la celda de simulación conteniendo 1100 moléculas de agua bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor a 25 °C. Las condiciones periódicas hacen que el sistema represente una capa líquida e infinita de agua rodeada por sus vapores en equilibrio.

Este potencial reproduce bien las densidades en coexistencia líquido – vapor, así como la tensión superficial del agua a 25 °C, con un momento dipolar en la fase líquida de 2.55 D (2.99 D, experimental) (Yuet, 2010)

En la figura 6.5 se muestra el perfil promedio de densidades de las 1100 moléculas de agua modeladas bajo el esquema SPCE-F sobre un periodo de 0.1 μs (100×10^6 pasos) medidos cada 10 fs, bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor bajo el ensamble NVT (número de moléculas, volumen y temperatura constantes). Previamente se realizó una simulación de equilibración por un periodo de 0.01 μs , el cual se considera suficiente para llevar el sistema a un equilibrio termodinámico, ya que el agua líquida tiene un periodo de relajación en la escala de unos cuantos ps (Rivera, 2006). Hay dos interfases en el perfil porque la capa de agua líquida se simuló inicialmente en contacto con dos áreas vacías. La capa de agua líquida se extiende por ~ 6 nm con una celda central con área interfasial de 4.72 nm^2 , y una longitud total de 11.5 nm. En el área central, donde el perfil se muestra horizontal, corresponde al área del líquido en coexistencia, y tiene una densidad promedio de 1.02 g cm^{-3} , con un error en la estimación de la densidad del líquido de $\sim 3\%$, en esta área el perfil muestra pequeñas variaciones de $\sim 0.005 \text{ g cm}^{-3}$, las cuales se asocian con la ligera estructuración de las moléculas de agua en fase líquida. Durante el periodo simulado las moléculas de agua SPCE-F no muestran la formación de una fase definida de vapor, y probablemente se necesiten periodos mucho más largos que los simulados aquí para ver la evaporación de moléculas de agua. Partiendo de la parte localizada más a la izquierda del perfil encontramos vacío, yendo hacia la derecha encontramos la primera interfase donde la densidad del agua crece hasta formar un pequeño pico, después de ese pico, se encuentra un segundo pico, y después el área que se considera el líquido en coexistencia en bulto. Esos picos en los perfiles de densidad, han sido observados previamente en sistemas similares y se asocian con la adsorción de moléculas de agua en la interfase, indicando una acumulación de moléculas de agua en la interfase debido a la formación de una zona propicia donde las fuerzas normales reducidas permiten el mejor acomodo de moléculas de agua. Las dos interfases son simétricas, indicando que en términos de la densidad el agua esta equilibrada en el sistema.

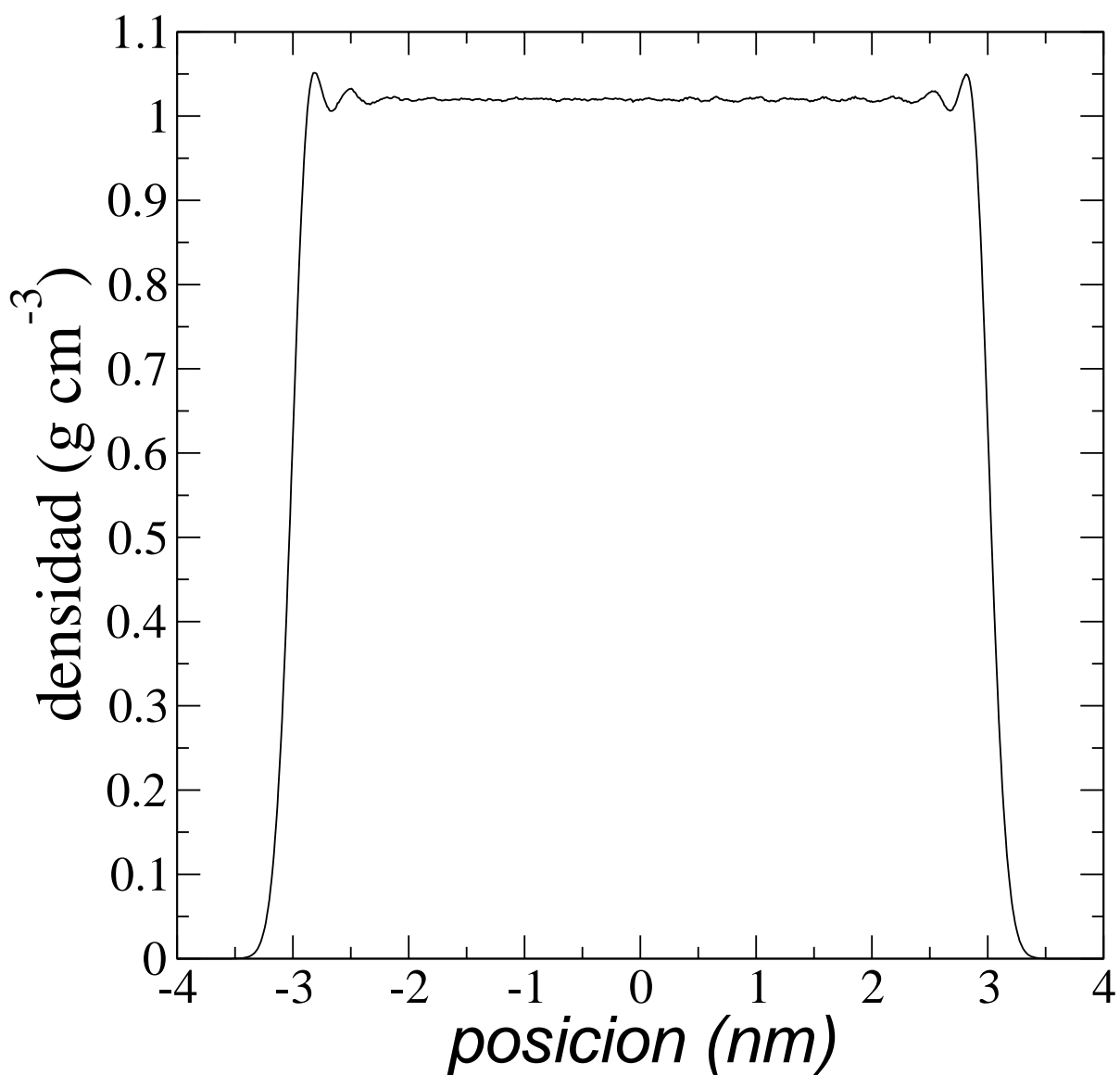


Figura 6.5. Perfil de densidades de la capa liquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F en condiciones periódicas a 25 °C. La línea continua simboliza una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto representa la densidad de una subcelda de simulación y su promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs.

