



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

Estudio Molecular de la Polarización de la Concentración en la Nanofiltración de Agua de Mar

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

Nicolás Andrés Vásquez Donoso

Concepción, Chile
Mayo, 2015

Profesor Guía: Harvey Zambrano Rodriguez
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Profesor Co-Tutor: Rodrigo Bórquez Yañez
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

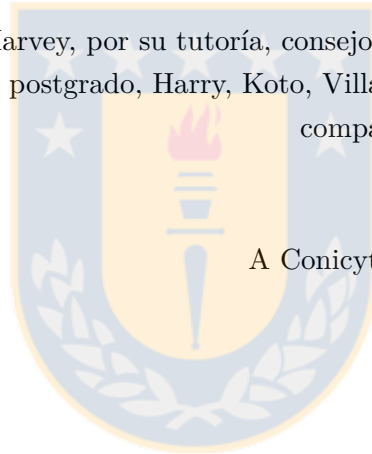
“Whatever you do in this life, it’s not legendary unless your friends are there to see it”



Barney Stinson

Agradecimientos

A Harvey, por su tutoría, consejo, dedicación, compromiso y amistad.
A mis compañeros y amigos de postgrado, Harry, Koto, Villa y especialmente Elton, con quienes compartí y disfruté esta etapa de mi vida.
A mi padres por su apoyo.
A Paulita por su amor y cariño.
A Conicyt por la tranquilidad para investigar.



Sumario

El estudio del transporte de fluidos en contacto con estructuras de dimensiones por debajo de los 100 nm, conocido como nanofluídica, ha despertado un gran interés en los últimos años motivado por una nueva generación de dispositivos tales como sistemas de “lab on a chip”, sensores ultra sensibles y manipuladores de ADN. Sin embargo, no solo sistemas ligados a la nanotecnología podrían tomar ventaja de un conocimiento fundamental de los fluidos bajo confinamiento nanoscópico: Un área clásica que se beneficiaría enormemente de los avances de la nanofluídica es la tecnología de filtración usando membranas semipermeables. Esta técnica de separación ha mostrado progresos importantes en la desalinización de agua, específicamente utilizando osmosis inversa y nanofiltración; sin embargo, la eficiencia de estos procesos se ve mermada por el ensuciamiento inorgánico y la polarización de la concentración.

En esta tesis se estudia el fenómeno de la polarización de la concentración a nivel molecular utilizando simulaciones atomísticas de Dinámica Molecular de No Equilibrio. Las simulaciones que fueron realizadas en “The Ohio Supercomputer Center” describen el flujo electrosmótico y el flujo Poiseuille de una solución electrolítica con concentraciones de iones similares a la del agua de mar a través de un nanocanal cerámico de sílice. Las especies en el sistema fueron modeladas utilizando potenciales previamente calibrados y las interacciones electrostáticas fueron computadas utilizando una técnica modificada de Smooth Particle Mesh Ewald (SPME). Las cargas eléctricas de la superficie fueron manipuladas para reproducir la densidad de carga eléctrica de la sílice correspondiente a la concentración de la solución salina.

Además, se estudian tres propuestas para la mitigación de la polarización de la concentración en superficies polarizables en contacto con agua de mar. En particular, se propone generar vorticidad induciendo cambios en las velocidades de flujo en zonas localizadas de la interfase sólido-líquido implementando (i) un electrodo de superficie contracargado, (ii) un parche de sílice amorfa hidrofobizada y (iii) grafeno multicapa.

Índice general

Sumario	III
1. Antecedentes Generales	1
1.1. Introducción	1
1.2. Fundamentos Teóricos	4
1.2.1. Nanofiltración	4
1.2.1.1. Presión Osmótica	5
1.2.1.2. Ensuciamiento	6
1.2.2. Polarización de la Concentración	7
1.2.3. Doble Capa Eléctrica	9
1.2.4. Mecanismos de Mitigación	12
1.2.5. Flujo Electro-Osmótico	13
1.2.6. Flujo Poiseuille	14
1.2.7. Interacciones Hidrofóbicas e Hidrofílicas	15
1.2.7.1. Hidrofóbicas	15
1.2.7.2. Hidrofílicas	16
1.2.8. Características de la Superficie	16
1.2.8.1. Sílice	16
1.2.8.2. Grafeno	18
1.2.9. Dinámica Molecular	19
1.2.9.1. Funciones de Potencial de Energía	20
1.2.9.2. Integración de las Ecuaciones de Movimiento	25
1.2.9.3. Condiciones Periódicas de Contorno	26
1.2.9.4. Termostatos	26

1.2.10. Dinámica Molecular de No Equilibrio	27
2. Hipótesis y Objetivos	29
2.1. Hipótesis	29
2.2. Objetivos	29
2.2.1. Objetivo General	29
2.2.2. Objetivos Específicos	29
3. Metodología	31
3.1. Determinación del sistema	32
3.1.1. Sistema de Referencia	33
3.1.2. Sistema con Electrodo	34
3.1.3. Sistema con Parche Hidrofóbico	35
3.1.4. Sistema con Parche de Grafeno	36
3.2. Preparación de la Sílice	37
3.3. Interacciones de la Solución Electrolítica	39
3.4. Interacciones entre el Fluido y la Superficie	40
3.4.1. Sílice	40
3.4.2. Grafeno	41
3.5. Activación de la Fuerza Externa	42
3.5.1. Flujo Electrosmótico	42
3.5.2. Flujo Poiseuille	43
3.6. Medición de los Perfiles	43
4. Resultados	44
4.1. Sistema de Referencia	45
4.1.1. Caracterización de la Sílice	45
4.1.2. Densidad del Agua	47
4.1.3. Flujo Electrosmótico	47
4.1.3.1. Distribución de Iones	48
4.1.3.2. Perfil de Velocidad	50
4.1.4. Flujo Poiseuille	50
4.1.4.1. Concentración de Iones	51
4.1.4.2. Perfil de Velocidad	52

4.2. Sistema con Electrodo	53
4.2.1. Flujo Electrosmótico	54
4.2.1.1. Distribución de Iones	54
4.2.1.2. Perfil de Velocidad	56
4.3. Sistema con Parche Hidrofóbico	58
4.3.1. Flujo Electrosmótico	59
4.3.1.1. Distribución de Iones	59
4.3.1.2. Perfil de Velocidad	61
4.3.2. Flujo Poiseuille	62
4.3.2.1. Concentración de Iones	62
4.3.2.2. Perfil de Velocidad	63
4.4. Sistema con Grafeno	65
4.4.1. Flujo Electrosmótico	65
4.4.1.1. Distribución de Iones	65
4.4.1.2. Perfil de Velocidad	68
4.4.2. Flujo Poiseuille	69
4.4.2.1. Concentración de Iones	69
4.4.2.2. Perfil de Velocidad	70
4.5. Discusión entre Casos	72
4.5.1. Flujo Electrosmótico	72
4.5.2. Flujo Poiseuille	74
5. Conclusiones	77
5.1. Conclusión General	77
5.2. Conclusiones Específicas	77
Referencias	78
A. Cálculos	89
A.1. Iones en el Sistema	89
A.2. Longitud de Debye	92
A.3. Aceleración equivalente a ΔP	93

B. Figuras	96
B.1. Respuesta del Flujo Electrosmótico	96
B.1.1. Sistemas de KCl	96
B.2. Respuesta del Flujo Poiseuille	98
C. Rutinas	99
C.1. Asignación de Carga de Superficie	100
C.2. Cálculo de Densidad	102
C.3. Cálculo de Velocidad	104



Listado de Figuras

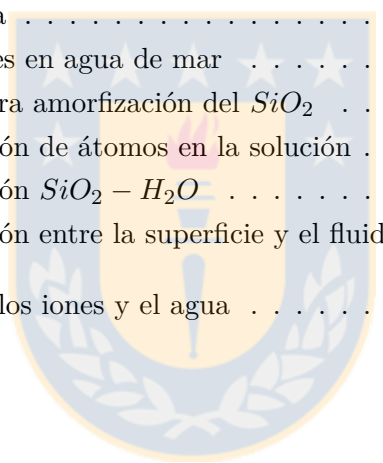
1.1. Capacidad mundial instalada [6]	3
1.2. Ósmosis, presión osmótica, ósmosis inversa [8]	6
1.3. Gradientes de concentración resultantes de la filtración por RO	7
1.4. Esquema descriptivo de la polarización de la concentración sobre una membrana	8
1.5. Esquema descriptivo de la clásica estructura de la EDL [30]	9
1.6. Representación esquemática de las cargas y los potenciales de una superficie cargada positivamente [31]	10
1.7. Variación del módulo de CP respecto a sus variables [8]	12
1.8. Flujo electro-osmótico [34]	14
1.9. Flujo Poiseuille [36]	15
1.10. Estructura del agua en una interfase [37]	16
1.11. Rehidroxilación [43]	17
1.12. Grupos silanoles [44]	18
1.13. Imagen de alta magnificación mostrando los bien definidos bordes zigzag-armchair y zigzag-zigzag que se forman [53]	19
1.14. Definición de “slip length” y “slip velocity” [54]	19
1.15. Suma de Ewald [58]	24
1.16. Condiciones periódicas de contorno [58]	26
3.1. Visualización y esquema del sistema de referencia	33
3.2. Carga de superficie de la sílice predicha como función de iones monovalentes a pH 8 [44]	34
3.3. Visualización del sistema con electrodo	34
3.4. Visualización del sistema con parche hidrofóbico	35
3.5. Visualización del sistema con grafeno	36

3.6. Configuración inicial del sistema de referencia	38
3.7. Ángulo de contacto de nano-gotas en superficies de sílice como función del parámetro de interacción de Buckingham, C_{ab} [93]	41
4.1. Visualización de la interfase sólido líquido	44
4.2. Representación del sistema de referencia	45
4.3. Variación de la energía total durante la amorfización	46
4.4. Perfil de densidad de la sílice	46
4.5. Perfil de densidad del agua	47
4.6. Distribución de iones en el sistema de referencia	48
4.7. Flujo electrosmótico del sistema de referencia	50
4.8. Concentración de iones en el sistema de referencia a 50 [atm]	51
4.9. Flujo Poiseuille del sistema de referencia	52
4.10. Representación del sistema con electrodo	53
4.11. Distribución de iones en el sistema con electrodo	54
4.12. Concentración de iones por zonas en el sistema con electrodo	55
4.13. Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con electrodo	56
4.14. Flujo electrosmótico del sistema con electrodo	56
4.15. Flujo electrosmótico por zonas del sistema con electrodo	57
4.16. Representación del sistema con parche hidrofóbico	58
4.17. Distribución de Iones en el Sistema con Parche Hidrofóbico	59
4.18. Concentración de iones por zonas en el sistema con parche hidrofóbico	60
4.19. Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con parche hidrofóbico	60
4.20. Flujo electrosmótico del sistema con parche hidrofóbico	61
4.21. Flujo electrosmótico por zonas del sistema con parche hidrofóbico	62
4.22. Concentración de iones en el sistema con parche hidrofóbico a 50 [atm]	63
4.23. Concentración de iones por zonas en el sistema con parche hidrofóbico a 50 [atm]	63
4.24. Flujo Poiseuille del sistema con parche hidrofóbico	64
4.25. Flujo Poiseuille por zonas del sistema con parche hidrofóbico	64
4.26. Representación del sistema con grafeno	65
4.27. Distribución de iones en el sistema con grafeno	66
4.28. Concentración de iones por zonas en el sistema con grafeno	67
4.29. Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con grafeno	67
4.30. Flujo electrosmótico del sistema con grafeno	68

4.31. Flujo electrosmótico por zonas del sistema con grafeno	68
4.32. Concentración de iones en el sistema con grafeno a 50 [atm]	69
4.33. Concentración de iones por zonas en el sistema con grafeno a 50 [atm]	70
4.34. Flujo Poiseuille del sistema con grafeno	71
4.35. Flujo Poiseuille por zonas del sistema con grafeno	71
4.36. Flujo electrosmótico general del sistema de referencia, con electrodo, con parche hidrofóbico y con grafeno	72
4.37. Flujo electrosmótico por zonas del sistema de referencia, con electrodo, con parche hidrofóbico y con grafeno	73
4.38. Flujo Poiseuille por zonas del sistema de referencia, con parche hidrofóbico y con grafeno	74
4.39. Flujo Poiseuille por zonas del sistema de referencia, con parche hidrofóbico y con grafeno	74
4.40. Densidad de agua de los tres sistemas	75
B.1. Sketch del sistema de KCl con electrodos	97
B.2. Perfiles de flujo electrosmótico utilizando campos eléctricos de 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 V/nm para un canal simple (A) y uno con electrodos (B)	97
B.3. Perfiles de flujo Poiseuille para presiones de 50, 100, 150, 200 [atm]	98

Listado de Tablas

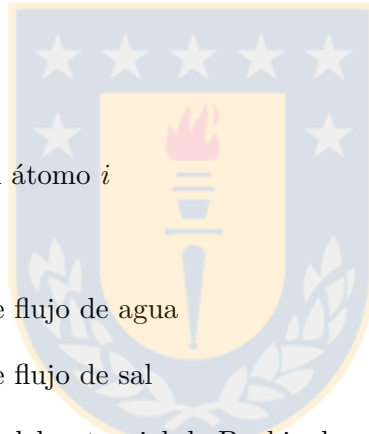
1.1. Características de las técnicas de separación por membranas [18]	4
3.1. Dimensiones del sistema	32
3.2. Concentraciones de iones en agua de mar	32
3.3. Parámetros y cargas para amorfización del SiO_2	39
3.4. Parámetros de interacción de átomos en la solución	40
3.5. Parámetros de interacción $SiO_2 - H_2O$	41
3.6. Parámetros de interacción entre la superficie y el fluido	42
4.1. Energía de unión entre los iones y el agua	49



Nomenclatura

Símbolos Romanos

Δp	Diferencia de presión
\vec{r}_i	Posición del átomo i
\vec{a}_i	Aceleración del átomo i
\vec{f}_i	Fuerza que actúa sobre el átomo i
\vec{v}_i	Velocidad del átomo i
A	Constante de densidad de flujo de agua
B	Constante de densidad de flujo de sal
b_{ab}	Parámetro de interacción del potencial de Buckingham
C_{ab}	Parámetro de interacción del potencial de Buckingham
c_{i0}	Concentración de la especie i en la superficie
c_{ib}	Concentración de la especie i en el seno del fluido
c_{il}	Concentración de la especie i en el permeado
D_i	Coefficiente de difusión de la especie i
e	Carga de un electrón
E_0	Factor de enriquecimiento
I	Fortaleza iónica



J_i	Densidad de flujo de sal
J_v	Densidad de flujo de agua
k_b	Constante de Boltzmann
m_i	Masa del átomo i
n_i	Densidad de iones i
n_i^∞	Densidad de iones i en el seno del fluido
q_a	Carga de la partícula a
r_{ij}	Distancia entre dos centros de átomos
T	Temperatura absoluta
z_i	Carga del ión i
CP	Polarización de la concentración
EDL	Doble capa eléctrica
NF	Nanofiltración
RO	Ósmosis inversa



Símbolos Griegos

α_{ab}	Parámetro de interacción del potencial de Buckingham
$\Delta\pi$	Presión osmótica
σ	Densidad de carga de la superficie
ζ	Potencial zeta
δ	Espesor de capa laminar
ϵ	Constante dieléctrica del solvente
ϵ_0	Permitividad dieléctrica en el vacío

λ_D Longitud de Debye

μ Potencial de energía

σ_{ab} Longitud de escala correspondiente a la separación entre a y b

ε_{ab} Parámetro de fuerza de interacción del potencial de Lennard-Jones

φ Potencial de campo eléctrico

Símbolos Matemáticos

\mathcal{O} Orden de error



Capítulo 1

Antecedentes Generales

1.1. Introducción

El agua es un recurso natural abundante que cubre tres cuartas partes de la superficie terrestre, sin embargo el 97,5% de ésta corresponde a agua de mar [1, 2]. Del 2,5% restante, más de dos tercios se encuentra como hielo o nieve en lugares de difícil acceso por lo que menos del 1% del agua del planeta está disponible para el uso humano directo. Además, pese a que es un recurso renovable, esto no significa que sea ilimitado: la disponibilidad depende de la tasa de renovación dada tanto por la ubicación como por el clima [2].

Hoy, la situación es crítica. Según las Naciones Unidas [3], la escasez de agua afecta a todos los continentes; 1200 millones de personas, casi una quinta parte de la población mundial, vive en áreas de escasez física de agua mientras que, 500 millones se aproximan a esta situación. Otros 1600 millones se enfrentan a situaciones de escasez económica de agua, donde los países carecen de la infraestructura necesaria para transportar el agua desde ríos y acuíferos. Lo anterior se debe a que a lo largo del último siglo, el uso y consumo de agua creció a un ritmo dos veces superior a la tasa de crecimiento de la población y se proyecta para el 2025 que 1800 millones de personas vivirán en escasez absoluta de agua.

Dentro de este contexto, Chile es privilegiado en materia de recursos hídricos. Si se considera todo el territorio nacional, el agua procedente de las precipitaciones que escurre por los cauces y aguas subterráneas es de $53000 m^3$ por persona al año, valor 8 veces mayor al de la media mundial y 25 veces superior al mínimo requerido para proyectar un desarrollo sustentable [4, 5]. Sin embargo, al analizar el país por región, se observa que desde la región Metropolitana hacia el norte prevalecen condiciones áridas: la media de disponibilidad de agua está por debajo de los $800 m^3$ por persona

al año y existe una demanda muy exigente dado que las extracciones superan al caudal disponible [5].

Para enfrentar esta crisis, el tratamiento de aguas ha sido fundamental. La desalinización de agua se ha posicionado como una de las principales alternativas y la producción mundial de agua desalinizada ha ido aumentando cada año a través de diversas tecnologías, en la que los procesos térmicos y la utilización de membranas semipermeables son las dos más importantes. De acuerdo a la tendencia actual, se espera un aumento de la capacidad instalada, principalmente utilizando tecnologías de membranas, puesto que éstas superan ampliamente la tecnología térmica convencional (MED) y el flasheo de múltiples etapas (MSF) (ver figuras 1.1a y 1.1b).

De todas formas, pese a ser una alternativa que requiere un alto consumo de energía, la tecnología térmica, en países con abundantes recursos energéticos, continúa sobreviviendo e incluso ha crecido desde su punto más bajo en 2011. Evidentemente, no desaparecerá en el Medio Oriente, pero a largo plazo será sustituida por procesos de membranas y no será competitiva en ningún otro mercado a excepción de algunas instalaciones industriales [6].

Como fuente de alimentación, dada su abundancia, el agua de mar es la más utilizada sobre el agua salobre y el agua de residuos (ver figura 1.1c). Por ejemplo, en Chile, un país de cortas distancias a las costas, entre el 2012 y 2013, se contrataron ocho nuevas plantas de desalinización de agua de mar, entre ellas, una que producirá $216000 \text{ m}^3/\text{día}$ [6]; y además se prevé que la capacidad instalada de desalinización de agua de mar aumentará hasta $650000 \text{ m}^3/\text{día}$ para el 2016 [7].

Para desalinizar agua de cualquier tipo, la osmosis inversa (RO) y la nanofiltración (NF) son las dos técnicas de separación por membranas más utilizadas, siendo la primera de éstas la más empleada desalinizando agua de mar (SWRO).

En general, la principal diferencia que hay entre las técnicas de separación por membrana radica en el diámetro de poro. Entre otras categorías, se pueden diferenciar como membranas porosas (porous membranes) y no porosas (dense membranes). Es en la segunda categoría que se encuentran las membranas antes mencionadas [8]. A medida que el diámetro de poro es menor, la presión del fluido debe ser mayor a tal punto que las membranas de SWRO operan generalmente a presiones por encima de los 55 atm [9] lo que se traduce en un gasto energético importante. Debido a este factor, se están estudiando nuevas alternativas de filtración [10, 11], y dentro de ellas, la desalinización de agua de mar utilizando la nanofiltración en dos etapas muestra resultados prometedores [12, 13].

Las membranas utilizadas industrialmente para desalinización, cuya manufactura viene desarrollándose desde la década de los 50' [14], generalmente, son poliméricas, llamadas Thin Film Com-

posite (TFC) [15]. Pero en condiciones más extremas, se utilizan membranas cerámicas inorgánicas que son de alúmina, sílice, dióxido de titanio, zirconia o una mezcla de las anteriores [14].