Los perfiles de presión tangencial y normal nos muestran la estabilidad mecánica del sistema. En la figura 6.6 se muestran los perfiles promedio normal y tangencial para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F sobre un periodo de $0.1 \mu\text{s}$ (100×10^6 pasos) medidos cada 10 fs, bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor bajo el ensamble NVT a 25°C . En la región central asociada con el líquido en bulto, los perfiles normal y tangencial son iguales en promedio, lo que asegura que el sistema es mecánicamente estable, el valor negativo es representativo de un sistema donde no hay moléculas de agua en la fase vapor, por lo que no puede existir equilibrio mecánico con esa fase, ya que no existe. El perfil normal muestra valores positivos y negativos que en promedio dan un valor de cero en la interfase, mientras que el perfil tangencial muestra valores negativos que en figuras posteriores se mostrará son los principales contribuyentes a la tensión superficial del sistema. La diferencia entre las presiones normal y tangencial se muestra en la figura 6.7.

La diferencia entre la presión normal y tangencial es calculada para estimar luego el perfil de la tensión superficial. En la figura 6.8 se muestra el perfil promedio de la diferencia de presiones normal y tangencial para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F sobre un periodo de $0.1 \mu\text{s}$ (100×10^6 pasos) medido cada 10 fs, bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor bajo el ensamble NVT. En este perfil vemos que, en la región asociada con la fase líquido en bulto, la diferencia de presiones es en promedio cero, que es lo que intuitivamente esperaríamos para una fase líquida en bulto. En el límite de la fase líquida, aparece la interfase con un pico en la diferencia de presiones con valores negativos, seguido de un pico con valores positivos, que contribuyen a la tensión superficial, mientras que valores negativos se asocian con regiones que destruyen la tensión superficial, es decir son regiones que tienden a destruir la interfase líquido – vapor, y el hecho que estén presentes entre el líquido y el pico con valores positivos nos indica que la región que contribuye a la formación de la tensión superficial se mueve casi de forma independiente al líquido en bulto.

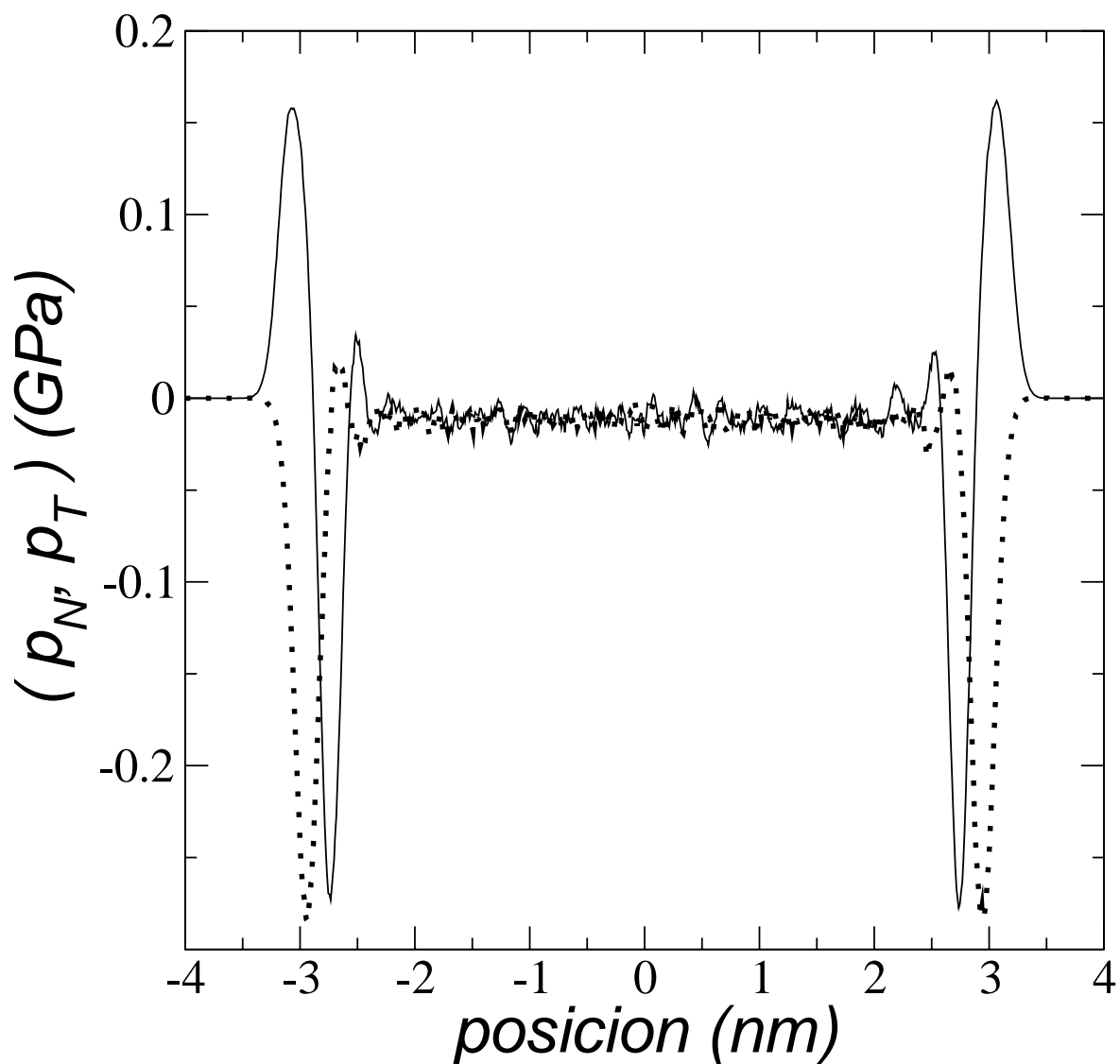


Figura 6.6. Perfil de presiones normal (continuo) y tangencial (punteado) de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F en condiciones periódicas a 25 °C. Las líneas representan una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto muestra la presión de una subcelda de simulación y su promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. El perfil de presiones tangencial representa el promedio de los dos ejes que forman el plano tangencial. La línea continua ilustra el perfil normal, mientras que el punteado el tangencial.