Sin embargo, independiente del material o de la técnica de separación con membranas que se utilice, todos estos procesos presentan una disminución en su rendimiento debido al ensuciamiento (fouling), específicamente, originado en la precipitación de sales (scaling), consecuencia del fenómeno de la polarización de la concentración [16]. La polarización de la concentración se produce por la exclusión y consecuente desbalance de los iones que se acumulan en la cercanía de la pared de la membrana. Debido a lo anterior y a que las propiedades físicas y químicas del material influyen fuertemente en el transporte de las sales a través de los poros [17], estudiar el comportamiento en la interfase sólido-líquido es fundamental para visualizar estrategias de mitigación del ensuciamiento que se traduzcan en una mejora de los procesos de separación usando membranas semipermeables.

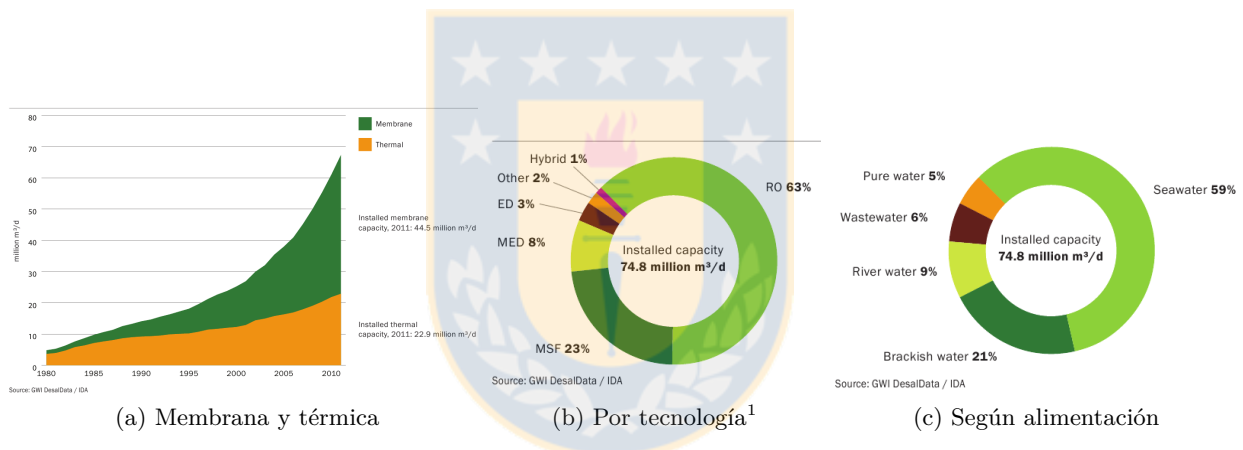


Figura 1.1: Capacidad mundial instalada [6]

¹Electrodialysis (ED), Multiple-Effect Distillation (MED), Multi-Stage Flash Distillation (MSF), Reverse Osmosis (RO)

1.2. Fundamentos Teóricos

1.2.1. Nanofiltración

Entre las distintas técnicas de desalinización, la nanofiltración (NF) es un proceso de separación que utiliza membranas semipermeables con tamaño de poro nanométrico (ver tabla 1.1). Mayormente, la nanofiltración se emplea en la desalinización de agua.

Específicamente, las plantas de desalinización de agua de mar utilizan configuraciones de flujo cruzado con membranas de módulo en espiral, por lo que el flujo es tangencial a la superficie de la membrana. El flujo filtrado se llama permeado y el flujo aguas abajo de la alimentación se llama concentrado que, como su nombre indica, contiene una mayor concentración debido a las sales rechazadas (ilustración en figura 1.3).

Inicialmente, las membranas de nanofiltración se desarrollaron como una alternativa a las membranas de ósmosis inversa (RO) para el tratamiento de aguas con baja concentración de sal al tener un tamaño de poro mayor y por ende operar con un menor consumo energético. La NF es un proceso impulsado por presión y el principio de separación que utiliza es el mismo que el de las membranas de RO. El modelo de transporte que lo describe es el de solución-difusión que plantea que la separación de los solutos se produce debido a las distintas solubilidades de los componentes en la membrana y a la diferencia de la velocidad de difusión de cada especie a través de ésta. Cabe recalcar que la difusión es el proceso en el que la materia se transporta debido a un gradiente de concentración [8].

Tabla 1.1: Características de las técnicas de separación por membranas [18]

Método	Tamaño de poro [nm]	MWCO ²	Presión de operación [bar]
Ósmosis Inversa	< 0,6	< 500 [Da]	30 – 70
Nanofiltración	0,6 – 5	500 – 2000 [Da]	10 – 40
Ultrafiltración	5 – 50	2 – 500 [kDa]	0,5 – 10
Microfiltración	50 – 5000	> 500 [kDa]	0,5 – 2

En el modelo de solución difusión, la densidad de flujo de agua se relaciona con la presión y el gradiente de concentración a través de la membrana por la ecuación (1.1):

²Molecular Weight Cut-Off se refiere al soluto de mínimo peso molecular cuya retención es mayor al 90 por ciento, medido en unidades de masa atómica [Da]

$$J_v = A(\Delta p - \Delta\pi) \quad (1.1)$$

Donde Δp es la diferencia de presión a través de la membrana, $\Delta\pi$ es la diferencia de presión osmótica a través de la membrana y A es una constante.

Además, la densidad de flujo de sal J_i está descrita como:

$$J_i = B(c_{ib} - c_{il}) \quad (1.2)$$

Donde B es una constante y c_{ib} y c_{il} corresponden a la concentración de sal en la alimentación y en el permeado respectivamente.

Como la ecuación (1.1) indica, para que el agua pase a través de la membrana, es necesario que la diferencia de presión sea superior a la presión osmótica. Como la presión osmótica en membranas de nanofiltración es menor a la de membranas de ósmosis inversa, entonces éstas operan a presiones más bajas; sin embargo, al ser los poros más grandes, el rechazo de los solutos es menor y es debido a esto que la nanofiltración se utiliza principalmente en el tratamiento de aguas superficiales, subterráneas y residuales donde las concentraciones de sal son menores a las de agua de mar [19].

Las membranas de nanofiltración ofrecen un muy buen rechazo a iones multivalentes [18], pero un pobre rechazo a iones monovalentes en comparación al 90 % que presentan las membranas de RO. Pese a lo anterior, proyectos recientes [12, 13] han producido agua para consumo humano a partir de agua de mar utilizando dos etapas de nanofiltración. La ventaja de estos proyectos es la baja presión de trabajo utilizada aunque debe asumirse un necesario incremento de etapas de filtración que puede llevar a un mayor problema de ensuciamiento que el observado en plantas de RO.

1.2.1.1. Presión Osmótica

Este concepto se ilustra con el siguiente ejemplo:

Inicialmente, se tiene un sistema dividido por una membrana semipermeable, a un lado hay agua (A) y al otro una solución salina (B). A través de esta membrana selectiva, pasa con mayor rapidez el agua que las sales. Como la concentración de sal es mayor en el lado B, el agua, proveniente de la división A, traspasa la membrana con el fin de disminuir la concentración del lado B. Para detener

el flujo de agua, es necesario aplicar una presión hidrostática en sentido opuesto. Esta presión es la denominada presión osmótica $\Delta\pi$ (ver figura 1.2).

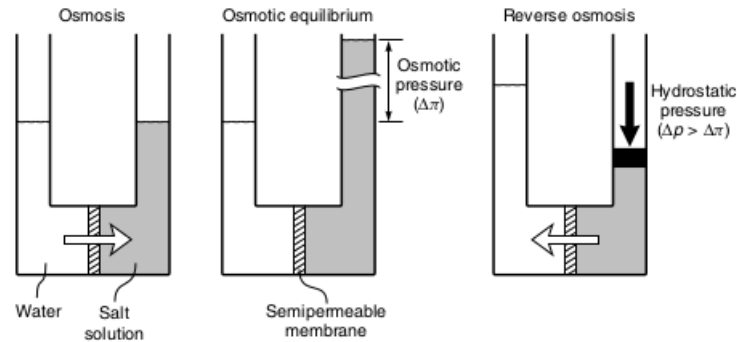


Figura 1.2: Ósmosis, presión osmótica, ósmosis inversa [8]

En el caso que se aplique una presión hidrostática opuesta superior a la presión osmótica, entonces el flujo de agua será en sentido contrario, es decir de B hacia A, y como la sal queda retenida en la membrana, aumentará la cantidad de agua pura. Este proceso se llama ósmosis inversa.

La presión osmótica aumenta con la concentración de sal y para el agua de mar bordea las 24 atm [8].

1.2.1.2. Ensuciamiento

El ensuciamiento es un fenómeno presente en todas las membranas de filtración. Existen distintos mecanismos de ensuciamiento como la adsorción de compuestos orgánicos, la formación de biofilms y la deposición de partículas coloidales [20]; pero uno de las mayores limitantes que presentan los procesos de desalinización con membranas es el ensuciamiento inorgánico. El ensuciamiento inorgánico, que corresponde a la acumulación de materiales en la superficie y/o en los poros de la membrana, reduce la densidad de flujo de permeado, aumenta la presión de operación, disminuye la calidad del producto y reduce el tiempo de vida de las membranas. Sin embargo, pese a que múltiples estudios aseguran conocer los factores que determinan el ensuciamiento de las membranas por sales inorgánicas (características de la membrana, geometría del módulo, características de la alimentación y condiciones de operación), existe una falta de claridad en la comprensión de los mecanismos de ensuciamiento [21].

La polarización de la concentración es uno de los mecanismos involucrados en este ensuciamiento al acumular las sales inorgánicas en la pared. En sistemas de RO y NF, las sales disueltas se concentran entre 4 a 10 veces excediendo los límites de solubilidad en la superficie. En membranas no porosas, como las antes citadas, el ensuciamiento inorgánico puede llegar a ser permanente y provocar un ensuciamiento irreversible en la pared y en los poros de la membrana aumentando la presión de trabajo y haciendo necesario el reemplazo de ésta [21, 22].

1.2.2. Polarización de la Concentración

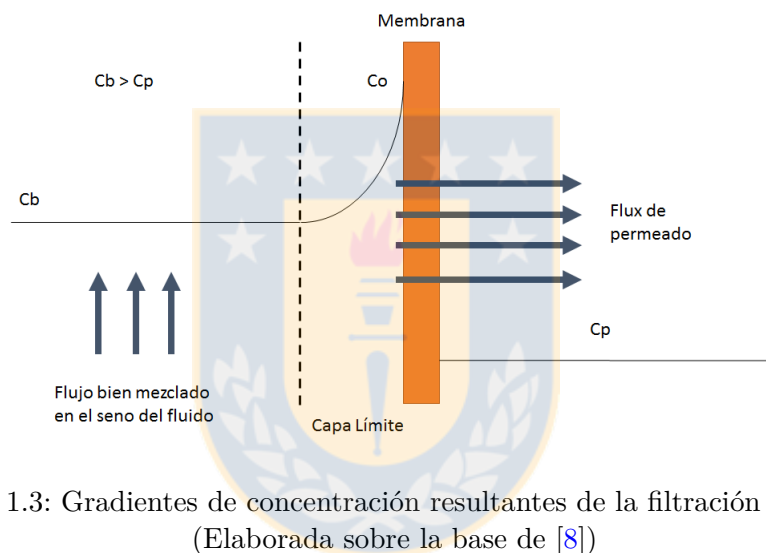


Figura 1.3: Gradientes de concentración resultantes de la filtración por RO
(Elaborada sobre la base de [8])

En los procesos de separación por membranas, el rechazo de los solutos (o sales) provoca una acumulación de estos mismos en la vecindad de la superficie de la membrana, formando gradientes locales de concentración. Además, al ser la concentración de sal superior en la vecindad de la superficie que en el seno del fluido, se produce una densidad de flujo en sentido opuesto. Este fenómeno, inherente a los procesos de filtración por membranas, es conocido como polarización de la concentración (CP) que afecta la selectividad y puede disminuir hasta en un 30 % el rendimiento del proceso [23].

La acumulación de los solutos se debe a que, como las membranas son selectivas, las velocidades de permeación para cada especie son distintas y están determinadas por las propiedades de las especies en la solución y sus interacciones con la doble capa eléctrica (ver sección 1.2.3) [24]. De hecho, al ser un fenómeno netamente interfacial, se puede afirmar que la polarización de la

concentración siempre se produce cuando un fluido escurre a través o sobre una superficie cubierta por una doble capa eléctrica [25].

Varios modelos se han desarrollado para describir la CP durante la filtración en membranas [21]. El más utilizado corresponde a la teoría de film.

Teoría de Film

En desalinización, usando módulos de flujo cruzado, en el seno del fluido, la concentración es constante debido a que el flujo turbulento mantiene bien mezclada la solución; sin embargo, en la cercanía de la pared se produce una capa límite donde el fluido escurre como flujo laminar [26] y las sales se acumulan progresivamente (ver figura 1.3).

Esta capa de mayor concentración adyacente a la superficie (ver figura 1.4) dificulta el flujo del agua y provoca un aumento local de la presión osmótica que se traduce en una disminución de la diferencia de presión efectiva. Además, si la concentración local aumenta sobre los límites de solubilidad, entonces pueden precipitar las sales adhiriéndose partículas a la superficie de la membrana. Este ensuciamiento es conocido como “scaling” o ensuciamiento inorgánico [24].

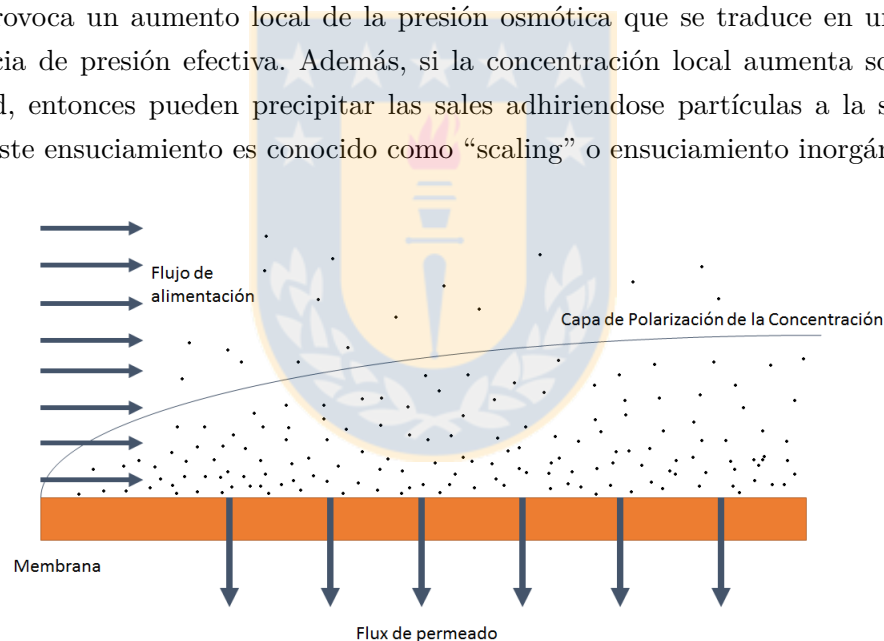


Figura 1.4: Esquema descriptivo de la polarización de la concentración sobre una membrana (Elaborada sobre la base de [22])

En la literatura actual, la mayoría de los estudios sobre la polarización de la concentración son teóricos o computacionales clásicos (Computational Fluid Dynamics, CFD) y, por ende, hay una falta de investigaciones experimentales para medir el espesor de la capa de CP [27]. Además, la técnica de CFD supone un medio continuo, por lo que no puede entregar datos que incluyan las

heterogeneidades de la superficies en contacto con el líquido ni da detalles estructurales de la doble capa eléctrica [28].

1.2.3. Doble Capa Eléctrica

Cuando una solución electrolítica entra en contacto con una superficie polarizable, la superficie se carga eléctricamente con una densidad de carga que depende de la química de la superficie, de la fortaleza iónica de la solución y de su pH. La carga desarrollada en la superficie induce una separación de cargas en la solución electrolítica, de tal manera que, cargas opuestas (contraiones) migran hacia las paredes confinantes tratando de balancear la carga de superficie. Esta zona del fluido con carga desbalanceada se conoce como doble capa eléctrica (EDL) y tiene gran importancia en muchos sistemas fluidicos [29]. Lejos de las paredes, el fluido permanece electroneutral.

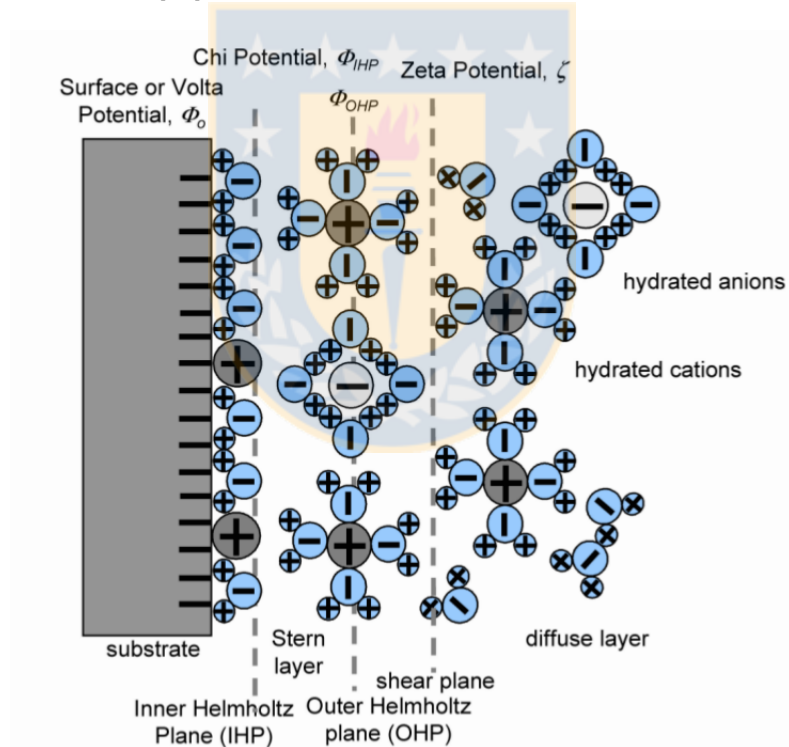


Figura 1.5: Esquema descriptivo de la clásica estructura de la EDL [30]

La teoría clásica de la EDL de Gouy-Chapman-Stern propone la formación de dos capas fluidicas. La primera es una capa inmóvil, llamada "Stern layer" que está formada por contraiones hidratados adsorbidos en la superficie. Dependiendo de la superficie y de la hidratación de los iones

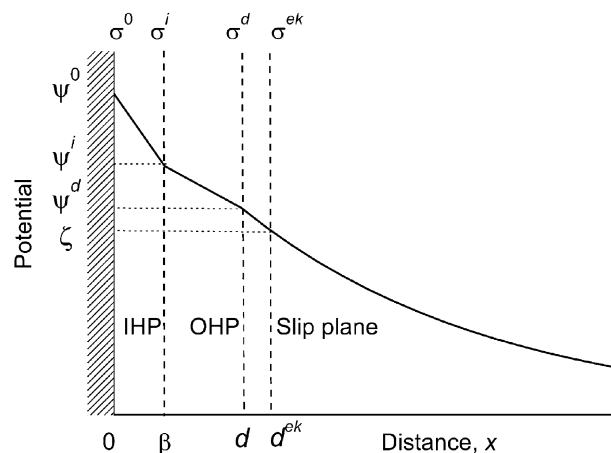


Figura 1.6: Representación esquemática de las cargas y los potenciales de una superficie cargada positivamente [31]

involucrados, el espesor de la capa Stern varía (1–2 diámetros iónicos); pero para el caso particular de soluciones acuosas de cloruro de sodio, éste ha sido estimado entre 5 y 6 Å [29].

La segunda capa, llamada capa difusa o difusiva, se ubica justo después de la Stern y contiene tanto co-iones hidratados (iones de la misma carga que la superficie) como contraiones hidratados; sin embargo, debido a fluctuaciones térmicas, los iones de la capa Stern no logran balancear la carga de la superficie, por lo que en la capa difusa hay mayormente contraiones hidratados. Las especies iónicas en esta capa, se mueven por transporte browniano pero están también bajo el efecto del potencial electrostático local [32]. En la capa difusa, la densidad de los iones a lo largo de ésta se ha descrito utilizando la distribución de Boltzmann.

$$n_i = n_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_b T}\right) \quad (1.3)$$

Donde n_i es la densidad de iones i , n_i^∞ es la densidad de iones i en el seno del fluido, z_i la carga del ión i , e la carga de un electrón, φ es el potencial de campo eléctrico, k_b la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Cuando se encuentran presente iones que, además de interactuar electrostáticamente, tienen una afinidad química con la superficie, es necesaria una descripción más acabada donde la capa Stern es dividida en las capas interna y externa de Helmholtz [31]. La primera subcapa se encuentra entre la superficie y el plano interno de Helmholtz (IHP) que corresponde a la región donde se encuentran

los contraiones adsorbidos, mientras que la segunda subcapa está ubicada entre el IHP y el plano externo de Helmholtz (OHP) que determina el inicio de la capa difusa (ver figura 1.5).

La descripción de la EDL es estructural, por lo que en modelos dinámicos, se agrega un plano de corte (shear plane o slip plane) que generalmente se ubica un poco después del OHP. Este plano de corte se refiere a un concepto hidrodinámico idealizado en el que se utiliza la condición de no “no-slip” o no-deslizamiento para ecuaciones continuas ($v_{slip} = 0$). Inicialmente, Lyklema [33] propuso que entre la superficie y este plano de corte, el agua circundante se encuentra estancada, atribuyendo una viscosidad infinita; pero actualmente existe un extenso debate gracias a que estudios recientes sugieren que es la rugosidad de la superficie la que dificulta el transporte por lo que sí habría escurrimiento a través de esta capa [29].

Como se puede observar en la figura (1.6), la carga inducida en la pared genera un voltaje normal a la superficie y la diferencia de potencial entre el seno del fluido y el plano de corte se conoce como potencial zeta ζ .

La longitud aproximada de la EDL puede ser aproximadamente predicha por la longitud de Debye (λ_D) que se define como la distancia desde la pared donde la energía potencial electrocinética se iguala a la energía térmica o también como el lugar donde el potencial eléctrico decae a cero. La longitud de Debye depende la densidad iónica y se puede calcular usando la siguiente expresión [34]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_b T}{e^2 \sum n_i z_i^2}} \quad (1.4)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío, ϵ la constante dieléctrica del solvente, k_b la constante de Boltzmann, T la temperatura, e la carga de un electrón, n_i es la densidad de iones i y z_i la carga del ión i .

La doble capa eléctrica no influye mayormente en sistemas macroscópicos, pero a medida que aumenta la razón de área a volumen confinado, una mayor porción del fluido se ve afectada por la EDL. Por ejemplo, en un nanocanal, una parte significativa del fluido presenta una proporción distinta de iones con respecto a la que se encuentra en el seno del fluido [25].

Existe un caso puntual, llamado “Overlapping” en el que dos EDL se superponen. Esto sucede cuando la concentración de iones y el espesor del canal son pequeños.

1.2.4. Mecanismos de Mitigación

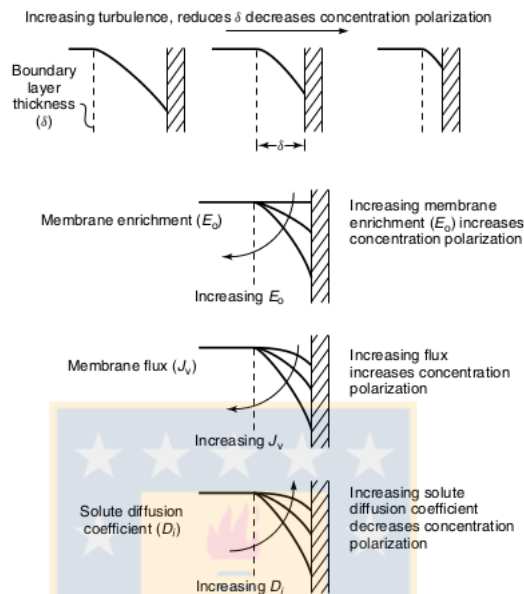


Figura 1.7: Variación del módulo de CP respecto a sus variables [8]

Para mitigar el ensuciamiento en la membrana, se han propuesto tres enfoques: (1) Modificación de la superficie de la membrana, (2) pretratamiento utilizando aditivos químicos, ultrafiltración y flotación de aire disuelto y (3) limpiezas periódicas de las membranas [20].

Dentro de estos enfoques, para distinguir específicamente los mecanismos orientados a la disminución de la polarización de la concentración, es útil observar el módulo de CP c_{i0}/c_{ib} [8] que se utiliza para cuantificar este fenómeno:

$$\frac{c_{i0}}{c_{ib}} = \frac{\exp(J_v \delta / D_i)}{1 + E_0 [\exp(J_v \delta / D_i) - 1]} \quad (1.5)$$

Donde c_{i0} corresponde a la concentración de la especie i en la pared, c_{ib} la concentración de la especie i en el seno del fluido, J_v la densidad de flujo de permeado, δ el espesor de la capa laminar, D_i el coeficiente de difusión de la especie i y E_0 un factor de enriquecimiento que corresponde a la razón entre la concentración de sal del permeado con la de la pared.

En la figura (1.7), se puede observar como cada una de las variables influye en la polarización

de la concentración.

Específicamente, los métodos para reducir la CP se pueden clasificar en tres categorías también: mecánicos, químicos y eléctricos [24].

Los métodos mecánicos buscan aumentar la turbulencia con el fin de disminuir δ , dónde el más común es la utilización de espaciadores (spacers) entre las membranas [8]. Los métodos químicos modifican la superficie de las membranas y los eléctricos utilizan campos eléctricos aplicados para influir en los electrolitos disueltos.

En este contexto, la posibilidad de controlar la estructura de la doble capa eléctrica puede proveer una herramienta poderosa para mitigar la CP, pero debido a la escala de tamaños involucrados, estudios atomísticos se hacen necesarios.

1.2.5. Flujo Electro-Osmótico

La electro-ósmosis es uno de los cuatro fenómenos electrocinéticos y corresponde al movimiento de soluciones electrolíticas con respecto a superficies estacionarias cargadas debido a un campo eléctrico aplicado [34].

Un flujo electro-osmótico se genera por la interacciones de los iones en la EDL con un campo eléctrico externo aplicado, paralelo al canal. Los aniones se desplazan en el mismo sentido que el campo eléctrico mientras que los cationes lo hacen en sentido contrario. Lo anterior es conocido como electro-fóresis. Los iones, al estar hidratados, arrastran a las moléculas de agua más cercanas en la dirección que se desplazan; sin embargo, son los contraiones en la solución, que se encuentran mayoritariamente presentes en la doble capa eléctrica, quienes dominan y determinan el sentido del escurrimiento del fluido [35].

El escurrimiento se origina en la vecindad de las paredes, a lo largo de la longitud de Debye, y arrastra por fricción viscosa continuamente al fluido electroneutral en el seno del fluido para lograr un perfil estacionario.

En microfluídica, al tener la doble capa eléctrica una longitud marginal con respecto al diámetro del canal, se puede utilizar la ecuación de Navier-Stokes para predecir el comportamiento del fluido donde el perfil de velocidad es plano, de flujo pistón, como se puede observar en la figura (1.8). Sin embargo, en nanofluídica [35], donde se estudia el transporte de fluidos en contacto con estructuras de dimensión por debajo de los 100 *nm*, al tener la EDL un tamaño significativo con respecto al canal, el comportamiento de los fluidos confinados debe ser estudiado utilizando simulaciones atomísticas. Esto se debe a que, en la derivación de la ecuación de Poisson-Boltzmann, se asume un tamaño infinitesimal de los iones por lo que sus interacciones con el agua y la superficie son solo

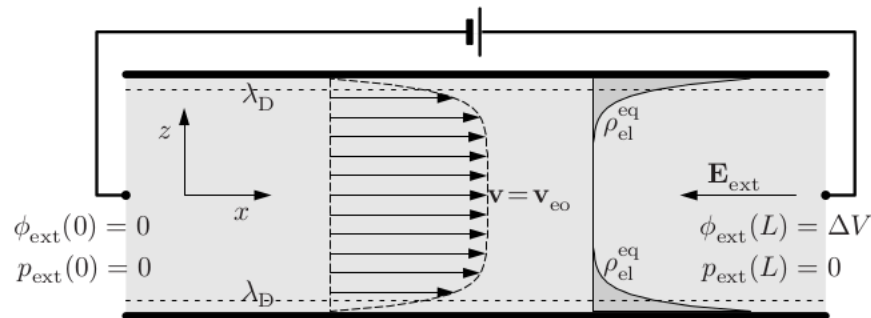


Figura 1.8: Flujo electro-osmótico [34]

consideradas a través del campo eléctrico, despreciando el comportamiento molecular. Además, la aproximación de Navier-Stokes supone que las variables de estado (por ejemplo, la densidad) no varían en distancias intermoleculares [34].

1.2.6. Flujo Poiseuille

La ecuación de Navier-Stokes es no lineal por lo que su resolución es muy compleja, sin embargo, una solución analítica muy importante corresponde al flujo “Poiseuille” o “Hagen-Poiseuille” que describe el movimiento de un flujo en estado estacionario en canales inducido por una diferencia de presión .

En micro y nanofluídica, usualmente, debido a la razón del ancho con el alto, la geometría de los canales puede ser aproximada a un canal de placas paralelas infinitas y dada la simetría en la coordenada y se obtiene la siguiente solución [36]:

$$\partial_z^2 v_x(z) = -\frac{\Delta p}{\mu L} \quad (1.6)$$

Donde $v_x(z)$ es la velocidad en dirección axial, Δp la diferencia de presión, μ la viscosidad del fluido y L el largo del canal.

Si se supone no deslizamiento en las paredes

$$v_x(0) = 0$$

$$v_x(h) = 0$$

La solución es una parábola

$$v_x(z) = -\frac{\Delta p}{2\mu L}(h-z)z \quad (1.7)$$

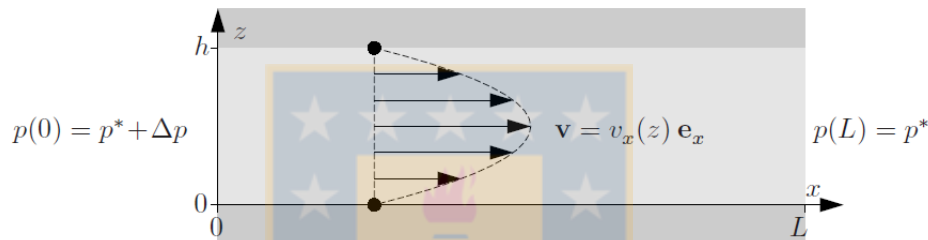


Figura 1.9: Flujo Poiseuille [36]

1.2.7. Interacciones Hidrofóbicas e Hidrofilicas

1.2.7.1. Hidrofóbicas

La tendencia de las moléculas de agua para formar puentes de hidrógeno afecta fuertemente sus interacciones con otras moléculas no polares que son incapaces de formar estos enlaces. Además, sin importar en qué dirección la molécula de agua se acerque, por su disposición tetrahédrica, una de las cuatro cargas de la molécula va a tener que apuntar a la molécula no polar teniendo que renunciar a formar un puente de hidrógeno. Así, la inmiscibilidad de ciertas sustancias inertes con el agua es conocida como el efecto hidrofóbico [37]. Un ejemplo de como se orientan las moléculas de agua en una interfase hidrofóbica se observa en la figura (1.10a).

Pese a lo que el nombre sugiere, la interacción entre una molécula hidrofóbica y el agua es atractiva, debido a las fuerzas de dispersión. Lo que ocurre es que la competencia entre la cohesión del líquido determinada por la interacción agua - agua es mucho más fuerte que la interacción entre las moléculas hidrofóbicas y las del agua.

En el ámbito de la dinámica de fluidos, existe una asociación directa entre la hidrofobicidad de un material y la condición de deslizamiento [38]. En flujo viscoso totalmente desarrollado, es usual asumir un perfil de velocidad que se hace cero en la superficie de la pared debido a una delgada película líquida con viscosidad infinita [33]; sin embargo, en estudios más detallados sobre la hidrodinámica de interfaces sólido-líquido, se ha encontrado que esta condición, a pesar de ser una buena aproximación macroescalar, no es fundamentalmente cierta; a tal punto que es posible calcular la velocidad en la superficie y obtener una descripción más precisa de los perfiles de velocidad reales en sistemas fluidicos [39].

1.2.7.2. Hidrofilicas

Como el nombre lo indica, los grupos hidrofílicos prefieren estar en contacto con el agua antes que con cualquier otro grupo. Como se podría esperar, iones fuertemente hidratados son hidrofílicos, pero algunas moléculas sin carga o no polares pueden ser hidrofílicas si tienen una geometría adecuada y si contienen átomos capaces de formar puentes de hidrógenos. Entre algunas de las superficies hidrofílicas más comunes se encuentran el oro y la sílice hidroxilada. La ilustración de como se estructura el agua frente a una superficie hidrofílica (figura 1.10b), evidencia la diferencia con respecto a una superficie hidrofóbica: Las moléculas de agua se posicionan y orientan en una dirección fija por lo que la densidad varía en la interfase de la superficie y electrostática del sistema se ve afectada [37].

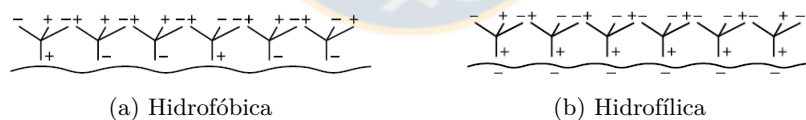


Figura 1.10: Estructura del agua en una interfase [37]

1.2.8. Características de la Superficie

1.2.8.1. Sílice

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio, también conocido como sílice (SiO_2), es un material inorgánico fundamental en la fabricación de aplicaciones nanotecnológicas debido a sus propiedades mecánicas, alta fuerza dieléctrica y selectividad química [40]. Las fuertes interacciones de la sílice amorfa con el agua y con otras sustancias adsorbidas, como biomoléculas, hacen de la sílice un

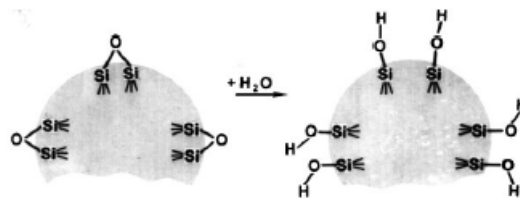


Figura 1.11: Rehidroxilación [43]

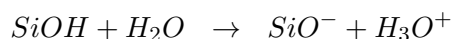
material muy atractivo para la purificación de ácidos nucleicos y la fabricación de micro-dispositivos [41]. Por lo anterior, para comprender los fenómenos electroquímicos y electrocinéticos al estar en contacto con agua o soluciones acuosas, es fundamental un entendimiento de la química de la superficie [42].

Las propiedades de la superficie de la sílice dependen de su estructura porosa y de su actividad química. Ésta última está determinada por sus grupos funcionales, principalmente por la concentración de grupos silanoles ($\equiv Si - OH$) que son identificados gracias a la presencia de los grupos hidroxilos (OH^-) [43].

El mecanismo sugerido para la formación de los silanoles, cuando la sílice es tratada en un medio acuoso, consiste en, primero, una deshidratación (remoción del agua fisisorbida); luego, en una deshidroxilación (remoción de los grupos silanoles de la superficie) y; finalmente, una rehidroxilación (restauración de los silanoles en la superficie) [43]. Este último paso, se produce gracias a que los átomos de silicio en la superficie tienden a tener una configuración tetrahédrica por lo que sus electrones de valencia se saturan con los grupos hidroxilos del agua, como se ve en la figura (1.11).

Los grupos silanoles son clasificados en tres tipos: (i) “isolated” ($\equiv SiOH$), (ii) “geminal” ($= Si(OH)_2$) y (iii) “vicinal” que corresponde a cuando los dos grupos anteriores se unen por un puente hidrógeno o través de una molécula de agua [44, 43]. Además, en la superficie de la sílice, también se encuentran presente los grupos siloxanos ($\equiv Si - O - Si \equiv$) que tienen característica hidrofóbica [45]. La concentración de los grupos funcionales depende del tratamiento térmico con el que ha sido amorfizada la sílice.

La superficie de la sílice, en contacto con un ambiente acuoso, adquiere carga eléctrica debido a la deprotonación de sus grupos silanoles:



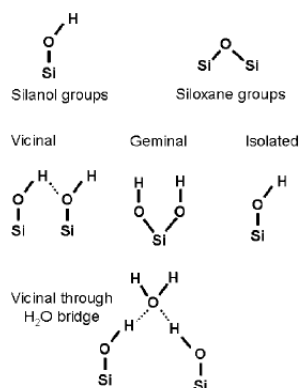


Figura 1.12: Grupos silanoles [44]

Y es por eso que la mojabilidad de la superficie está dada por el pH de la solución acuosa y por los grupos funcionales expuestos [44].

1.2.8.2. Grafeno

Desde que Geim y Novoselov aislaron el grafeno en 2004 [46], debido a sus propiedades físicas únicas [47], en muchos ámbitos de la ciencia [48] ha despertado un enorme interés de utilizar este material en una nueva generación de aplicaciones nanotecnológicas [49], como por ejemplo en desalinización de agua de mar [50, 51].

El grafeno consiste en una monocapa plana de átomos de carbono fuertemente unidos con una distribución en dos dimensiones con forma de panal de abeja [52]. Éste se puede fabricar utilizando disitintos métodos: Desprendimiento del grafito, exfoliación en fase líquida, deposición de vapor químico, grafitización de carburo de silicio, “templating”, reducción de óxido de grafeno, rompimiento de nanotubos de carbono, síntesis orgánica y unión anódica [47]; sin embargo, ninguno de éstos es capaz de crear láminas estructural y morfológicamente perfectas.

Los carbonos en el grafeno poseen una configuración sp^2 a excepción de los que se encuentran en los bordes de la lámina que tienen una configuración sp^3 . Además, según estén estructurados, los bordes pueden tener una terminación tipo ziz-zag o armchair (ver figura 1.13).

Si una lámina de grafeno es enrollada se obtiene un nanotubo de carbono mientras que si se apilan varias láminas entonces se obtiene grafito [52]. Aunque no hay un consenso con cuantas capas el material se convierte en grafito, Taherian y colaboradores [48] muestran que a partir de cuatro láminas el ángulo de contacto del agua no varía.

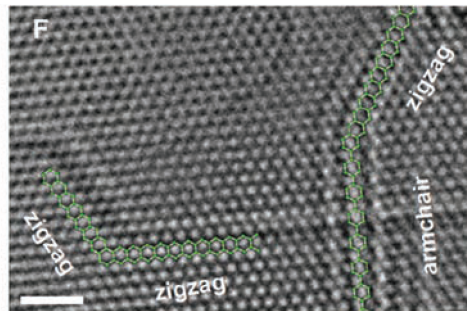


Figura 1.13: Imagen de alta magnificación mostrando los bien definidos bordes zigzag-armchair y zigzag-zigzag que se forman [53]

En relación a sus propiedades hidrodinámicas, el flujo de agua sobre grafeno presenta un aumento y valores de “slip length” y “slip velocity” muy altos [54] (ver figura 1.14) debido a su suavidad y su hidrofobicidad [55].

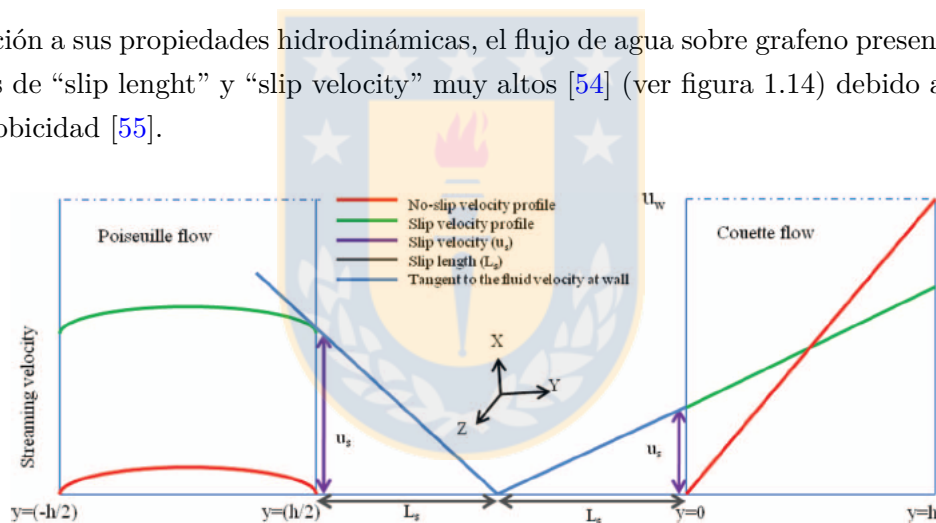


Figura 1.14: Definición de “slip length” y “slip velocity” [54]

1.2.9. Dinámica Molecular

El método de simulación de dinámica molecular (MD) está basado en resolver simultánea y progresivamente las ecuaciones de movimiento de Newton para obtener las velocidades y posiciones de cada partícula en el tiempo. La fundamentación de este método descansa en la aproximación de Born-Oppenheimer que simplifica el comportamiento dinámico de un átomo como un todo: como la velocidad de los electrones es mucho más rápida que la del núcleo, entonces, desde un marco de referencia situado en el centro del núcleo pareciera que los electrones están diseminados como una

nube de densidad de carga homogénea y, a su vez, al ser el desplazamiento del núcleo tan lento para los electrones, éstos son capaces de alcanzar su posición instantáneamente. De esta forma, la energía del sistema solo depende de las coordenadas de los núcleos [56, 57].