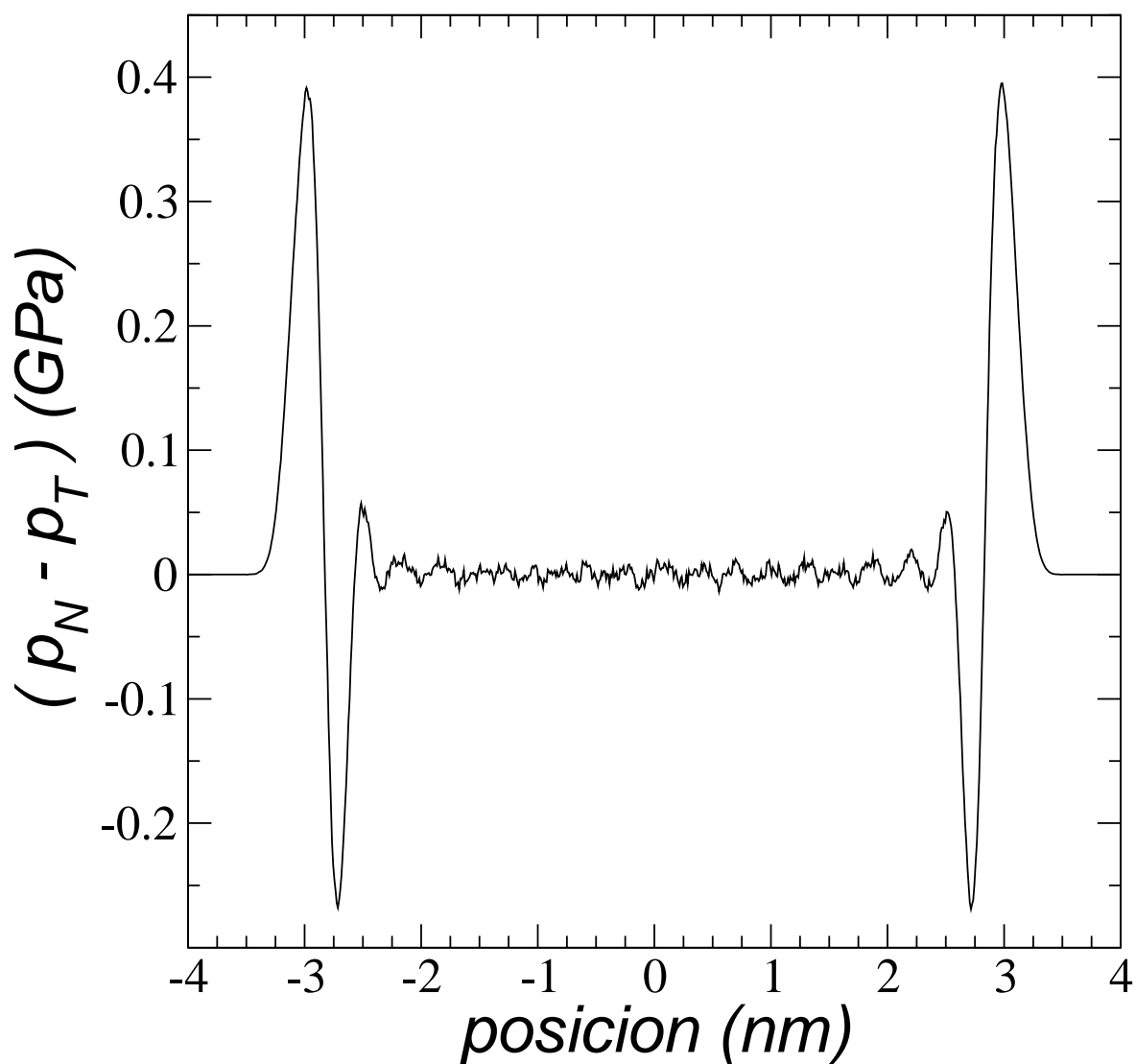


Figura 6.7. Perfil de la diferencia entre las presiones normal y tangencial de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F en condiciones periódicas a 25 °C. La línea representa una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto ilustra la diferencia de presiones de una subcelda de simulación y el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs.

La integración del perfil de la diferencia de presiones normal y tangencial a lo largo de la celda de simulación y sobre el normal a la superficie que forma el líquido da como resultado el perfil promedio de la tensión superficial. El perfil obtenido se muestra en la Figura 6.8 para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F sobre un periodo de 0.1 μ s (100×10^6 pasos) medido cada 10 fs, bajo condiciones de equilibrio termodinámico líquido – vapor bajo el ensamble NVT. El perfil fue calculado sobre todo la capa líquida, y ya que dicha capa está rodeada por los dos lados de vapor (vacío), entonces hay dos interfases, por lo que el valor final del perfil representa dos veces la tensión superficial del sistema. El valor promedio de estas dos interfases produce un valor de 68.5 mN/m, lo cual representa un error del 4.18% con el valor experimental (Vargaftik, 1983). Los picos en la interfase representan las contribuciones negativas de las zonas que destruyen la tensión superficial, localizadas entre el líquido en bulto y las zonas que contribuyen a la formación de tensión superficial.

En la figura 6.9 se muestra el sistema de agua líquida adsorbida sobre la superficie de grafeno a 25 °C, después de 0.1 μ s de simulación de dinámica molecular conteniendo 1100 moléculas de agua y 180 átomos de grafeno, con un paso de 1 fs en un ensamble NVT. Los átomos de grafeno fueron simulados como sitios rígidos sin carga, los cuales interactúan a través de fuerzas tipo van der Waals, por lo que se usó el potencial de Lennard-Jones para modelar su interacción con valores de las constantes de 0.34 nm (épsilon) y 0.233 kJ/mol. Este potencial ha sido utilizado para reproducir y predecir nuevas propiedades mecánicas de materiales de carbono nanoestructurados (Rivera, 2003; Rivera, 2005), así como aplicaciones en nanofluidos (Rivera, 2010; Rivera, 2002). El sistema refleja el comportamiento de una superficie de agua adsorbida sobre una capa de grafeno bajo condiciones periódicas en las direcciones que forman la superficie de grafeno, para producir una capa infinita de agua adsorbida sobre grafeno. El sistema se dejó equilibrar por 0.01 μ s por lo que se producen dos interfases una líquido – vapor, y una sólida – vapor. Inicialmente la capa de agua se colocó a una distancia de 1 nm de la superficie de grafeno, y espontáneamente la capa de agua líquida mojó y adsorbió la superficie de grafeno. Los átomos que forman la superficie de grafeno se modelaron con enlaces rígidos para eliminar efectos por fonones superficiales que pudieran afectar los resultados de las propiedades de interés.