Según el enfoque que se busque, en simulación molecular hay distintos tipos de simulaciones de MD que se pueden agrupar en dos familias: simulaciones de mecánica cuántica o Ab-initio y simulaciones moleculares clásicas. Las primeras consideran explícitamente a los electrones en el cálculo por lo que es posible obtener propiedades dependientes de la distribución electrónica y estudiar reacciones químicas. El requerimiento computacional para resolver este tipo de simulaciones es tan importante que sólo se pueden estudiar sistemas de pocas partículas y durante lapsos muy cortos (del orden de pico segundos) aún utilizando los supercomputadores más poderosos. En el otro grupo, para simplificar los sistemas, las simulaciones clásicas ignoran el movimiento de los electrones (o nubes electrónicas) y representan los átomos como núcleos (esferas o puntos) cargados [58]. Estas simulaciones requieren de la especificación de una función del potencial de energía para poder resolver la segunda ley de Newton expresada de la siguiente forma:

$$\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i \quad (1.8)$$

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \mu(r_{ij}) \quad (1.9)$$

Donde \vec{f}_i corresponde a la fuerza que actúa sobre el átomo i , m_i la masa del átomo, \vec{a}_i la aceleración del átomo i , \vec{r}_i la posición del átomo y μ el potencial de energía que describe la interacción de los átomos.

Así, determinada la función del potencial y conocida las posiciones de los átomos, se puede integrar la ecuación (1.9) para obtener la fuerza. Como la masa es conocida, de la ecuación (1.8) se puede obtener la aceleración y con una posterior integración, la velocidad del átomo y su nueva posición.

1.2.9.1. Funciones de Potencial de Energía

Los átomos en un sistema experimentan fuerzas intramoleculares e intermoleculares que deben verse representadas en la función del potencial de energía. Dentro de las interacciones intramoleculares se consideran el estiramiento, flexión y torsión que sufren los enlaces. Mientras que en las interacciones intermoleculares los átomos se ven afectados por fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas.

Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de interacción de van der Waals agrupan distintos tipos de fuerzas. Entre éstas se consideran el principio de exclusión de Pauli, debido a la repulsión de los orbitales más externos; las fuerzas de dispersión de London, producto de los dipolos inducidos temporalmente; las fuerzas de dipolo permanente y las fuerzas de dipolo - dipolo inducido. Las fuerzas de van der Waals pueden ser atractivas o repulsivas y generalmente no siguen una ley común. Estas fuerzas no solo atraen a las moléculas sino que también las alinean y orientan [37].

La función de potencial más fácil de implementar que describe la repulsión de Pauli y la dispersión de London corresponde al potencial de Lennard Jones.

$$\mu_{ab}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.10)$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los centros de los átomos que interactúan, ε_{ab} determina la fuerza de la interacción y σ_{ab} es una longitud de escala correspondiente a la separación entre dos átomos en equilibrio.

Sin embargo, el problema que tiene el potencial de Lennard-Jones es que la repulsión originada por el principio de exclusión de Pauli no está bien representada. La función de potencial de Buckingham corrige este problema al utilizar un decaimiento exponencial para caracterizar la repulsión, como se puede observar en la ecuación (1.11).

$$\mu_{ab}(r_{ij}) = \alpha_{ab} \exp(-b_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ab}}{r_{ij}^6} \quad (1.11)$$

Donde α , ρ_{ab} , C_{ab} son parámetros de interacción de Buckingham.

Con la distancia, las fuerzas de Van der Waals decaen rápidamente, por lo que es usual, en simulación molecular, utilizar un radio de corte para reducir el costo computacional afectando mínimamente la descripción del sistema. El radio de corte trunca el potencial a una distancia específica; es decir, que si dos átomos están a una mayor distancia que el radio de corte, entonces no se consideran las interacciones dadas por la función de potencial.

Fuerzas Electroestáticas

Las fuerzas electrostáticas o fuerzas coulombicas se originan cuando hay partículas con cargas

eléctricas; son de largo rango, de las más fuertes que existen y son aditivas. Estas interacciones consideran tanto las cargas cercanas como lejanas y, dependiendo, pueden ser atractivas o repulsivas decayendo con el cuadrado de la distancia. Por ende, a pesar de la simpleza de la ley de Coulomb, calcular la interacción electrostática neta en un cuerpo puede ser muy complejo y este problema es conocido como el “ N body problem” [37].

Para calcular como dos cargas parciales interactúan en un sistema molecular, se utiliza el potencial de Coulomb correspondiente a la ecuación (1.12).

$$\mu_{ab}(r_{ij}) = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.12)$$

Donde q_a y q_b son las cargas parciales de los átomos de tipo a y b , ϵ_0 la permitividad en el vacío y r_{ij} la distancia inter-atómica.

El cálculo de estas fuerzas es, por lejos, el que más recursos computacionales consume; sin embargo, no es recomendable truncar el potencial con un radio de corte cuando cualquier función de potencial de energía decae a un ritmo menor que r_{ij}^{-3} [59]. Debido a lo anterior, se han desarrollado distintos métodos para calcular estas interacciones con un menor costo computacional pero que respetan el carácter de largo rango de las fuerzas.

Sumas de Ewald

El método fue elaborado por Ewald en 1921 para estudiar cristales iónicos. En este método, las partículas interactúan con todas las otras partículas de la caja de simulación y con todas sus imágenes en un arreglo infinito de celdas periódicas [58].

La contribución de las interacciones entre las cargas de la caja central y sus seis imágenes adyacentes se puede escribir como:

$$\mu_{ab}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{n \text{ caja}=1}^6 \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij} + r_{caja}|} \quad (1.13)$$

El problema es que la ecuación (1.13) converge muy lentamente y solo bajo ciertas condiciones. El arreglo que utiliza el método de Ewald consiste en convertir la suma en dos series que converjan mucho más rápido. El principio matemático utilizado es:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (1.14)$$

Por lo que se debe elegir una función $f(r)$ que se adapte a la rápida variación de $1/r$ para pequeños valores de r y al lento decaimiento para r más grandes.

Entonces, se considera que cada partícula i con carga q_i está rodeada por una densidad de carga de signo opuesto que la apantalla, por lo que el potencial electrostático de cada partícula i está dado sólo para la fracción de q_i que no está apantallada. En distancias largas, esta fracción decae rápidamente a cero y su rapidez de decaimiento depende de la forma funcional de la distribución de densidad de carga [59].

Para caracterizar la densidad de carga generalmente se usa una distribución gaussiana:

$$\rho_i(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (1.15)$$

Así, la suma sobre los puntos de carga se convierte en la suma de las interacciones entre las cargas más sus distribuciones de densidad de carga que se neutralizan, una que se encuentra en el espacio real y la otra en el espacio recíproco (ver figura 1.15). Se utiliza *erfc* como función $f(r)$ de (1.14) logrando que la suma en el espacio real converja rápidamente y además, por debajo de cierta distancia, su valor sea despreciable.

Consecuentemente, se adiciona una segunda suma por la contribución de la densidad de carga en el espacio recíproco que corresponde al término $\frac{1-f(r)}{r}$ de la ecuación (1.14) y que está evaluada como una transformada de Fourier. Ésta suma, también converge más rápido que la forma original.

Además se agrega un término de corrección para no considerar la interacción de una partícula sobre sí misma.

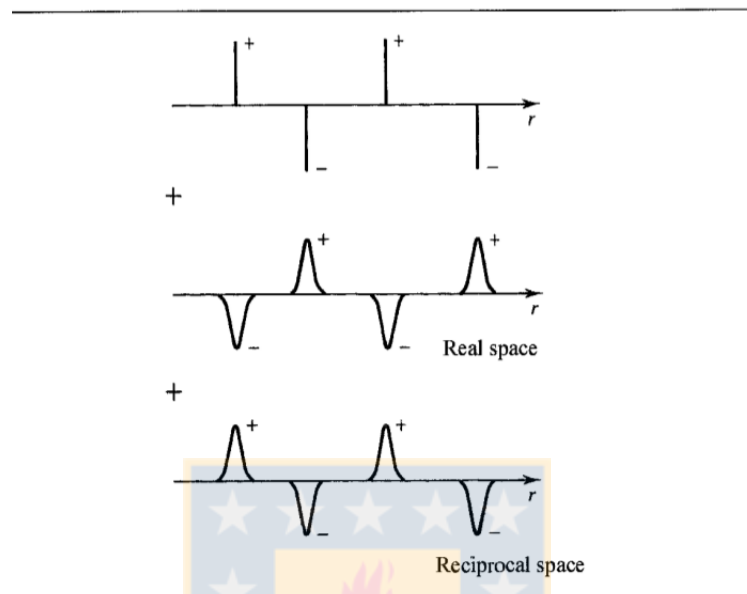


Figura 1.15: Suma de Ewald [58]

Este método considera de forma más precisa las fuerzas de largo rango; sin embargo, es computacionalmente muy costoso puesto que fue pensado mucho antes de que existiera la simulación molecular, por lo que se utilizan métodos más eficientes en la actualidad.

Particle Mesh Approaches

El tiempo de CPU requerido para calcular la parte de Fourier de las sumas de Ewald puede escalar con el número de partículas hasta N^4 que vuelve la suma de Ewald ineficiente para grandes sistemas. Para solucionar esto, se han desarrollado enfoques para manejar esta parte más eficientemente. Éstos se basan en que la ecuación de Poisson (caso general de la suma de Ewald) se puede resolver mejor si las cargas se distribuyen como malla. Muchos métodos se han desarrollado y dentro de éstos, el método *Particle Mesh Ewald (PME)* y su posterior mejora, *Smooth Particle Mesh Ewald (SPME)* son dos de los más importantes [59]. Ambos escalan el tiempo de CPU a $N \log N$, un valor considerablemente menor; e incluso, *SPME* logra reducir el costo computacional como si se utilizara un radio de corte de 10 Å [60, 61]. Cuando se utilizan geometrías rectangulares con placas paralelas en las que se corta la periodicidad en una dimensión, es necesario modificar la técnica de Ewald adicionando un término de corrección [62].

1.2.9.2. Integración de las Ecuaciones de Movimiento

Una vez que ya están computadas todas las fuerzas entre las partículas y las posiciones, se deben integrar las ecuaciones de movimiento de Newton para obtener las velocidades, como se mencionó anteriormente. Esto se ejemplifica en las ecuaciones (1.16) y (1.17).

$$\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t} \quad (1.16)$$

$$\vec{v}_i \approx \frac{\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (1.17)$$

Donde v_i es la velocidad de la partícula i , \vec{r}_i la posición de i , t el tiempo y Δt el paso de integración. El Δt , llamado “timestep”, es generalmente del orden de 1 *fantosegundo*.

Para conocer las nuevas posiciones, se puede emplear una serie de Taylor truncada al segundo término mediante un enfoque diferencial:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{m_i} \vec{f}_i(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.18)$$

Diversos algoritmos de integración numérica se han diseñado [59]. Entre los más populares está el algoritmo de *Verlet* y el de *Leap-Frog*.

Algoritmo Leap-Frog

Las ecuaciones que utiliza son:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \Delta t \quad (1.19)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{m_i} \vec{f}_i(t) \Delta t \quad (1.20)$$

Entonces, dada la posición actual y la velocidad de al menos la mitad del paso anterior, el algoritmo calcula la fuerza actual, luego la velocidad en la mitad del próximo paso, en seguida la

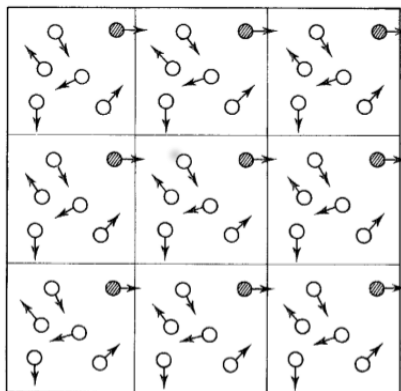


Figura 1.16: Condiciones periódicas de contorno [58]

posición del próximo paso y vuelve a repetir el procedimiento un “timestep” más adelante.

Para iniciar el algoritmo es necesario conocer la velocidad del paso anterior, por lo que se hace una aproximación simple:

$$\vec{v}_i(t_0 - \Delta t) = \vec{v}_i(t_0) - \frac{1}{m_i} \vec{f}_i(t_0) \frac{1}{2} \Delta t \quad (1.21)$$

1.2.9.3. Condiciones Periódicas de Contorno

El correcto tratamiento del contorno y sus efectos es crucial para permitir estimar propiedades macroscópicas.

Las condiciones periódicas de contorno permiten a una simulación utilizar una cantidad relativamente pequeña de partículas de tal forma que éstas experimentan fuerzas como si se tratara, por ejemplo, del seno del fluido [58]. Al utilizar estas condiciones, si una partícula sale de la caja, entonces entra inmediatamente por el lado opuesto. Una ilustración se puede observar en la figura (1.16).

1.2.9.4. Termostatos

Las simulaciones moleculares se basan en utilizar un colectivo. Un colectivo o ensamble es un conjunto de réplicas termodinámicas del sistema original. En la práctica, los colectivos fijan tres variables a un valor constante. Entre los más usados está el Microcanónico (N, V, E) que fija el

número de partículas, el volumen y la energía del sistema; el canónico (N, V, T) que reemplaza la energía por la temperatura y el Isotermico-Isobárico (N, P, T) .

Todas las simulaciones de Dinámica Molecular que utilizan el colectivo canónico usan termostatos de la temperatura de momentum. Entre los más comunes está el termostato de Evans, el de Nosé-Hoover y el de Berendsen.

Termostato de Berendsen

Este termostato fue desarrollado por Berendsen y colaboradores [63]. Sus características son que conserva el momentum total pero no la energía y la temperatura instantánea es impuesta mediante un reescalado de velocidades. Es decir, este termostato representa un escalado proporcional en las velocidades por tiempo de integración en el algoritmo. Para la integración usando Leap-Frog, está implementado en el cómputo de la velocidad de la siguiente manera:

$$\chi = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (1.22)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{m_i} \vec{f}_i(t) \Delta t \right] \chi \quad (1.23)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (1.24)$$

Donde τ_B es la constante de tiempo de Berendsen, T_0 la temperatura deseada y T la temperatura instantánea. Este termostato ha demostrado ser muy efectivo para estudiar las propiedades dinámicas del agua [64].

1.2.10. Dinámica Molecular de No Equilibrio

La mecánica estadística es una herramienta bien establecida para vincular la simulación molecular con equilibrios microscópicos y la termodinámica. Tanto el método de Monte Carlo como el de Dinámica Molecular pueden predecir propiedades de sistemas en equilibrio. Mientras Monte Carlo lo hace a través de trayectorias aleatorias, Dinámica Molecular sigue las ecuaciones de movimiento de Newton, específicamente utilizando el Hamiltoniano o Lagrangiano de estas ecuaciones. Esta

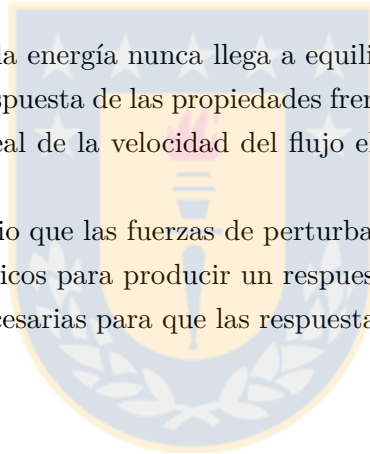
característica de la Dinámica Molecular ofrece la posibilidad de poder estudiar sistemas que no están en equilibrio ya que el movimiento de las partículas es “natural”, siguiendo las leyes de la física. Sin embargo, su implementación está lejos de ser trivial [65].

Cuando un sistema está muy lejos del equilibrio, no existe una teoría que pueda tratar este sistema. Pero, si se considera un estado de no equilibrio que se origina de perturbaciones (lineales o no lineales) a partir de un estado de equilibrio, entonces ahí se pueden desarrollar métodos para tratar estados de no equilibrio. El método de Dinámica Molecular de No Equilibrio (NEMD) está basado en lo anterior y es incluso capaz de estimar propiedades de transporte de estos sistemas.

En las simulaciones, cuando fuerzas externas son aplicadas al sistema, las ecuaciones de movimiento deben estar complementadas con un termostato que retire la energía agregada por la fuerza externa. Cabe destacar que la elección del termostato puede influir en las velocidades de flujo computadas [66].

Como en estas simulaciones la energía nunca llega a equilibrio, la forma de saber si están bien programadas es verificando la respuesta de las propiedades frente a variaciones de la fuerza externa; por ejemplo, la dependencia lineal de la velocidad del flujo electrosmótico con el campo eléctrico aplicado.

Eso sí, en NEMD, es necesario que las fuerzas de perturbación sean mucho más fuertes que las presentes en sistemas macroscópicos para producir un respuesta medible. Estas grandes perturbaciones o fuerzas externas son necesarias para que las respuestas sean más importantes que el ruido térmico [65, 67].



Capítulo 2

Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis

Es posible generar cambios en el perfil de velocidad de un flujo electrosmótico y de un flujo Poiseuille de agua de mar mediante modificación de las características de la superficie ya sea:

- a) Implementando un electrodo con polaridad opuesta a la carga de superficie.
- b) Variando la mojabilidad y/o rugosidad de zonas localizadas del sustrato.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo General

Proponer una estrategia de mitigación de la polarización de la concentración de soluciones electrolíticas impulsadas por presión o por flujos electrosmóticos.

2.2.2. Objetivos Específicos

1. Comprender, a escala molecular, el fenómeno de la polarización de la concentración en membranas de nanofiltración de agua de mar.
2. Modelar el transporte electrosmótico y el transporte impulsado por presión de soluciones electrolíticas en contacto con paredes cerámicas, empleando Dinámica Molecular de No Equilibrio.
3. Estudiar la respuesta hidrodinámica y los cambios inducidos en la doble capa eléctrica cuando electrodos de superficie son implementados en flujos electrosmóticos confinados.

4. Estudiar la respuesta hidrodinámica y los cambios inducidos en la doble capa eléctrica cuando parches hidrofóbicos de superficie son implementados en sistemas confinando flujos Poiseuille y flujos electrosmóticos.



Capítulo 3

Metodología

En esta investigación se utilizó simulación molecular para estudiar la interfase de agua de mar con superficies de dióxido de silicio. Adicionalmente, se evaluó el uso de electrodos, parches hidrofóbicos y parches de grafeno como mitigadores de polarización de la concentración en flujos electrosmóticos y en flujos Poiseuille.

Todas las simulaciones de Dinámica Molecular de Equilibrio y No Equilibrio fueron conducidas utilizando el paquete paralelo de Dinámica Molecular, FASTTUBE [68, 69, 70, 71, 72, 73], desarrollado en un esfuerzo colaborativo entre ETH Zurich, DTU Denmark y, ahora, UdeC.

Se condujeron simulaciones para estudiar cuatro sistemas:

1. Sistema de Referencia.
2. Sistema con Electrodo.
3. Sistema con Parche Hidrofóbico.
4. Sistema con Grafeno.

Cada una de las simulaciones fue llevada a cabo en 48 nodos de alto rendimiento en “The Ohio Supercomputer Center” y cada sistema fue conducido por más de 30 *ns*.

Para el cómputo de las fuerzas electrostáticas se utilizó la metodología SPME con la corrección para este tipo de geometrías [62] y para el cálculo de las fuerzas de van der Waals se utilizó r_{cut} de 1 *nm*.

3.1. Determinación del sistema

Cada uno de los sistemas tiene las mismas dimensiones de la caja computacional (ver tabla 3.1) y contiene un canal de dos placas paralelas de $\sim 7 \text{ nm}$ alto por el que fluye agua de mar (como se observa en figura 3.1). Se utilizó esta dimensión del canal para observar el comportamiento de un flujo tangencial a la superficie, vislumbrar la conducta dentro de los poros y tener en el centro seno del fluido (que no todo fuera interfase sólido - líquido).

Todos consideran las mismas condiciones iniciales de concentración y temperatura de 300 K .

Tabla 3.1: Dimensiones del sistema

	Largo en x [nm]	Largo en y [nm]	Largo en z [nm]
Canal	25,28	2,528	7
Caja computacional	25,28	2,528	22

Para calcular la cantidad de átomos del fluido en cada sistema, se supuso que el canal estaba en contacto con una fuente infinita de agua de mar. La concentración de iones fue simplificada a tres especies, en base a valores de literatura [74] que además son similares a muestras obtenidas de la bahía de Penco [75]. Considerando las dimensiones del canal, la concentración de iones (tabla 3.2) y la carga de la superficie, se determinaron los cuatro sistemas (ver A.1). Globalmente, son todos eléctricamente neutros.

Tabla 3.2: Concentraciones de iones en agua de mar

Ión	Cl^-	Na^+	Mg^{2+}
Concentración [$mol \cdot kg_{H_2O}^{-1}$]	0,56576	0,48616	0,0398

3.1.1. Sistema de Referencia

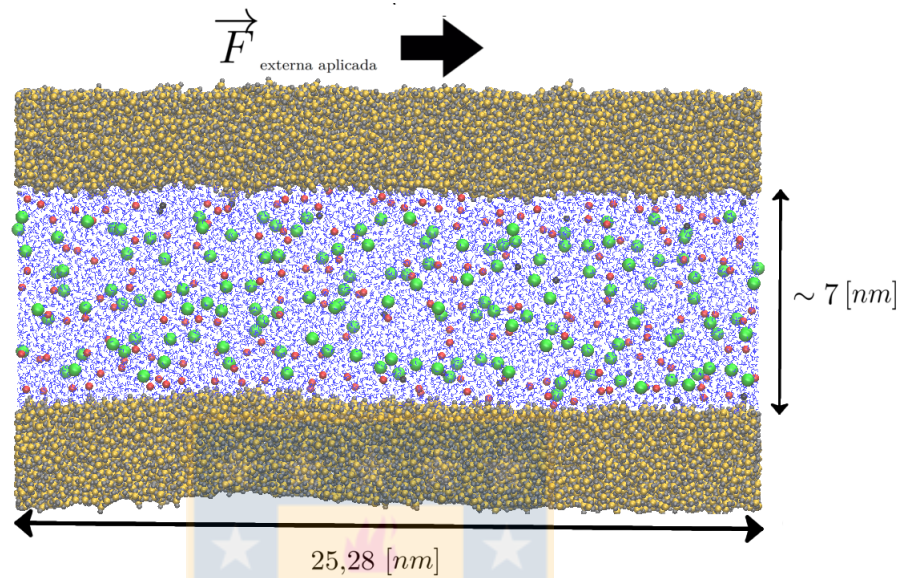


Figura 3.1: Visualización y esquema del sistema de referencia
 Si ●, O ●, H_2O <, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●.

El sistema de referencia consiste en dos placas de sílice amorfa. La densidad de carga de la superficie se obtuvo de la curva de Bolt reportada por Lorenz [44] para soluciones de $NaCl$ que corresponde a $\sigma = -0,55 \text{ e}^-/\text{nm}^2$ (ver figura 3.2). Este canal contiene 14897 moléculas de agua, 152 Cl^- , 130 Na^+ y 11 Mg^{2+} (ver Anexo A.1).

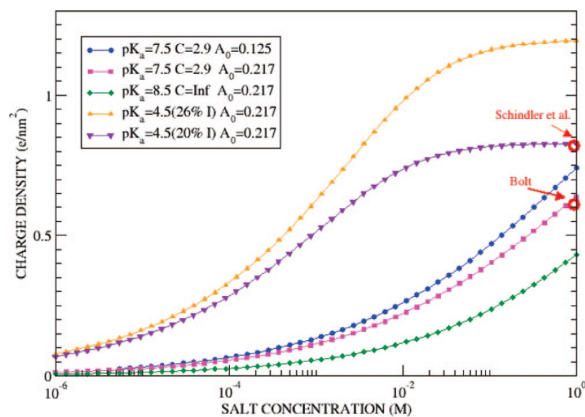


Figura 3.2: Carga de superficie de la sílice predicha como función de iones monovalentes a pH 8 [44]

3.1.2. Sistema con Electrodo

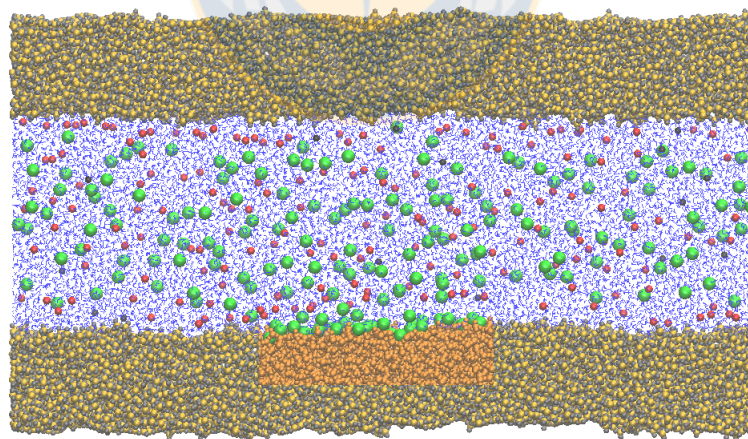


Figura 3.3: Visualización del sistema con electrodo
Si ●, *O* ●, *Si*_{electrodo} ●, *O*_{electrodo} ●, *H*₂*O* ⟨, *Cl*⁻ ●, *Na*⁺ ●, *Mg*²⁺ ●.

La idea de adicionar un electrodo está inspirada en la generación teórica de vórtices resuelta por Ajdari [76] y profundizada por Hu y colaboradores [77]. Ésta se encuentra dentro del contexto de la fabricación de electrodos en nanocanales, presentado primero por Maleki y colaboradores [78] y recientemente por Fuest y colaboradores [79]. Ambos estudios utilizan “embedded electrodes”, es decir que los electrodos no están en contacto directo con la solución.

En este sistema, se modificó la carga de superficie del caso de referencia sólo en el centro de la placa inferior por un largo de 8 nm . En base a un trabajo previo (ver anexo B.1), se determinó que la superficie del electrodo tuviera una carga eléctrica cuatro veces opuesta al caso de referencia, $\sigma_e=2,20\text{ e}^-/\text{nm}^2$. Este canal contiene 14897 moléculas de agua, 152 Cl^- , 190 Na^+ y 16 Mg^{2+} (ver Anexo A.1).

3.1.3. Sistema con Parche Hidrofóbico

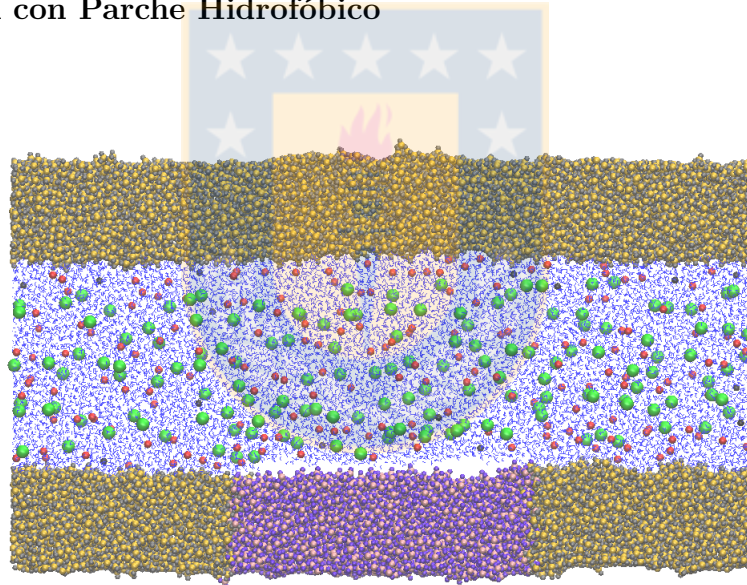


Figura 3.4: Visualización del sistema con parche hidrofóbico

Si ●, O ●, $\text{Si}_{\text{hidrofóbico}}$ ●, $\text{O}_{\text{hidrofóbico}}$ ●, H_2O <, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●.

En este sistema, se modeló en el centro de la placa de sílice inferior una zona hidrofóbica de $\sim 10,112\text{ nm}$ de largo. Como la superficie de la sílice hidrofóbica está compuesta principalmente de grupos siloxanos, se consideró que la densidad de carga de superficie de esta zona corresponde a cero, $\sigma_h=0,00\text{ e}^-/\text{nm}^2$. Así, el canal contiene 14897 moléculas de agua, 152 Cl^- , 178 Na^+ y 15 Mg^{2+} (ver Anexo A.1).

Pese a que la primera simulación de sílice hidrofóbica fue en 1999 [80], recién el 2013, Isaienko y Borguet [45] reportaron experimentalmente sílice amorfa hidrofóbica.

3.1.4. Sistema con Parche de Grafeno

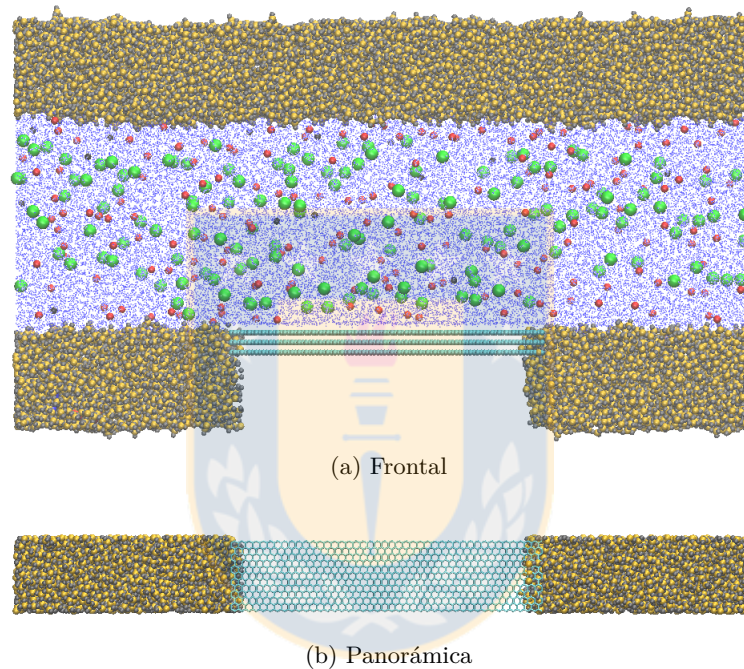


Figura 3.5: Visualización del sistema con grafeno H_2O \langle , Si \bullet , O \bullet , C \bullet , Cl^- \bullet , Na^+ \bullet , Mg^{2+} \bullet .

En este sistema, se colocaron en el centro de la placa inferior tres láminas de grafeno de $10,68 \text{ nm}$ de largo distanciadas a $0,34 \text{ nm}$ [68] con borde de zigzag en x y de armchair en y . El grafeno no tiene densidad de carga de superficie por lo que su valor es cero, $\sigma_g = 0,00 \text{ e}^-/\text{nm}^2$. Así, el canal contiene 14897 moléculas de agua, 152 Cl^- , 178 Na^+ y 15 Mg^{2+} (ver Anexo A.1).

3.2. Preparación de la Sílice

Para representar adecuadamente una superficie cerámica de sílice, se amorfizó el dióxido de silicio utilizando la función de potencial de TTAMm [81] que es una modificación del modelo desarrollado por Tsuneyuki [82]. En este modelo, las interacciones de la sílice están descritas utilizando un potencial de Coulomb, un potencial de Buckingham y se adiciona un potencial de Lenard-Jones 16-8 para evitar la sobrepredicción de la repulsión oxígeno - oxígeno a altas temperaturas (ecuación 3.1). Los parámetros y cargas utilizadas se pueden ver en la tabla (3.3).

$$\mu_{ab}(r_{ij}) = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^{16} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right)^8 \right] + \alpha_{ab} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ab}}{r_{ij}^6} \quad (3.1)$$

Para reproducir dos sustratos amorfos de dióxido de silicio, utilizando el programa *MMB* (CSE Laboratory ETH, Zurich), se reprodujeron dos cristales de SiO_2 (cristoballite- β) separados a una distancia suficiente para que no interactuaran (ver figura 3.6). Se cortó la periodicidad en el eje z al generar un espacio entre las placas y el borde de la caja, por lo que sólo se hicieron efectivas las condiciones periódicas de borde en las direcciones x e y .

Basado en la literatura presente [40, 83] y siguiendo la metodología presentada por Zambrano y colaboradores [84], se utilizó un “timestep” de 1 *fs* para integrar las ecuaciones utilizando el algoritmo de Leap-Frog. Ocupando el termostato de Berendsen, se calentaron los cristales de sílice a 3000 *K* y se mantuvo esa temperatura por 10 *ps*, luego, se realizó un enfriamiento sucesivo o “quench” desde los 3000 *K* a 300 *K* con una velocidad de enfriamiento de 70 *K ps*⁻¹ por 90 *ps* más.

Una vez amorfo, el sustrato inferior se desplazó en el eje z para obtener la distancia deseada del canal.

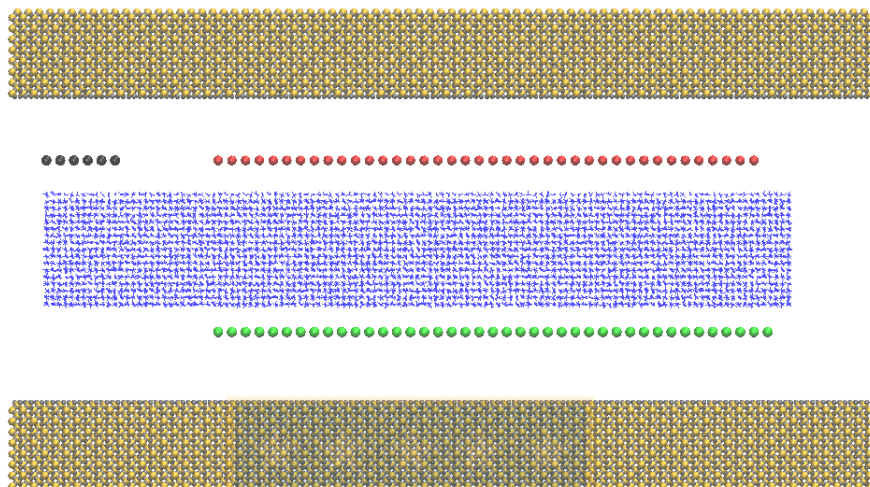
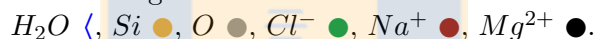


Figura 3.6: Configuración inicial del sistema de referencia



Cabe destacar que, como se mencionó en la sección 1.2.8.1, la densidad de carga de la superficie de sílice en contacto con electrolitos surge debido a complejas reacciones de deprotonación entre ciertos grupos de silanoles y el agua. La modelación atomística de estos grupos funcionales y su dinámica cambiante son objeto de permanente revisión [85]. En el presente estudio se utilizó un modelo “efectivo” que reproduce con razonable precisión la carga de la superficie de la sílice. Debido a las largas simulaciones necesitadas para obtener resultados válidos en simulaciones de NEMD, un compromiso entre velocidad de cómputo y precisión en la descripción atomística de superficie es requerido. Es por eso que se desarrolló un algoritmo (ver anexo C.1) en el que siguiendo las heterogeneidades inherentes a una interfase de sílice amorfa, se modificaron las cargas atómicas puntuales de los átomos superficiales para reproducir la correcta densidad de carga de la superficie. Los átomos de sílice que no están la superficie poseen cargas atómicas iguales a cero para no generar gradientes ficticios de carga.

Tabla 3.3: Parámetros y cargas para amorfización del SiO_2

$a - b$	Lennard-Jones [81]			Buckingham [82]		
	$\epsilon_{ab} [kJ \cdot mol^{-1}]$	$\sigma_{ab} [nm]$	$\alpha_{ab} [kJ \cdot mol^{-1}]$	$b_{ab} [nm^{-1}]$	$C_{ab} [kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{-1}]$	
$Si - Si$	$1,2768 \times 10^3$	0,04	$8,31287 \times 10^{10}$	$1,52207 \times 10^2$	$2,2481 \times 10^{-3}$	
$O - O$	$4,6130 \times 10^{-2}$	0,22	$1,69551 \times 10^5$	$2,82641 \times 10^1$	$2,0719 \times 10^{-2}$	
$Si - O$	1,08340	0,13	$1,03470 \times 10^6$	$4,79616 \times 10^1$	$6,8248 \times 10^{-3}$	

	Carga [e]	Masa molar [$g \cdot mol^{-1}$]
Si	2,4	28,0855
O	-1,2	15,9994

3.3. Interacciones de la Solución Electrolítica

Para modelar el agua se utilizó el modelo de Berendsen SPC/E [86], el cual ha demostrado reproducir mejor las propiedades dinámicas de rotación y traslación que otros modelos clásicos como SPC, TIP3P, TIP4P, SPC/RF y TIP4P/RF [87]. Este modelo consiste en un potencial de Lennard-Jones y un potencial de Coulomb que actúa entre las cargas parciales de los átomos de oxígeno e hidrógeno. Los hidrógenos están representados como puntos con carga y el enlace $O - H$ y el ángulo $H - O - H$ están fijos a 1 Å y 109,47°, respectivamente. Para fijarlos se utiliza el algoritmo SHAKE [88].

Las interacciones entre los iones y el agua también se modelaron utilizando el potencial de Lennard-Jones junto a un potencial de Coulomb. Los parámetros de los potenciales y de donde fueron obtenidos se pueden observar en la tabla (3.4). La fórmulas para el uso de mixing rules son:

$$\epsilon_{ab} = \sqrt{\epsilon_{aa}\epsilon_{bb}} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2} \quad (3.3)$$

Tabla 3.4: Parámetros de interacción de átomos en la solución

$a - b$	ϵ_{ab} [$kJ \cdot mol^{-1}$]	σ_{ab} [nm]	Referencia
$O_{H_2O} - Cl^-$	0,5216	0,3785	[89]
$O_{H_2O} - Na^+$	0,5216	0,2876	[89]
$O_{H_2O} - Mg^{2+}$	1,5428	0,2282	Mixing Rules [86, 90]
$Cl^- - Cl^-$	0,4184	0,4401	[91]
$Na^+ - Na^+$	0,0617	0,258	[92]
$Mg^{2+} - Mg^{2+}$	3,661	0,1398	[90]
$Cl^- - Na^+$	0,1607	0,3491	Mixing Rules [91, 92]
$Cl^- - Mg^{2+}$	1,2376	0,29	Mixing Rules [91, 90]
$Na^+ - Mg^{2+}$	0,475	0,1989	Mixing Rules [92, 90]

Átomo	Carga [e]	Masa molar [$g \cdot mol^{-1}$]
O_{H_2O}	-0,8476	15,9994
H	0,4238	1,00794
Cl^-	-1,0	35,453
Na^+	1,0	22,98977
Mg^{2+}	2,0	24,305

3.4. Interacciones entre el Fluido y la Superficie

3.4.1. Sílice

Las interacciones entre el agua y la sílice fueron reproducidas mediante el potencial desarrollado por Zambrano y colaboradores [93] que consiste en una combinación del potencial de Buckingham con el de Coulomb. El parámetro C_{ab} fue ajustado de forma que el ángulo de contacto estático sea de $\sim 15^\circ$ para la sílice hidrofílica y de $\sim 90^\circ$ para la hidrofóbica (ver tabla 3.5).

Las interacciones entre los iones y la superficie fueron modeladas usando un potencial de Lennard-Jones y un potencial de Coulomb.

Tabla 3.5: Parámetros de interacción $SiO_2 - H_2O$

$a - b$	α	b_{ab}	$C_{ab}^{\text{hidrofilico}}$	$C_{ab}^{\text{hidrofóbico}}$
$O_{SiO_2} - H$	6830,682	32,65839	0,00	0,00
$Si - O_{H_2O}$	101298,0708	25,00	0,023	0,005

Átomo	Carga [e]	Masa molar [$g \cdot mol^{-1}$]
O_{SiO_2}	0,00	15,9994
Si	0,00	28,0855

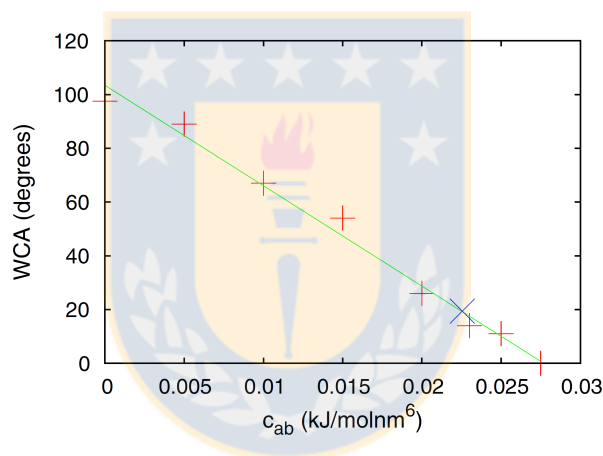


Figura 3.7: Ángulo de contacto de nano-gotas en superficies de sílice como función del parámetro de interacción de Buckingham, C_{ab} [93]

3.4.2. Grafeno

Para las interacciones entre el fluido y el grafeno, se utilizó un potencial de Lennard Jones (recordar que el grafeno no posee cargas parciales por lo que no hay interacciones electrostáticas). Para la interacción de agua-grafeno y cloruro-grafeno, se utilizó el potencial desarrollado por Werder [68, 94] y, para las interacciones de los cationes con el grafeno se utilizó mixing rules, como se observa en la tabla (3.6).