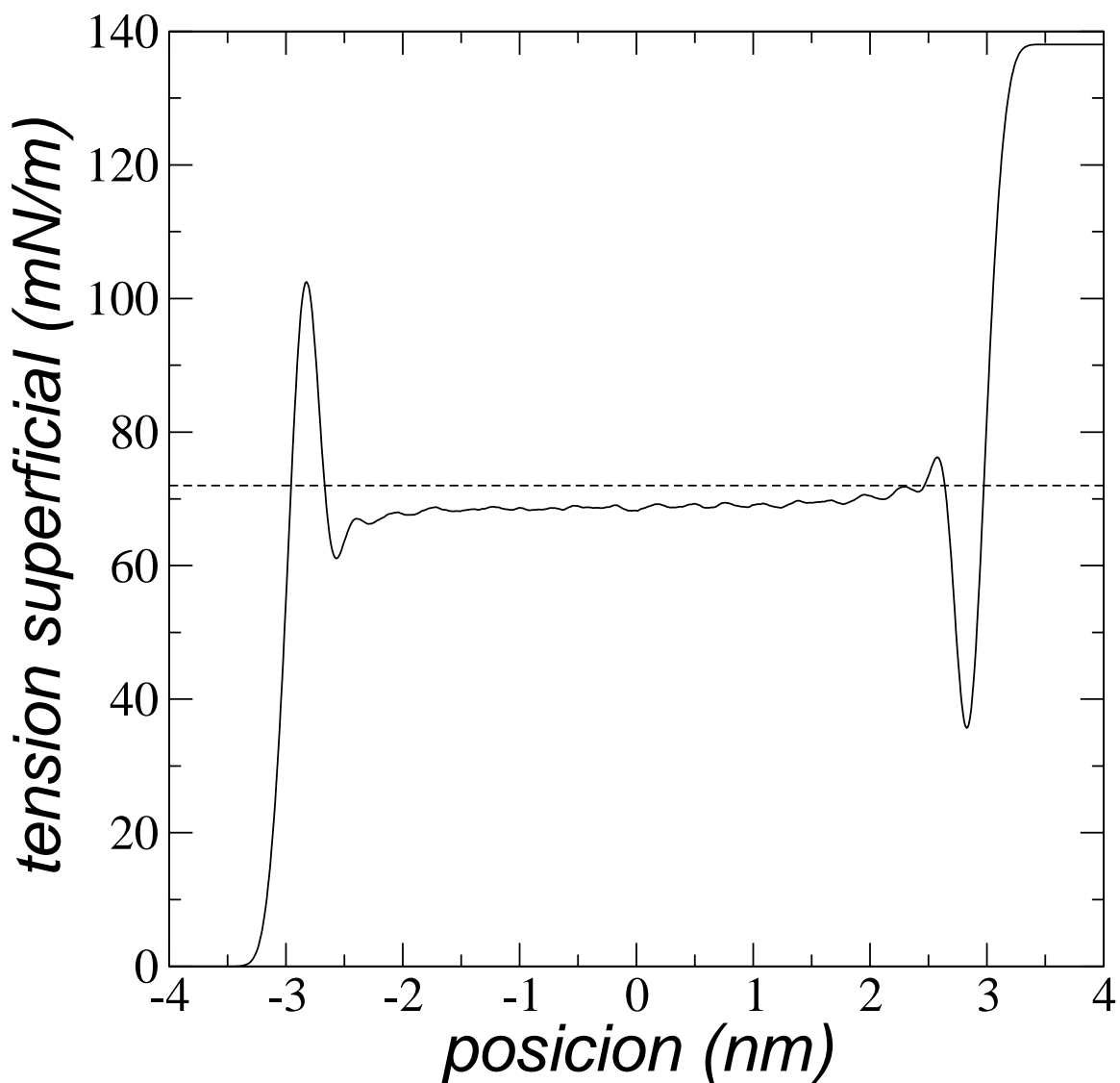


Figura 6.8. Perfil de la tensión superficial de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F en condiciones periódicas a 25 °C. La línea ilustra una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto muestra la diferencia de presiones de una subcelda de simulación y representa el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. La línea discontinua representa el valor experimental de la tensión superficial para agua líquida a 25 °C (Vargaftik, 1983).

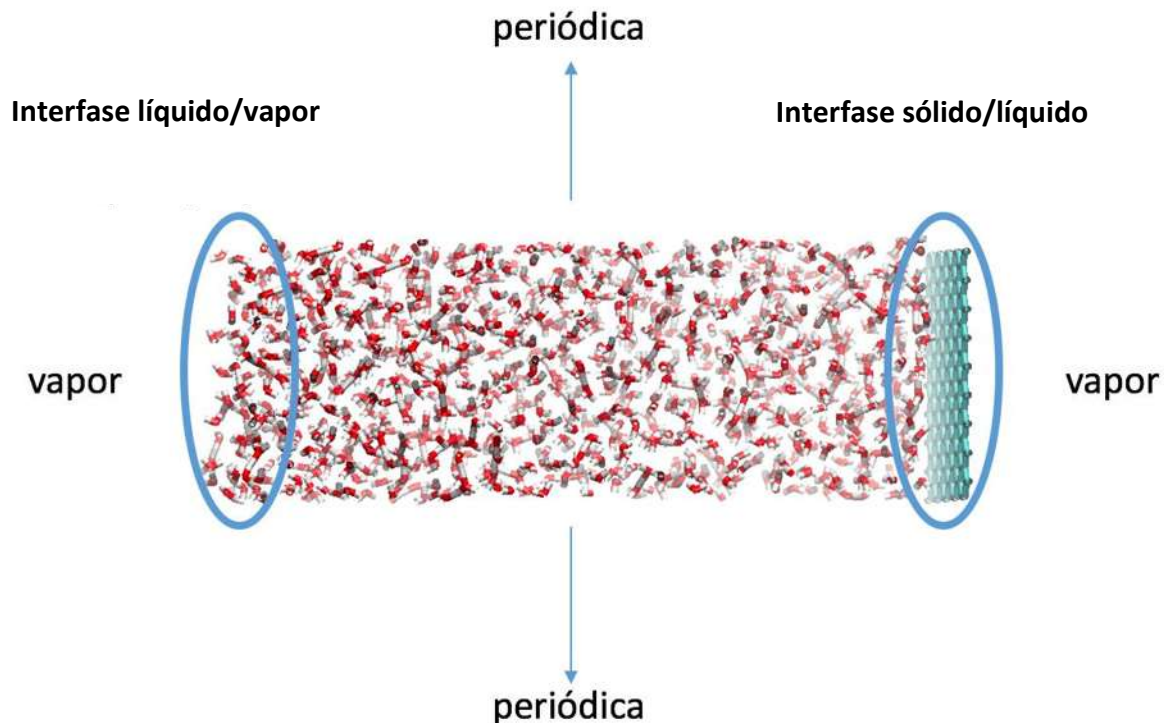


Figura 6.9. Esquema de la celda de simulación conteniendo 1100 moléculas SPCE-F de agua en contacto con una pared rígida de grafeno, bajo condiciones de equilibrio termodinámico vapor - líquido – sólido a 25 °C. Las condiciones periódicas hacen que el sistema actúe como una capa líquida e infinita de agua rodeada por vapor y adsorbida sobre la superficie de grafeno en equilibrio. Los átomos de carbono del grafeno son pintados en azul en su arreglo estándar hexagonal.

El perfil de densidades a lo largo del eje normal a la superficie de grafeno para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la nanoestructura se muestra en la figura