Tabla 3.6: Parámetros de interacción entre la superficie y el fluido

$a - b$	$\epsilon_{ab} [kJ \cdot mol^{-1}]$	$\sigma_{ab} [nm]$	Referencia
$O - Cl^-$	0,5216	0,3785	[91]
$Si - Cl^-$	1,0118	0,3894	[91]
$O - Na^+$	0,2003	0,2875	Mixing Rules[91, 92]
$Si - Na^+$	0,3886	0,2983	Mixing Rules[91, 92]
$O - Mg^{2+}$	1,5428	0,2283	Mixing Rules[91, 90]
$Si - Mg^{2+}$	2,993	0,2392	Mixing Rules[91, 90]
$C - O_{H_2O}$	0,392	0,319	[68]
$C - Cl^-$	1,3807	0,332	[94]
$C - Na^+$	0,1647	0,3216	Mixing Rules[69, 92]
$C - Mg^{2+}$	1,2686	0,26245	Mixing Rules[69, 90]

Átomo	Carga [e]	Masa molar [$g \cdot mol^{-1}$]
O_{H_2O}	-0,8476	15,9994
H	0,4238	1,00794
Cl^-	-1,0	35,453
Na^+	1,0	22,98977
Mg^{2+}	2,0	24,305
C	0	12,011

Cabe destacar que todos los parámetros utilizados fueron obtenidos desde trabajos similares al estudio realizado de tal forma de garantizar la transferibilidad en las simulaciones.

3.5. Activación de la Fuerza Externa

3.5.1. Flujo Electrosmótico

Aunque en la nanofiltración, el flujo es impulsado por presión, la doble capa eléctrica es un fenómeno que se presenta cerca de superficies cargadas, indiferentemente del tipo de flujo. Además, a excepción del trabajo de Lorenz y colaboradores [44], los estudios de NEMD de agua utilizando flujo Poiseuille no contienen iones por lo que para discutir y validar los resultados de la distribución de iones es necesario conducir simulaciones con un campo eléctrico aplicado. El campo eléctrico aplicado es de $0,7 V/nm$ en la dirección x .

3.5.2. Flujo Poiseuille

Para simular el efecto de la presión sobre un canal, en desmedro de aplicar una diferencia de presión, se utilizó un campo gravitacional (o aceleración) al fluido en dirección x de modo que corresponda a una presión de 50 *atm* (ver anexo A.3). Ambos fenómenos generan idénticos flujos parabólicos, pero el segundo es más fácil de implementar en NEMD [44, 95]. El alto valor de la presión se condice con los valores utilizados en nanofiltración de agua de mar.

3.6. Medición de los Perfiles

Para extraer perfiles de velocidad y densidad, se utilizó el método de “binning”. Éste consiste en subdividir la caja computacional en pequeños volúmenes llamados “bin”. En este caso, para perfiles axiales, se dividió la caja solo en dirección z obteniendo paralelepípedos de 0,11 *nm* ó 0,088 *nm* de alto, dependiendo si es un perfil de densidad o de velocidad, respectivamente. El tamaño del bin se elige al comprometer la suavidad de la curva extraída con la precisión de la información.

Para calcular la densidad, en cada “bin” se almacena la posición del centro de masa de cada átomo en cada instante, se divide por el volumen del “bin” y se pondera con el total de la simulación. Por ejemplo, para 1 *ns* con un “timestep” de 2 *fs*, se extrajo la posición de los átomos cada 500 “timestep” (1000 *ps*) obteniendo 1000 “postfiles” (archivos con la información de la simulación a un tiempo dado); entonces, la rutina creada, en cada bin, suma la cantidad de átomos del tipo deseado en cada “postfile”, calcula la densidad y divide ese valor por el número de “postfiles”.

Para la velocidad es similar, sólo que esta vez la rutina almacena la velocidad del centro de masa de cada átomo y la pondera con el total.

Para los casos con electrodo, parche hidrofóbico y grafeno, además se extrajeron datos por zona del canal dividiendo los bins en tres, en dirección x .

Las rutinas fueron programadas en FORTRAN y se pueden observar dos ejemplos en los anexos (C.2) y (C.3).

Capítulo 4

Resultados

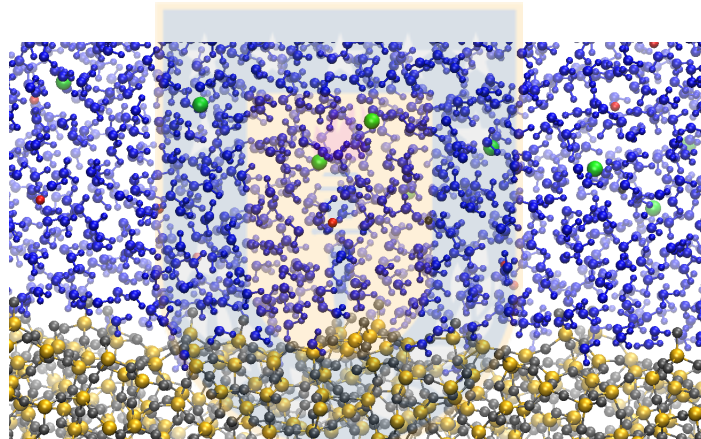


Figura 4.1: Visualización de la interfase sólido líquido
 H_2O ●●, Si ●, O ●, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●.

Los resultados fueron obtenidos a partir del tratamiento de datos de los últimos 20 ns para cada sistema. En ambos, se extrajeron datos con una frecuencia de 500 “timesteps”.

4.1. Sistema de Referencia

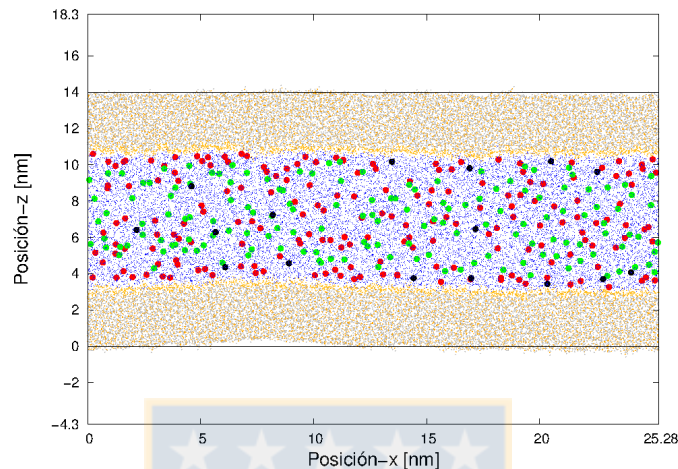


Figura 4.2: Representación del sistema de referencia

El canal está entre $z = 0$ y $z = 14$. Si ●, O ●, $Si_{superficie}$ ●, $O_{superficie}$ ●, H_2O ●, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●.

4.1.1. Caracterización de la Sílice

Siguiendo el procedimiento mencionado en la metodología, se construyeron dos paredes de sílice amorfa.

De la figura (4.3) se ve que la amorfización llega a un estado de equilibrio luego de los 50 ps . De la figura (4.4) se observa que las placas de sílice se encuentran entre los 0 y 4 nm y 10 y 14 nm , respectivamente y su densidad es del orden 2300 kg/m^3 , valor consistente con los mostrados por previos estudios atomísticos [43, 81, 83], lo que corrobora que el sólido ha sido bien simulado. Cabe destacar que la interfase sólido-líquido es difusa debido principalmente a la rugosidad de la sílice.

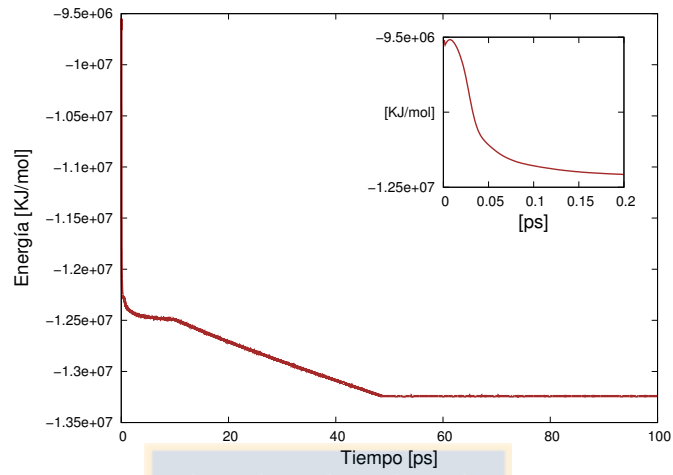


Figura 4.3: Variación de la energía total durante la amortización

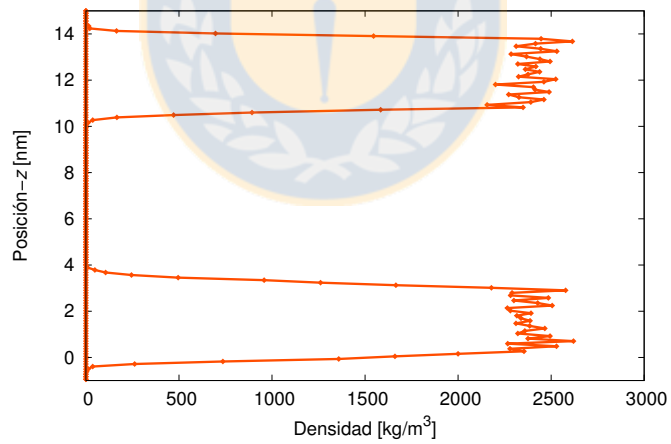


Figura 4.4: Perfil de densidad de la sílice

4.1.2. Densidad del Agua

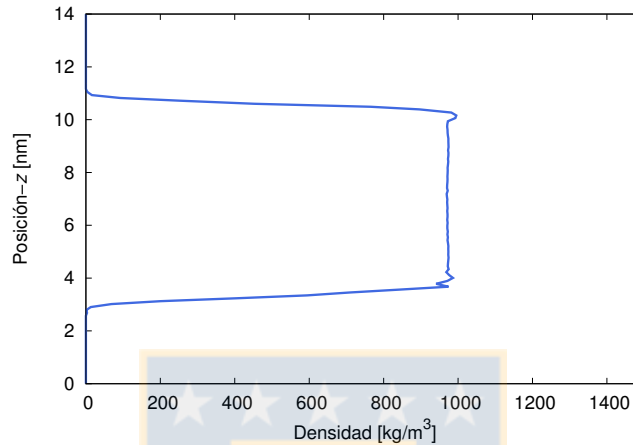


Figura 4.5: Perfil de densidad del agua

Se calcula la densidad del agua para corroborar la simulación del fluido. Se encuentra que el valor es cercano a 998 kg/m^3 y, por ende, consistente con la densidad reportada para el modelo de SPC/E (figura 4.5).

4.1.3. Flujo Electrosmótico

A continuación se muestran y discuten los resultados de la distribución de los iones del canal y el perfil de velocidad de flujo para el sistema de referencia con un campo eléctrico externo aplicado.

4.1.3.1. Distribución de Iones

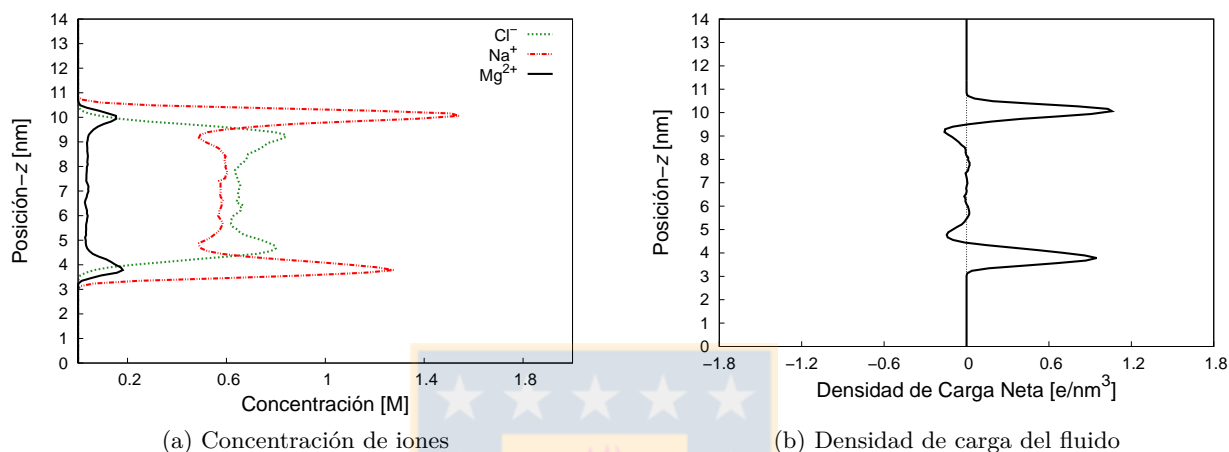


Figura 4.6: Distribución de iones en el sistema de referencia

La figura (4.6) presenta como están distribuidos los iones en el sistema y de ésta se pueden analizar varios aspectos. Específicamente, la figura (4.6a) muestra la concentración de los iones a lo alto del canal y la figura (4.6b) muestra la densidad de carga neta del fluido, calculada a partir de la contribución de cargas de cada especie. Es importante destacar que, cualitativamente, los iones se comportan de forma similar en la cercanía de ambos límites del canal. Esto es una mejora en comparación con trabajos anteriores en los que los perfiles no son simétricos con respecto al eje central del canal [29].

De la figura (4.6a), se observa que tanto el ión magnesio (Mg^{2+}) como el ión sodio (Na^+) presentan un alta concentración cerca de las superficies (alrededor de $z \approx 3,8$ nm y $z \approx 10$ nm) y lo hacen en proporciones similares. Este comportamiento no es obvio, ya que se podría suponer que el Mg^{2+} , al ser un ión divalente y tener una carga mayor que el Na^+ , se vería más atraído por la carga de superficie, aproximándose en su totalidad a éstas; sin embargo, el perfil de concentraciones prueba que el Mg^{2+} está fuertemente hidratado y el impedimento estérico influye en sus interacciones con el sistema. Lo anterior se visualiza en la energía de unión (binding energy) entre los iones y el agua donde la energía $Mg^{2+} - H_2O$ es un orden de magnitud mayor en comparación a las otras dos (ver tabla 4.1). Luego, la concentración de ambos iones disminuye gradualmente por 1 nm. El Mg^{2+} se estabiliza inmediatamente, pero el Na^+ aumenta su concentración por 0,5 nm y luego se estabiliza.

Por su parte, el ión cloruro (Cl^-) aumenta su concentración progresivamente hasta que llega a un punto máximo (en $z \approx 4,5$ y $z \approx 9,5$) y luego desciende durante 1 nm para estabilizarse en el centro del canal.

La descripción global del comportamiento de los iones es coherente con las teorías clásica de la doble capa eléctrica: los contraiones disminuyen su concentración a medida que se alejan de la superficie mientras que los co-iones la aumentan. Sin embargo, al mirar más en detalle, se puede observar en la figura (4.6b) que la densidad de carga fluctúa desde un valor positivo hasta uno negativo y se estabiliza en cero en el centro. Este comportamiento se conoce como inversión de carga [96] y se ha encontrado cuando hay iones multivalentes [97, 98, 99].

Se observa que el punto máximo de carga se encuentra en $z \approx 3,8 \text{ nm}$ y $z \approx 10 \text{ nm}$ y el punto mínimo en $z \approx 4,8 \text{ nm}$ y $z \approx 9,2 \text{ nm}$ consistente con los valores máximos de concentración de los cationes y el ión cloruro, respectivamente.

Luego se observa que entre $z = 5,5 \text{ nm}$ y $z = 8,5 \text{ nm}$ la carga total es cero, por lo que esta zona (de 3 nm) corresponde a seno del fluido. Como el canal tiene $\sim 7 \text{ nm}$ de alto, se puede aproximar el largo de la EDL en cada superficie a 2 nm , valor 5 veces mayor al predicho teóricamente por la longitud de Debye (ver A.2).

Tabla 4.1: Energía de unión entre los iones y el agua

ión - H_2O	Energía de unión por ión [$kJ \cdot mol^{-1} \cdot \text{ión}^{-1}$]
$Cl^- - H_2O$	-305
$Na^+ - H_2O$	-300
$Mg^{2+} - H_2O$	-1540

Calculada a partir de la suma de las interacciones entre el par de moléculas durante 1 [ns] y dividida por la cantidad de iones.

4.1.3.2. Perfil de Velocidad

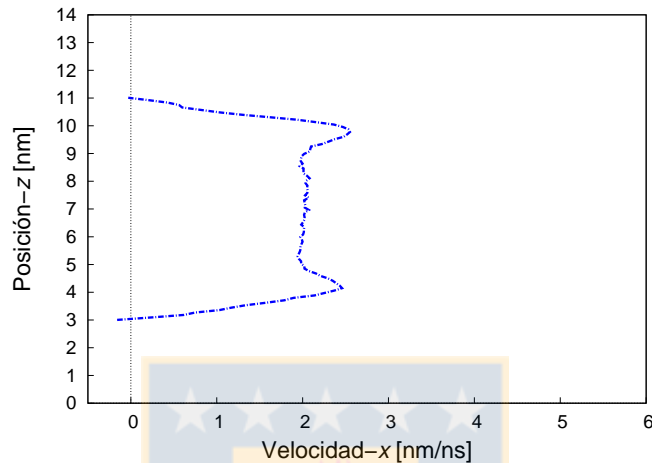


Figura 4.7: Flujo electrosmótico del sistema de referencia

Al observar el flujo electrosmótico (figura 4.7), se observa que va aumentando la velocidad desde las superficies hasta $z = 4 \text{ nm}$ y $z = 10 \text{ nm}$, respectivamente, como predicen las aproximaciones continuas, pero luego la velocidad disminuye a un valor de 2 nm/ns en $z = 5,2 \text{ nm}$ y $z = 8,5 \text{ nm}$. Lo anterior se explica por la inversión de carga dada por la mayor concentración de Cl^- , que se sienten atraídas en dirección opuesta, frenando la velocidad del fluido. Luego se puede observar un flujo pistón, consistente con lo esperado en una zona electroneutra en la que el fluido es arrastrado por fricción viscosa.

Aunque en la figura (4.7) no se muestra donde están las superficies, la velocidad se hace 0 en $z = 3$ y $z = 11 \text{ nm}$. El canal tiene una altura menor a esa distancia (8 nm) por lo que se infiere fácilmente que no hay velocidad nula en la vecindad de las paredes, lo que se condice con la teoría de la capa Stern dinámica y con resultados previos de simulaciones de NEMD (Zhang y colaboradores revisan lo anterior en detalle [29]).

4.1.4. Flujo Poiseuille

A continuación se muestran y discuten los resultados de la distribución de los iones del canal y el perfil de velocidad de flujo para el sistema de referencia con una aceleración equivalente a una

diferencia de presión de 50 atm.

4.1.4.1. Concentración de Iones

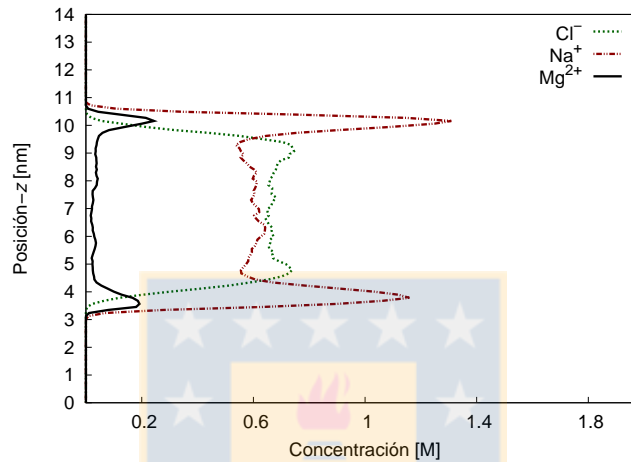


Figura 4.8: Concentración de iones en el sistema de referencia a 50 [atm]

De la concentración de iones (figura 4.8), se puede observar que de forma indiferente si se aplica un campo eléctrico externo o una aceleración, el potencial normal a la superficie es lo suficientemente fuerte para generar una distribución similar en ambos casos. Este es el primer resultado que muestra que la concentración de iones es similar para un flujo Poiseuille como para un flujo electrosmótico a éstas condiciones específicas. No se muestra la densidad de carga del fluido porque no es relevante en el transporte como sí lo es para el flujo electrosmótico, pero cabe señalar que al haber un desbalance de cargas viajando en un misma dirección, se genera una corriente eléctrica llamada “streaming current” [31].

4.1.4.2. Perfil de Velocidad

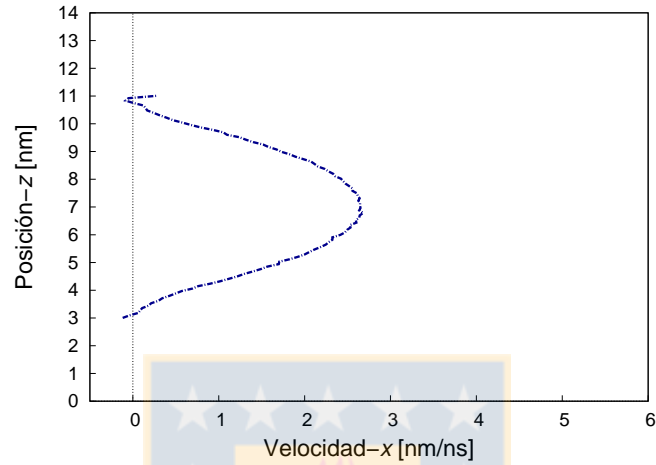


Figura 4.9: Flujo Poiseuille del sistema de referencia

Al observar el flujo Poiseuille (figura 4.9), se observa el típico perfil parabólico en el que la velocidad comienza desde $\sim 0 \text{ nm/ns}$ (cercano a la condición de no deslizamiento) y cuyo valor máximo es $\sim 2,6 \text{ nm/ns}$.

La respuesta lineal del flujo con respecto al aumento de la aceleración se puede observar en el anexo (B.2)

4.2. Sistema con Electrodo

Para analizar los resultados de los sistemas con Electrodo, Parche Hidrofóbico y Grafeno; además de medir los datos considerado todo el largo del canal, se acortó el bin en x y se extrajeron perfiles de velocidad y concentración por zonas, A, B, C, como se puede observar en las figuras (4.10), (4.16) y (4.26).

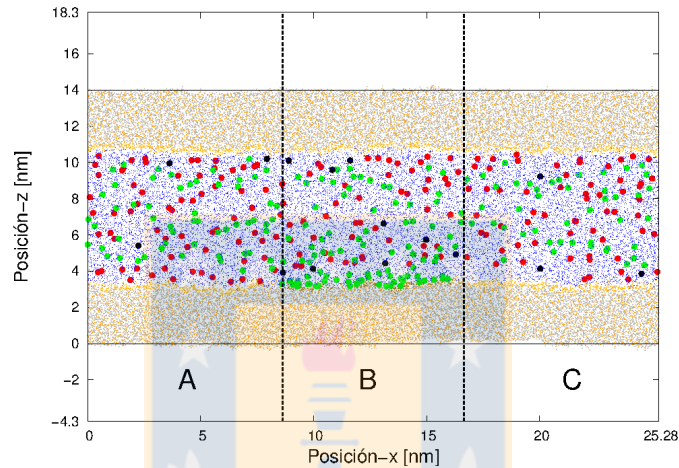


Figura 4.10: Representación del sistema con electrodo
 A y C corresponden a zonas sin modificar del canal, B corresponde a la zona donde se encuentra el electrodo. Si ●, O ●, $Si_{superficie}$ ●, $O_{superficie}$ ●, H_2O ●, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●

4.2.1. Flujo Electrosmótico

4.2.1.1. Distribución de Iones

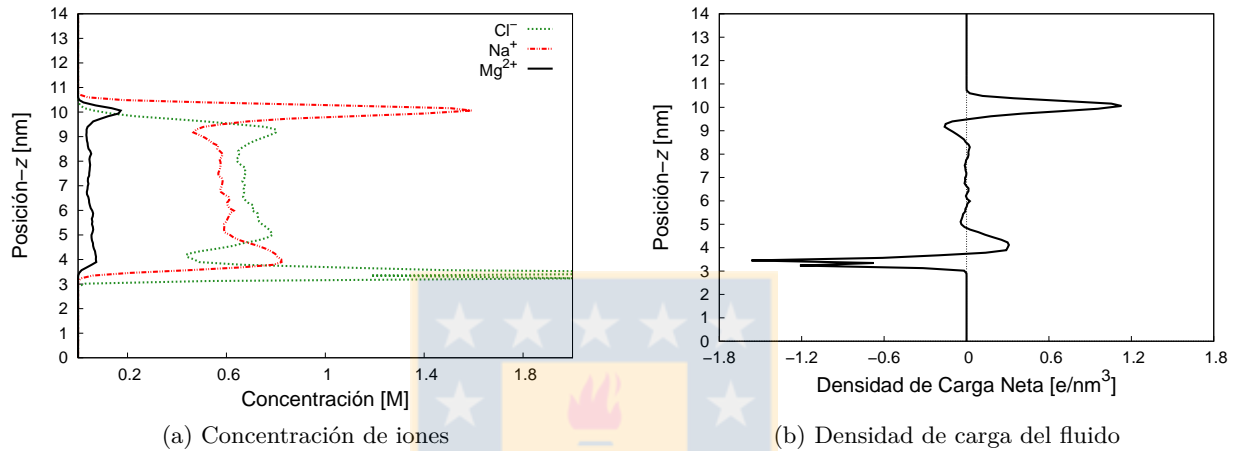


Figura 4.11: Distribución de iones en el sistema con electrodo

Al observar la distribución de iones global en el sistema con electrodo se observa la acumulación de Cl^- en la superficie inferior (figura 4.11a), cambiando completamente el perfil de la densidad de carga (figura 4.11b).

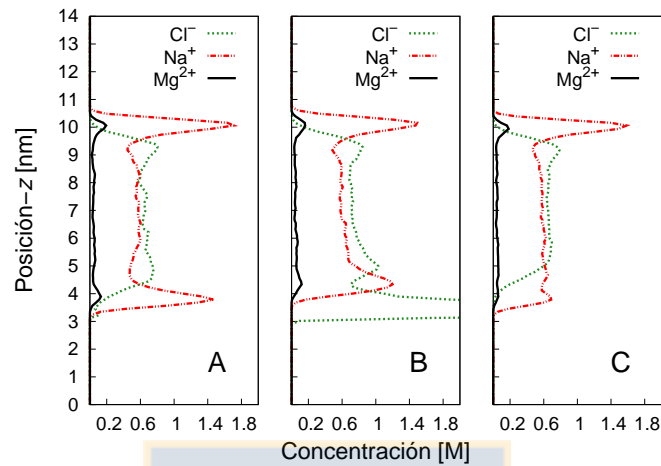


Figura 4.12: Concentración de iones por zonas en el sistema con electrodo

Al ser más detallado y observar por zonas (figuras 4.12 y 4.13), se puede apreciar que en la zona A, tanto la concentración y por consiguiente la densidad de carga neta es muy similar a la del sistema de referencia; sin embargo, al avanzar en la posición x , se observa que en la zona B, donde está el electrodo, hay una gran acumulación de Cl^- y los cationes se acercan al electrodo recién en $z = 4$ nm. Si se observa la densidad de carga en la zona B, esta es opuesta en la pared inferior con respecto a la superior, algo de esperarse debido al cambio de la polaridad; sin embargo, se observa que también hay inversión de carga. Finalmente al analizar el comportamiento en la zona C, se observa que prácticamente en la superficie inferior no se presentan Mg^{2+} y de hecho la cantidad de Na^+ es menor que en la zona A, provocando una zona en la que no hay inversión de carga y el potencial eléctrico normal se estabiliza rápidamente a lo alto del canal.

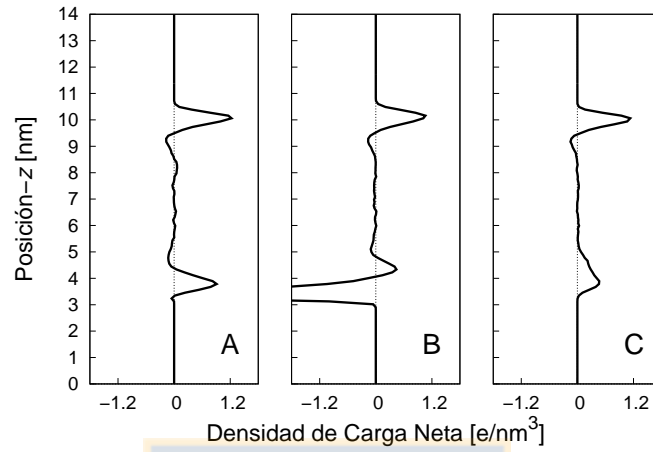


Figura 4.13: Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con electrodo

4.2.1.2. Perfil de Velocidad

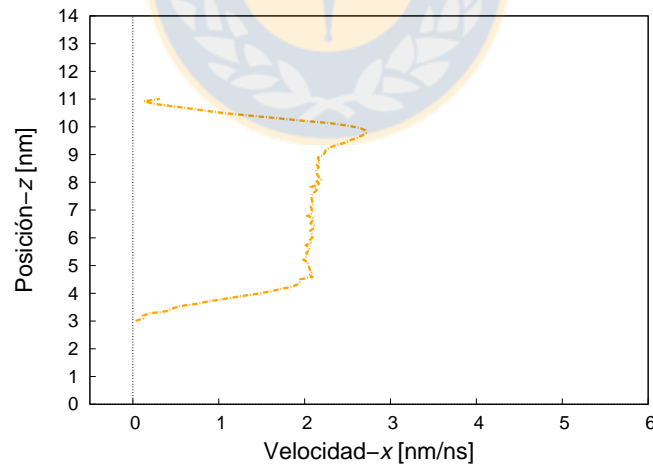


Figura 4.14: Flujo electrosmótico del sistema con electrodo

El flujo electrosmótico general (figura 4.14) presenta una distorsión con respecto al sistema de referencia: Se ve que la parte inferior tiene un retraso con respecto a la parte superior y al sistema

de referencia.

Lo anterior queda de manifiesto al observar la zona B (figura 4.15), en el que hay un retardo del flujo en la parte inferior. Luego en la zona C, la velocidad de flujo aumenta y trata de estabilizarse en la zona A, con un perfil más similar al de referencia, pero seguramente la distancia entre la zona con electrodo y sin electrodo es muy corta para que se estabilice (recordar que la simulación tiene condiciones periódicas). En la zona A, se puede observar con claridad que en la parte superior no hay velocidad igual a cero.

No se presentan resultados para este sistema con flujo Poiseuille porque simulaciones preliminares no mostraron variación y es importante el buen uso de los recursos computacionales.

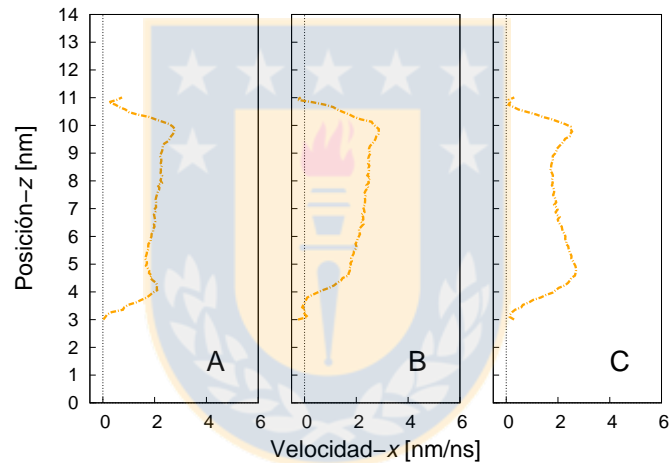


Figura 4.15: Flujo electrosmótico por zonas del sistema con electrodo

4.3. Sistema con Parche Hidrofóbico

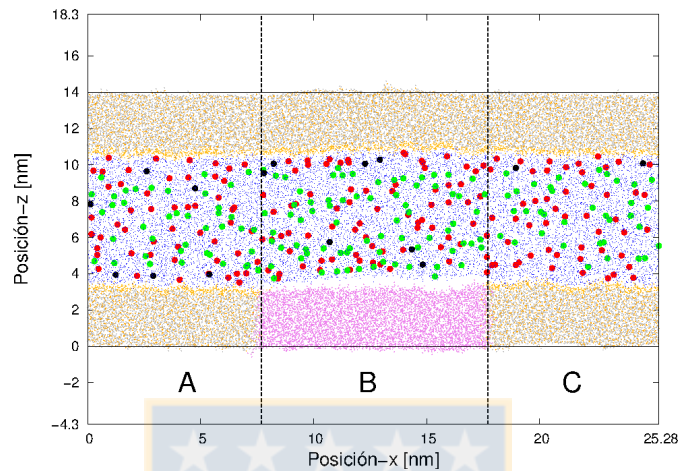


Figura 4.16: Representación del sistema con parche hidrofóbico

A y C corresponden a zonas sin modificar del canal, B corresponde a la zona donde se encuentra el parche hidrofóbico. Si ●, O ●, $Si_{superficie}$ ●, $O_{superficie}$ ●, $Si_{hidrofóbico}$ ●, $O_{hidrofóbico}$ ●, H_2O ●, Cl^- ●, Na^+ ●, Mg^{2+} ●

4.3.1. Flujo Electrosmótico

4.3.1.1. Distribución de Iones

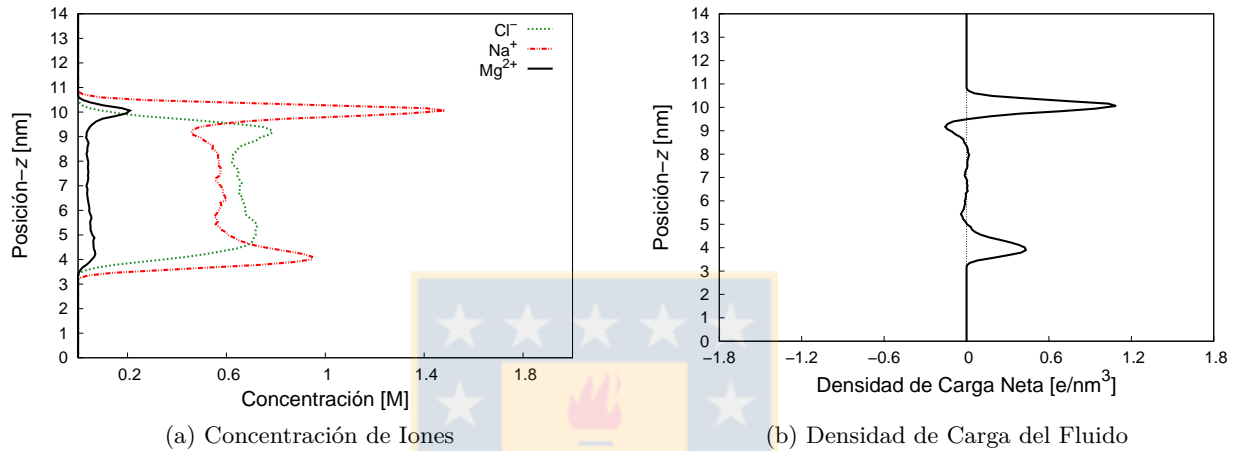


Figura 4.17: Distribución de Iones en el Sistema con Parche Hidrofóbico

Al observar la distribución de iones global (figura 4.17a), se ve que hay menos iones en la cercanía de la superficie inferior en comparación a la superficie superior: No se observa el pico de Cl^- , el de Na^+ es menor y prácticamente no hay Mg^{2+} .

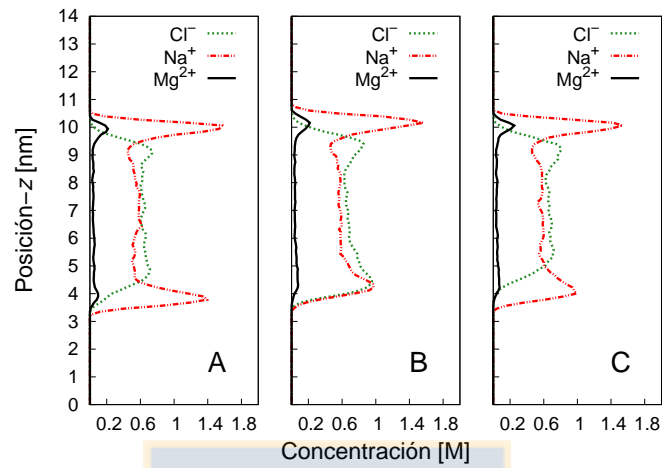


Figura 4.18: Concentración de iones por zonas en el sistema con parche hidrofóbico

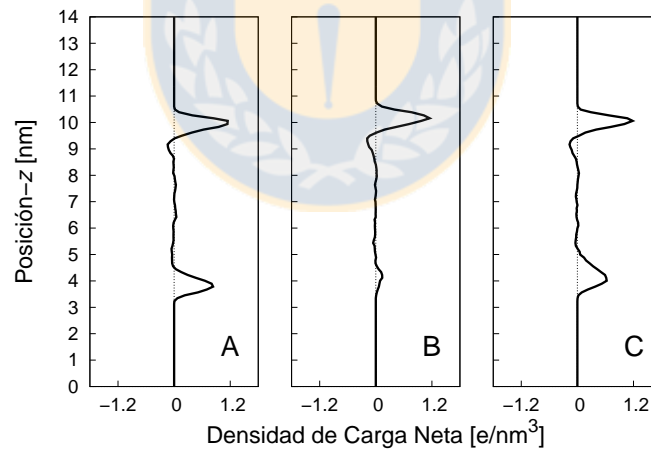


Figura 4.19: Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con parche hidrofóbico

Al analizar por zonas (4.18), se ve que en la zona A el comportamiento es muy similar al sistema de referencia, pero en la zona B, la concentración del Cl^- y el Na^+ siguen una misma curva en la interfase inferior. En el parche hidrofóbico las interacciones entre los iones y la superficie están

dominadas por las fuerzas de van der Waals porque el parche no tiene carga eléctrica.

Al observar la densidad de carga neta por zonas (figura 4.19), se ve que no hay inversión de carga en ninguna de las tres zonas inferiores y que específicamente en la zona B, no hay desbalance de cargas, por lo que tampoco doble capa eléctrica.

4.3.1.2. Perfil de Velocidad

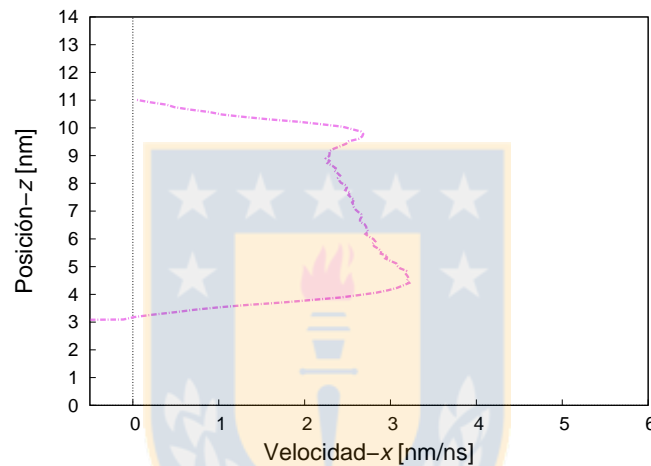


Figura 4.20: Flujo electrosmótico del sistema con parche hidrofóbico

Al observar el perfil de velocidad general (4.20) se ve una distorsión con respecto a la referencia. El perfil en la superficie superior es casi idéntico, pero en la inferior se ve un claro aumento de la velocidad de flujo

Lo anterior se hace más evidente al observar el flujo por zonas (figura 4.21). En la zona B, la velocidad es mayor en la vecindad de la superficie inferior lo que revela una condición de deslizamiento en la superficie. Se observa que el perfil de velocidad empieza ligeramente arriba que en comparación a los otros dos, lo que es coherente debido a la “depletion layer” que se forma [100] y que se visualiza en la figura (4.16) y se discute en más detalle en la sección 4.5.2.

Luego en la Zona C, se ve que el aumento de la velocidad del flujo se desplaza hacia el centro del canal. Probablemente el agua que va más cerca de la superficie durante el parche hidrofóbico, se encuentra de golpe con moléculas en la zona C fuertemente atraídas a la superficie que se mueven más lento por lo que el flujo tiende a subir, alejándose de esta zona parcialmente estancada.