6.10 a 25 °C. En la sección más a la izquierda del perfil podemos observar el comportamiento típico de una interfase líquido – vapor donde la densidad crece monótonicamente hasta alcanzar el pico asociado con la ligera adsorción de moléculas de agua en la interfase. Después del pico de adsorción se desarrolla una región con densidad constante, la cual es asociada a una capa líquida similar a la que existe en agua en bulto ya que la densidad que desarrolla es la misma que observamos en las simulaciones de equilibrio líquido – vapor de agua en la sección anterior. Esta región de agua líquida similar al agua líquida en bulto a 25 °C se desarrolla por alrededor de 4.5 nm con variación de hasta 0.003 g cm^{-3} . Después de la zona de agua líquida, aparecen 3 picos en el perfil de densidades que se pueden asociar con 3 monocapas adsorbidas sobre la superficie de grafeno. Estas monocapas presentan picos de adsorción con valores de 1.076, 1.301, y 2.647 g cm^{-3} , siendo el valor mayor el asociado con la primera monocapa sobre la superficie de grafeno, dichos valores tan altos en estas primeras monocapas han sido encontrados previamente en estudios de dinámica molecular y se asocian a conformaciones de la monocapa formando estructuras muy cohesivas alrededor de los átomos de grafeno [Rivera, 2010]. La primera monocapa se localiza a una posición donde los centros de los átomos de carbono y oxígeno son de 0.325 nm, un valor intermedio de los valores de sigma para las interacciones oxígeno – oxígeno y carbono – carbono, los cuales son de 0.316 y 0.34 nm, respectivamente. En la figura 6.11 se muestran los perfiles de presión normal y tangencial a lo largo del eje normal a la superficie de grafeno para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la nanoestructura a 25 °C. En la parte más a la izquierda de los perfiles se observan los picos típicos observados en la interfase líquido – vapor de agua pura, con valores máximos de los picos iguales a los observados en el agua pura, también observamos que en la región asociada con el agua líquida se observa que los perfiles tangencial y normal son iguales, mostrando presiones negativas, igual a lo que se observó en el agua pura. Cerca de la superficie de carbono, en la interfase sólido - vapor, los 3 picos en la densidad asociados a la formación de 3 monocapas, producen picos en la presión normal mucho más pronunciados con valores hasta 18 veces más altos que los observados en la interfase líquido – vapor, lo que da una idea del efecto creado por la superficie de grafeno sobre las moléculas de agua en la interfase.

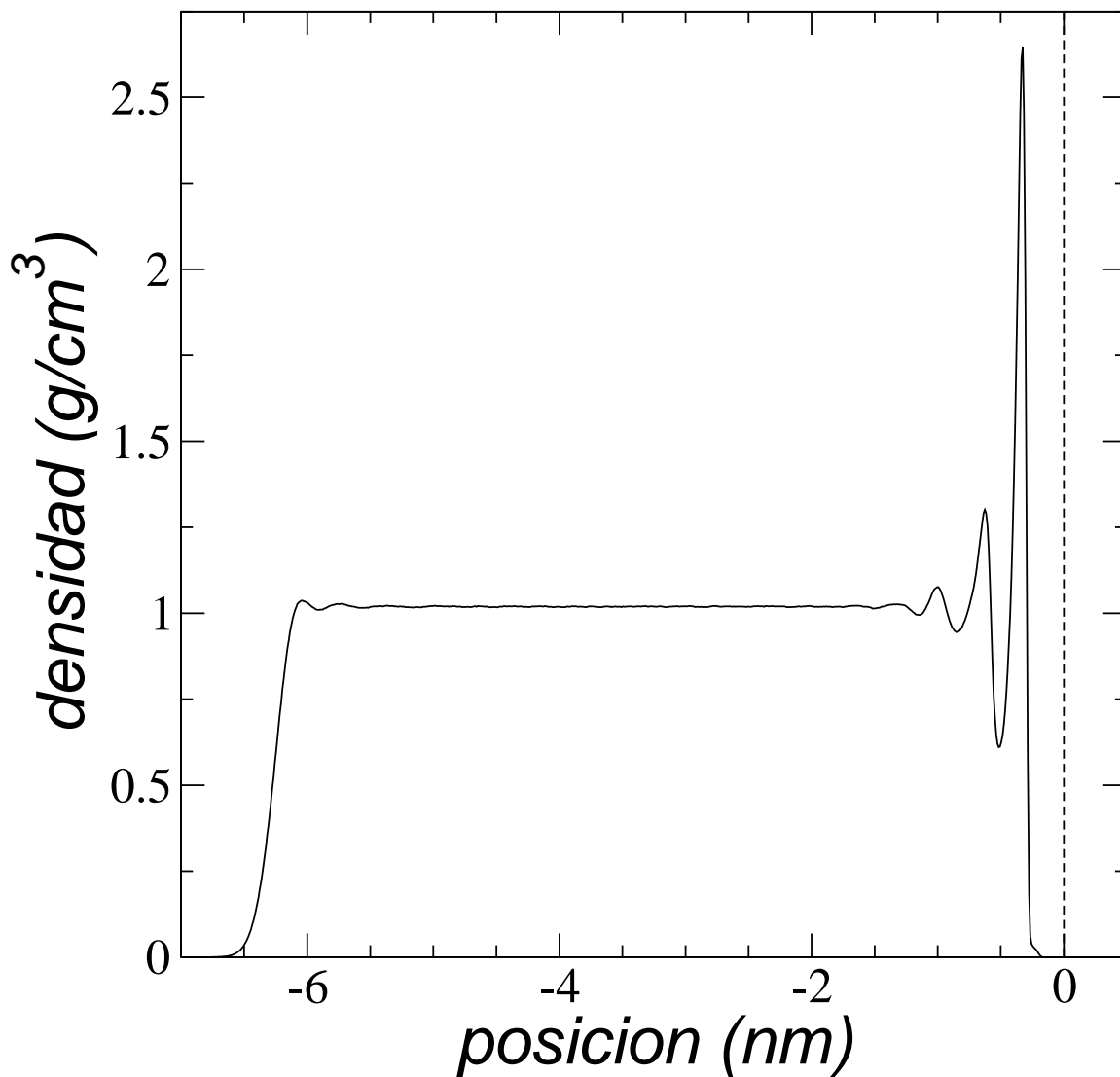


Figura 6.10. Perfil de densidades de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbida sobre la superficie de grafeno en condiciones periódicas a 25 °C. La línea continua representa una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto representa la densidad de una subcelda de simulación y representa el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. La línea punteada representa la posición del centro de los átomos de carbono.

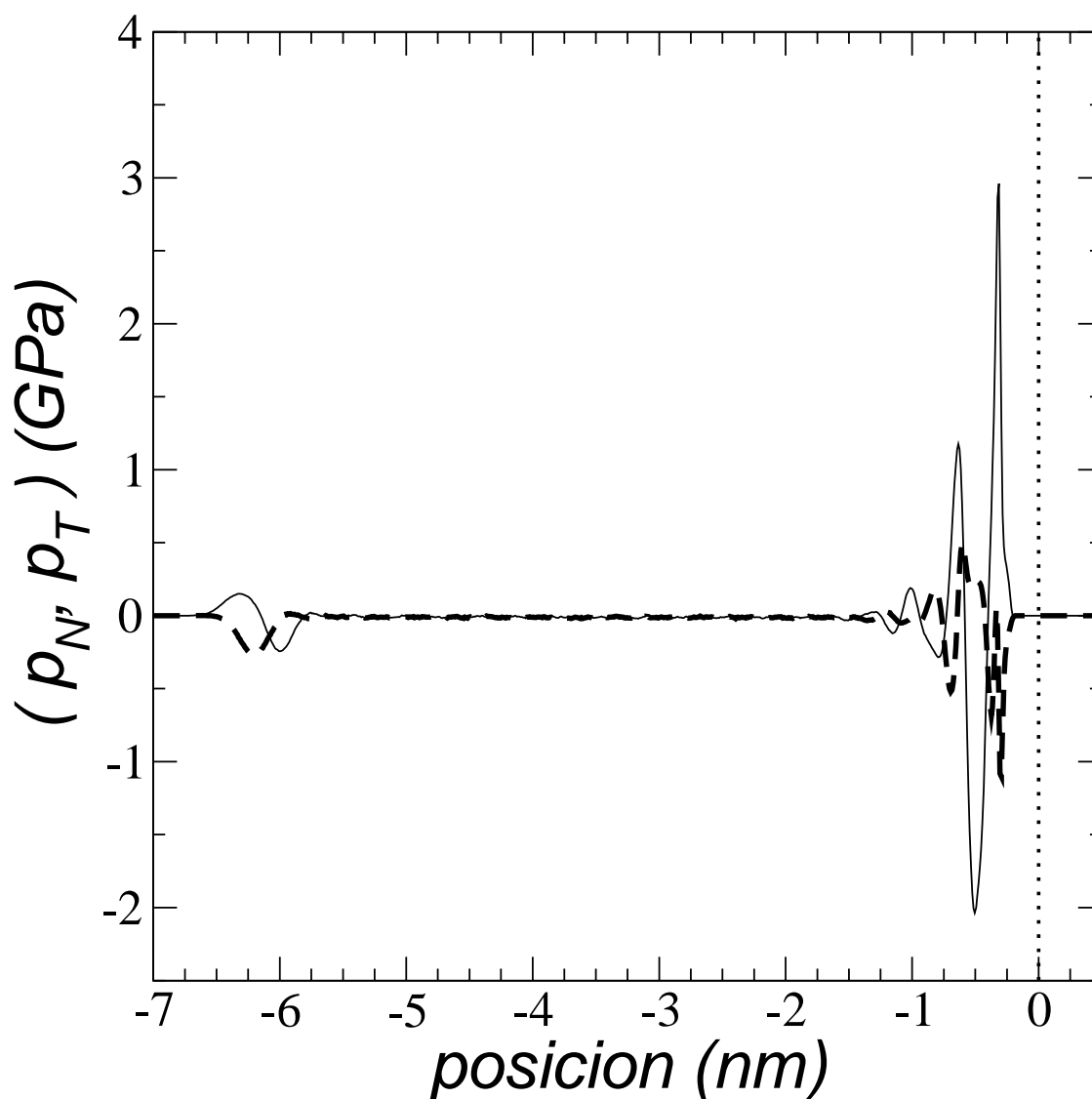


Figura 6.11. Perfil de presiones normal (continuo) y tangencial (punteado) de la capa liquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la superficie de grafeno en condiciones periódicas a 25 °C. Las líneas muestran una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto representa la presión de una subcelda de simulación y el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. El perfil de presiones tangencial representa el promedio de los dos ejes que forman el plano tangencial. La línea continua ilustra el perfil normal, mientras que el discontinuo el tangencial. La línea punteada muestra la posición del centro de los átomos de carbono

La figura 6.12 muestra el perfil promedio de la diferencia entre la presión normal y tangencial para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la superficie de grafeno a 25 °C. En la parte de la interfase líquido – vapor no se observa diferencia con el perfil similar calculado para el agua pura, pero cerca de la interfase sólido - vapor se observan picos hasta 9 veces más grandes que los que se presentan en la interfase líquido – vapor. También se manifiesta la presencia no sólo de 3 monocapas con propiedades distintivas como se observó en el perfil de densidades, sino 4 monocapas con propiedades distintivas en la diferencia del perfil de presiones, lo que nos da una idea del alcance del efecto de la superficie de grafeno sobre la estructuración de las primeras 4 monocapas de moléculas de agua.

Similarmente a lo observado en los otros perfiles, el perfil de la tensión superficial no muestra diferencia con el observado en el sistema con agua pura. En la figura 6.13 se muestra el perfil promedio de la tensión superficial para el sistema con 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la superficie de grafeno a 25 °C. En la parte de la interfase sólido – vapor, se manifiestan 4 picos asociados a los picos observados en el perfil de la diferencia de presiones. A diferencia de lo que ocurre en la interfase líquido – vapor, en la interfase sólido – vapor se presentan valores negativos en el perfil de tensión superficial, lo que podría indicar que cada una de las monocapas presenta propiedades como un fluido hidrofóbico [Rivera, 2010], a diferencia de lo que uno podría esperar en agua, aún adsorbida.

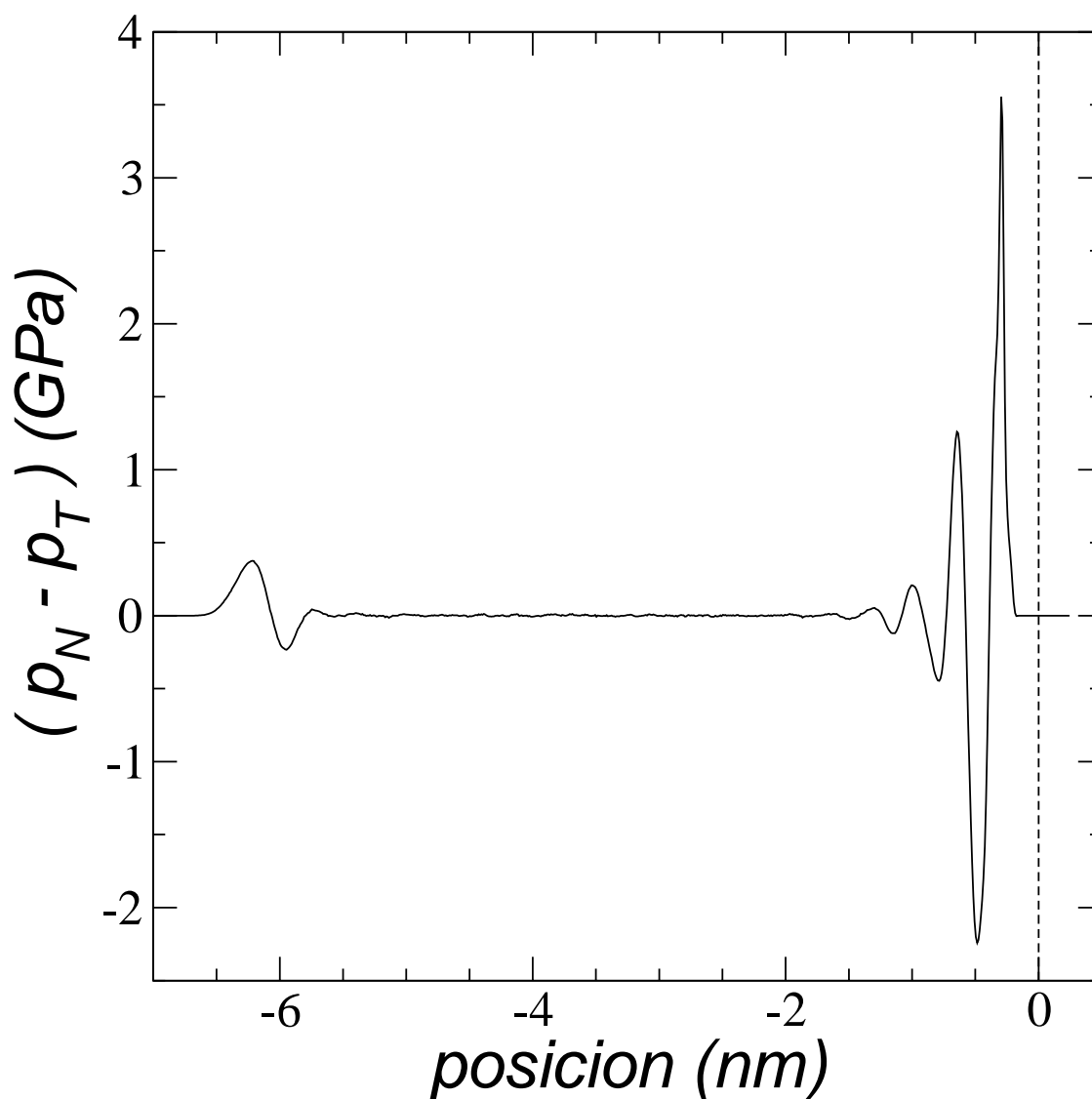


Figura 6.12. Perfil de la diferencia entre las presiones normal y tangencial de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la superficie de grafeno en condiciones periódicas a 25 °C. La línea ilustra una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto representa la diferencia de presiones de una subcelda de simulación y el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. La línea punteada muestra la posición del centro de los átomos de carbono.

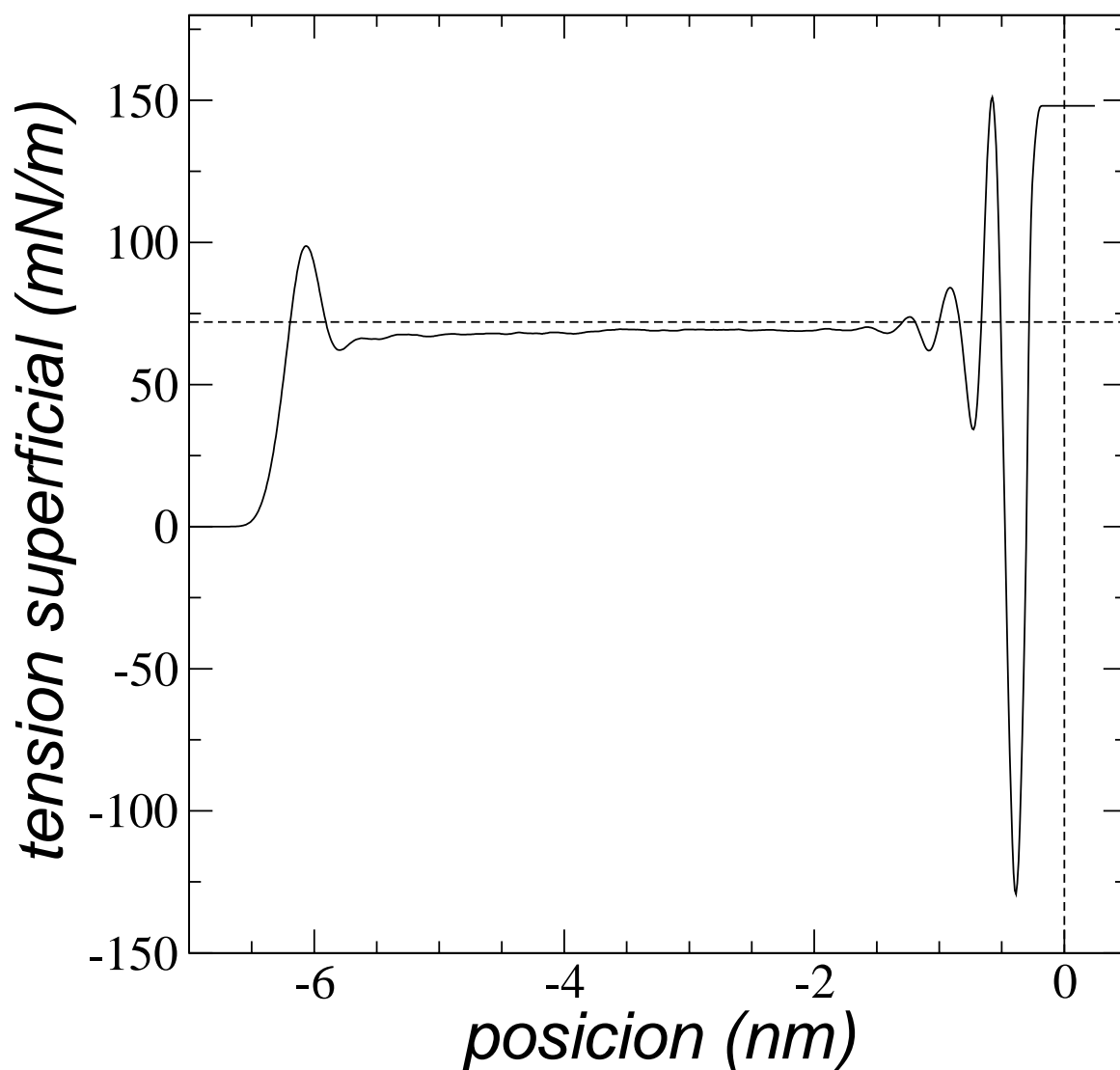


Figura 6.13. Perfil de la tensión superficial de la capa líquida de 1100 moléculas de agua SPCE-F adsorbidas sobre la superficie de grafeno en condiciones periódicas a 25 °C. La línea muestra una unión de puntos distribuidos cada 0.01 nm. Cada punto representa la diferencia de presiones de una subcelda de simulación y el promedio sobre un periodo de 0.1 μ s, medido cada 10 fs. La línea discontinua y horizontal representan el valor experimental de la tensión superficial para agua líquida a 25 °C (Vargaftik, 1983). La línea punteada y vertical corresponde a la posición del centro de los átomos de carbono.

7. CONCLUSIONES

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular para estudiar el comportamiento de las moléculas de agua adsorbidas sobre superficies de grafeno. Se estudió un modelo flexible de moléculas de agua en contacto con una superficie rígida de grafeno para eliminar los efectos de fonones superficiales en el grafeno. Las simulaciones se llevaron a cabo a temperatura de 25 °C, con periodos para alcanzar el equilibrio y de estimación de datos de 0.01 y 0.1 μ s, lo que se considera suficiente para obtener una buena estadística de las propiedades calculadas.

Al comparar el comportamiento del agua adsorbida sobre grafeno con el comportamiento del agua en la interfase líquido – vapor en equilibrio termodinámico, se encontró que la superficie de grafeno induce la estructuración de moléculas de agua, formando 4 monocapas acomodadas sobre la superficie de grafeno, las cuales se distinguen porque sus densidades son más altas que las densidades del agua líquida en bulto, siendo la primera monocapa la de mayor densidad y la cuarta con una densidad ligeramente superior al agua en bulto a 25 °C.

Las monocapas además de ser más densas son más cohesivas, ya que se encontraron valores de tensión superficial más altos que los del agua en bulto, pero además se observa que las monocapas se comportan más como si fueran sistemas hidrofóbicos, que es lo que se esperaría en compuestos no polares como los hidrocarburos, debido a que entre monocapa y monocapa la tensión superficial toma valores negativos.

En conclusión, las fallas observadas en el proceso de desalinización de agua cuando se procesan capas de soluciones salinas con unas cuantas monocapas se deben a que el agua en contacto con la superficie está más organizada y es más cohesiva, y es más fácil extraer moléculas de agua de la solución salina que se encuentran alejadas de la superficie o sobre el vacío que se encuentra en el agujero de la membrana.

8. RECOMENDACIONES PARA UN TRABAJO FUTURO

En trabajo futuro se deberá estudiar cómo hacer que las monocapas en contacto directo con la membrana formada por nanoestructuras de carbono sean menos cohesivas, lo que se podría lograr al añadir grupos funcionales a la superficie. Otro aspecto que se piensa estudiar es el efecto de escalamiento, que es una parte crucial en cualquier dispositivo nano-mecánico, ya que conforme el tamaño del sistema crece y pasamos de sistemas nanoscópicos a sistemas mesoscópicos, los sistemas se hacen más cohesivos y algunos dispositivos nano-mecánicos fallan.

Este sistema puede aplicarse a otros problemas, por ejemplo, para separar mezclas de isómeros donde la ventaja de la separación mecánica facilitará el transporte de las moléculas que se acomodan mejor en las membranas.

BIBLIOGRAFÍA

- Cai, W., Li, J., & Yip, S. (2012). **Molecular Dynamics**. *Comprehensive Nuclear Materials, I*, 249-265.
- Cohen-Tanugi, D., & Grossman, J. (2012). **Water Desalination across Nanoporous Graphene**. *Nano Letters*. Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- Elimelech, M., & Philip, W. (s.f.). **The future of sea water desalination: energy, technology and the environment**. *Science*(333), 712-717.
- Essman, U., Perera, L., Berkowitz, M., Darden, T., Lee, H., & Pedersen, L. (1995). **A smooth particle mesh Ewald method**. *The Journal of Chemical Physics*(103).
- Goh, P., & Ismail, A. (2013). Carbon nanotubes for desalination: Performance, evaluation and current hurdles. *Desalination*(308), 2-14.
- Hoffman, A. R. (December, 2013). *Thoughts of a Lapsed Physicist*. Recuperado en Marzo de 2017, de <http://www.lapsedphysicist.org/>
- INE (Instituto Nacional de Estadística). (Diciembre de 2013). *Instituto Nacional de Estadística* . Recuperado el 21 de Junio de 2017, de http://www.ine.es/daco/daco42/ambiente/aguaindu/uso_agua_indu0710.pdf
- International Desalination Association . (2013). **Yearbook 2012-13**.
- Kapteijn, F., Zomoza, B., Sebastián, V., Casado, C., Coronas, J., & Gascon, J. (2012). **Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers and Future Perspectives**. *Chem. Mater*, 2829-2844.
- Konatham, D., Yu, J., & Striolo, A. (2013). **Simulation Insights for Graphene-Based Water Desalination Membranes**. (29), 11884-11897. *Langmuir* (ACS).
- López-Lemus, J., Chapella, G., & J, A. (7 de Mayo de 2008). **Effect of flexibility on surface tension and coexisting densities of water**. *J Chem Phys*.
- Lozano-Aponte, J., & Scior, T. (2014). **¿Qué sabe Ud. Acerca de...Dinámica Molecular?** *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 86-88.
- Machado, B., & Serp, P. (2012). **Graphene-based materials for catalysis**. *Catal Sci Technol*.(2), 54-75.
- Mejía, F. V. (Agosto de 2015). **Desalinización de Agua Mediante Membranas de Grafeno**. (M. A. Cinco, & J. Rivera Rojas, Edits.) Michoacán, México.
- Meler, J. (2001). **Molecular Dynamics**. *Encyclopedia of life sciences*, 1-8.
- Mohamed, M. B. (s.f.). *UNESCO*. Recuperado en Marzo de 2017, de United Nations for Education, Scientific and Cultural Organization(UNESCO): <http://www.unesco.org/fileadmin/MULTIMEDIA/FIELD/Cairo/Desalination%20Final%20UNESCO%20report.pdf>
- National Geographic. (2013). **Amenazas para el agua dulce**. *National Geographic*, 3.

- Portas, J. T. (2007). **Dinámica Molecular 2D con un Potencial de Interacción tipo Lennard-Jones.** . *Estudios en Dinámica Química. Interacciones entre átomos de Capa Cerrada.*
- Ramírez, M., & Rodríguez Donatien, A. (2009). *Sistema para la Identificación de Aguas en Pozos Petroleros (SIAAP).* La Habana.
- Rivera Rojas, J. (Junio de 1999). **Simulación de mezclas de Nitrógeno e Hidrocarburos.** México, D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Rivera, J. (2010). **Rapid Transport of Water Via a Carbon Nanotube Syringe.** *The Journal of Chemical Physics.*
- Rivera, J. L., McCabe, C., & Cummings, P. (2002). **Layering behaviour and axial phase equilibria of pure water and water+ carbon dioxide inside single wall carbon nanotubes.** *Nano Letters*, 1427-1431.
- Rivera, J. L., McCabe, C., & Cummings, P. (2003). **Oscillatory Behavior of Double-Walled Nanotubes under Extension: A Simple Nanoscale Damped Spring.** *Nano Letters*(3), 1001-1005.
- Rivera, J. L., McCabe, C., & Cummings, P. (2005). **The Oscillatory damped behaviour of incommensurate double-walled carbon nanotubes.** *Nanotechnology*(16), 186-190.
- Rivera, J. L., W., F., Paricaud, P., & Cummings, P. (2006). **Polarizable contributions to the surface tension of liquid water.** *The Journal of Chemical Physics*(125).
- Shinoda, W., Shiga, M., & Masuhiro, M. (April, 2004). **Rapid Estimation of elastic constants by Molecular Dynamics Simulation under constant stress.**
- Striolo, A., & Ho, T. (2013). **Polarizability effects in molecular dynamics simulations of the graphene-water interface.** *The Journal of Chemical Physics.*(138).
- Talbot, D. (Diciembre de 2014). *La desalinización desesperada.* Recuperado en Junio de 2017, de MIT Technology Review: <https://www.technologyreview.es/s/4640/la-desalinizacion-desesperada>
- Toledo, A. (2001). **El agua en México y el mundo.** *Gaceta Ecológica.*
- Vargaftik, N. B., Volkov, B., & Voljak, L. (1983). **International Tables of The Surface Tension of Water.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data.*
- White, D., Rubin, T., Camky, P., & Johnston, H. (s.f.). **The Virial Coefficients of Helium from 20 to 300 K.** 1607-1613.
- Yuet, P. K., & Blankshtein, D. (2010). **Molecular Dynamics Simulation Study of Water Surfaces: Comparison of Flexible Water Models.** *J. Phys. Chem.*(114 (43)), 13786-13795.