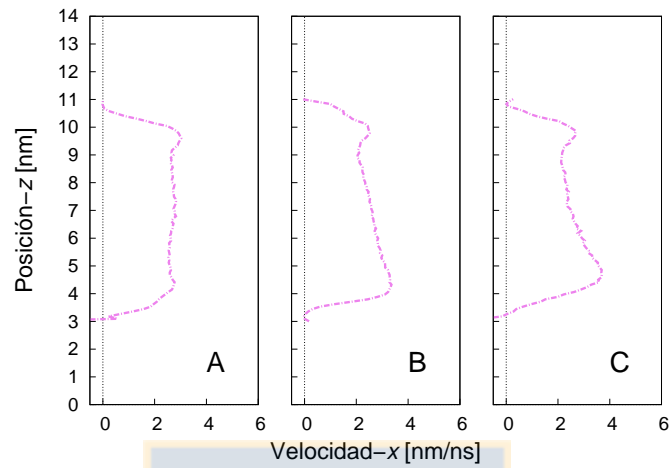


Figura 4.21: Flujo electrosmótico por zonas del sistema con parche hidrofóbico

4.3.2. Flujo Poiseuille

4.3.2.1. Concentración de Iones

El perfil de concentración de iones es prácticamente igual para el caso impulsado por un campo eléctrico. Por lo que se puede extender el razonamiento expuesto aquí para el caso de referencia en sistemas con modificación de la superficie.

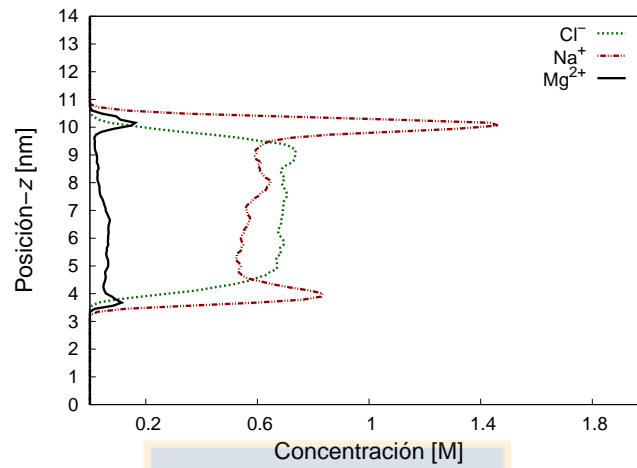


Figura 4.22: Concentración de iones en el sistema con parche hidrofóbico a 50 [atm]

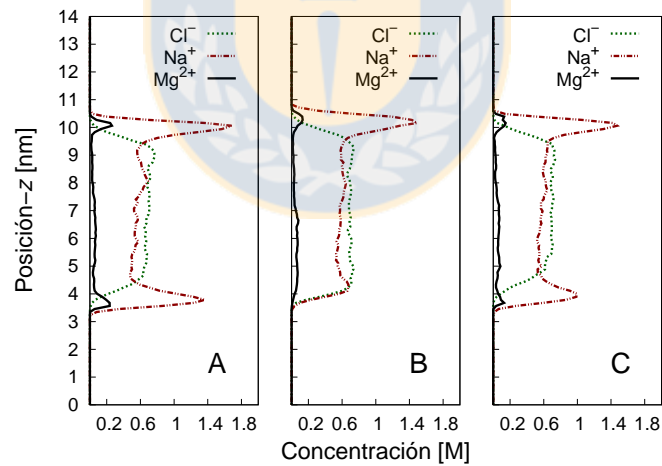


Figura 4.23: Concentración de iones por zonas en el sistema con parche hidrofóbico a 50 [atm]

4.3.2.2. Perfil de Velocidad

En el perfil general (figura 4.24), se observa que la parábola se deformó generando un flujo mayor en la pared inferior

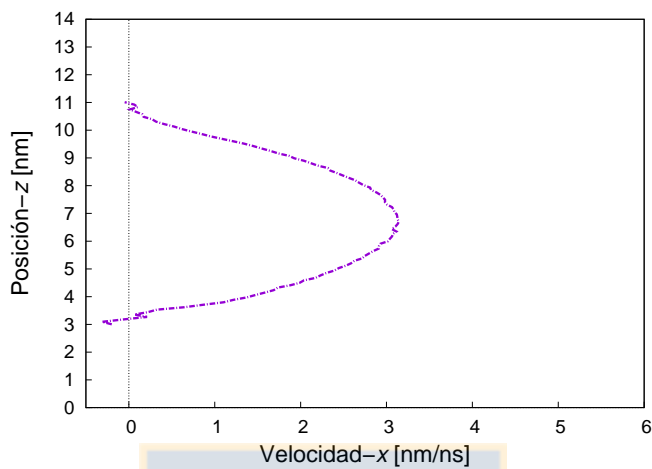


Figura 4.24: Flujo Poiseuille del sistema con parche hidrofóbico

Al analizar por tramos (figura 4.25), se observa como el flujo tiene un perfil parabólico en las zonas A y C, pero que en el B se hace evidente el deslizamiento.

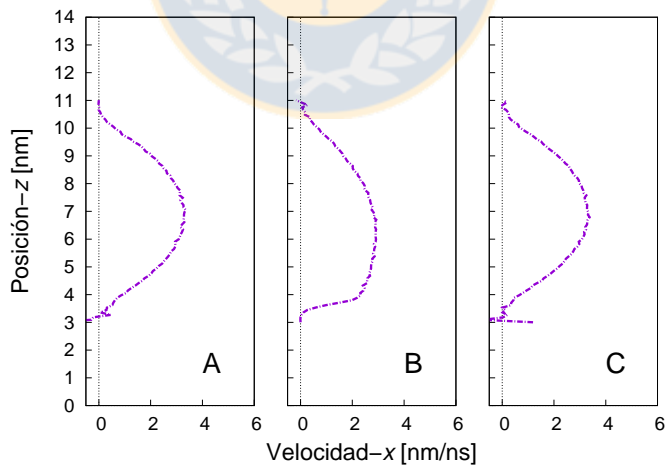


Figura 4.25: Flujo Poiseuille por zonas del sistema con parche hidrofóbico

4.4. Sistema con Grafeno

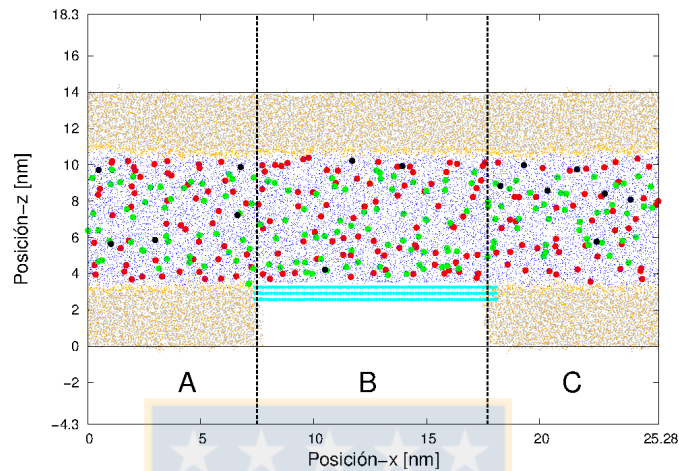


Figura 4.26: Representación del sistema con grafeno

A y C corresponden a zonas sin modificar del canal, B corresponde a la zona donde se encuentra el grafeno.

Si •, O •, $Si_{superficie}$ •, $O_{superficie}$ •, C •, H_2O •, Cl^- •, Na^+ •, Mg^{2+} •

4.4.1. Flujo Electrosmótico

4.4.1.1. Distribución de Iones

Al observar la distribución de iones (4.27), se ve que el ión sodio se acerca globalmente a la superficie, presentando dos picos en la vecindad de la superficie inferior.

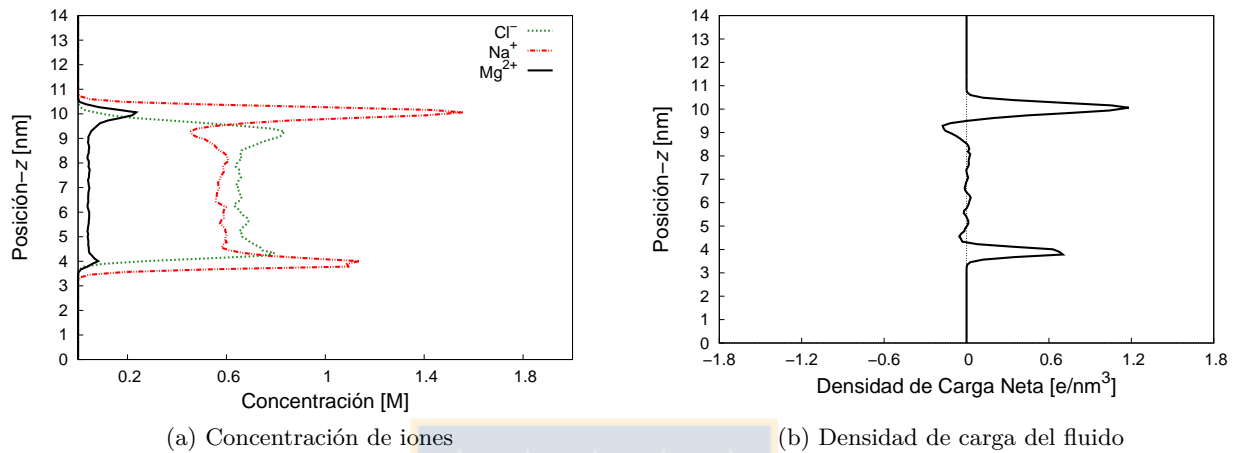


Figura 4.27: Distribución de iones en el sistema con grafeno

Al observar por zonas (figura 4.28), se ve que la zona A es muy similar al sistema de referencia, que la zona C se parece mucho a la del sistema con parche hidrofóbico, pero que la B presenta un comportamiento distinto en el que el Na^+ se acerca más que el Cl^- al grafeno. Las interacciones entre el grafeno y el fluido están determinadas por las fuerzas de van der Waals. De sólo observar los parámetros de los potenciales, se podría pensar que el ion sodio estaría más lejos al tener el parámetro de atracción un valor menor al de los otros dos iones, pero esto muestra la importancia de la hidratación de los iones y como las interacciones son tan complejas que requieren de simulación molecular.

El perfil de densidad por zonas (figura 4.29) muestra un comportamiento muy similar al sistema con parche hidrofóbico, a excepción de la zona B. Sin embargo este desbalance de cargas se debe a las fuerzas de van der Waals dado que no hay EDL sobre una superficie de grafeno.

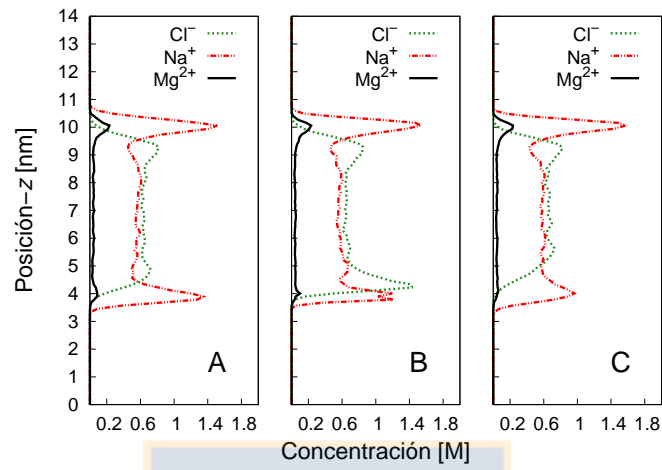


Figura 4.28: Concentración de iones por zonas en el sistema con grafeno

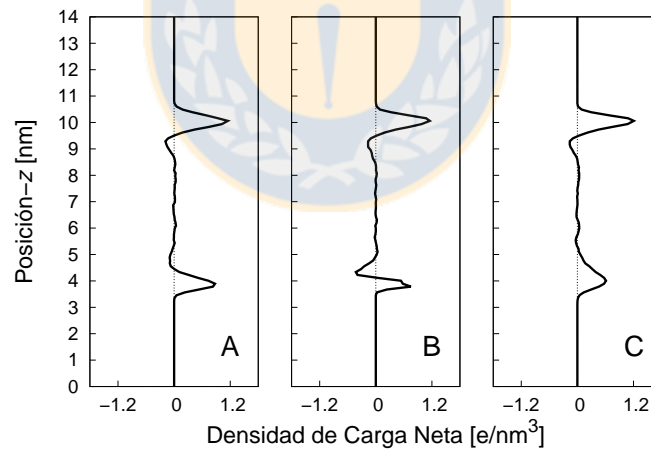


Figura 4.29: Densidad de carga del fluido por zonas en el sistema con grafeno

4.4.1.2. Perfil de Velocidad

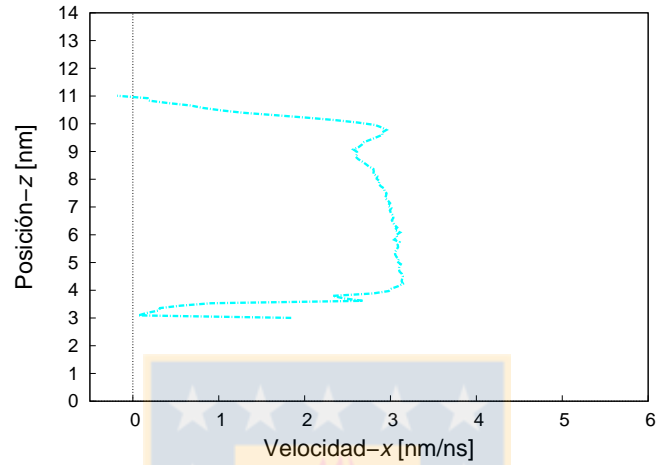


Figura 4.30: Flujo electrosmótico del sistema con grafeno

El perfil general del flujo electrosmótico muestra una clara distorsión y aumento del flujo (figura 4.30).

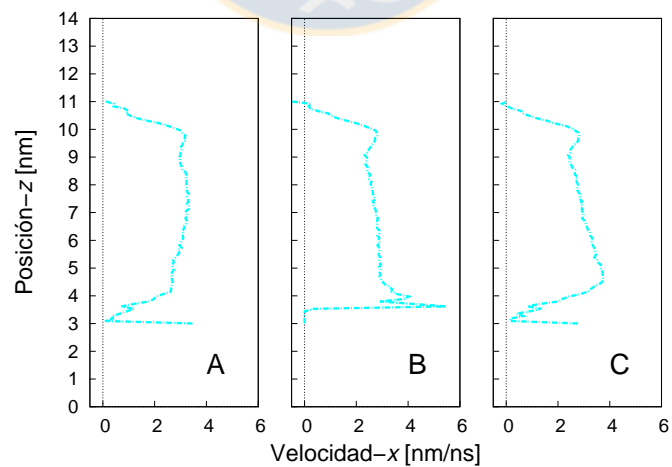


Figura 4.31: Flujo electrosmótico por zonas del sistema con grafeno

Al observar por zonas (figura 4.31), se ve que las tres zonas son muy distintas al caso de referencia. En la zona B se observa el deslizamiento en el grafeno con un primer pico de alta velocidad cerca del grafeno. Este es mucho mayor que en el caso hidrofóbico, mostrando la relevancia que tiene la suavidad del material. Luego en la zona C, se ve como la rugosidad detiene el escurrimiento y el perfil aumenta alejándose de la superficie, y como finalmente en la zona A el aumento de flujo se observa en el centro del canal.

4.4.2. Flujo Poiseuille

4.4.2.1. Concentración de Iones

Nuevamente el perfil de concentración es igual al caso con el campo eléctrico aplicado.

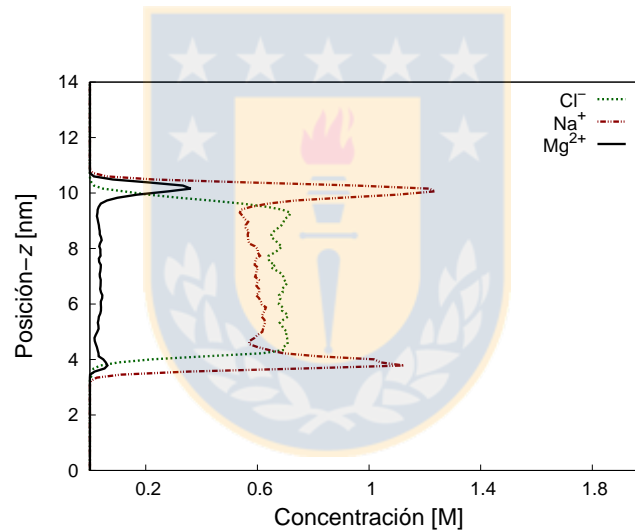


Figura 4.32: Concentración de iones en el sistema con grafeno a 50 [atm]

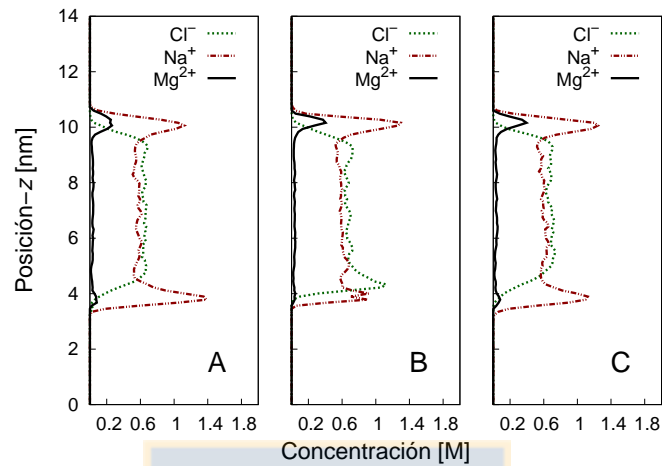


Figura 4.33: Concentración de iones por zonas en el sistema con grafeno a 50 [atm]

4.4.2.2. Perfil de Velocidad

El perfil de velocidad general (figura 4.34) muestra el deslizamiento que se ve más reflejado en el perfil por zonas (figura 4.35), donde el flujo parabólico se ve truncado en $\sim 4 \text{ nm}$. La “slip length” y la “slip velocity” del grafeno en flujo Poiseuille para la misma aceleración utilizada ha sido estimada en 50 nm y 30 m/s [54]. En este caso se observa que la “slip velocity” es de aproximadamente $\sim 3,5 \text{ nm}$, pero hay que considerar que este sistema es muy distinto a un canal de dos placas paralelas de grafeno.

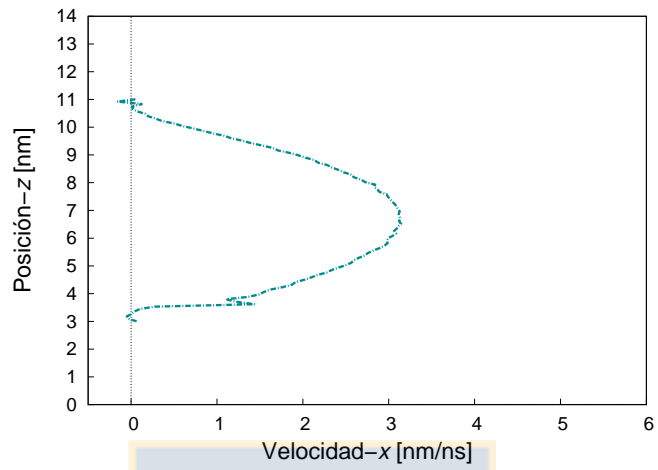


Figura 4.34: Flujo Poiseuille del sistema con grafeno

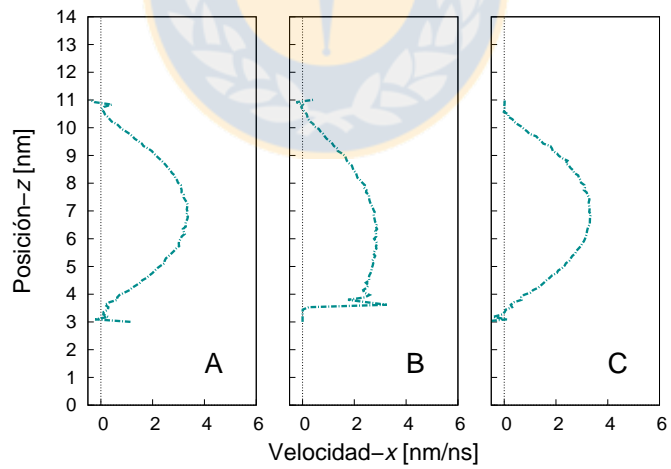


Figura 4.35: Flujo Poiseuille por zonas del sistema con grafeno

4.5. Discusión entre Casos

4.5.1. Flujo Electrosmótico

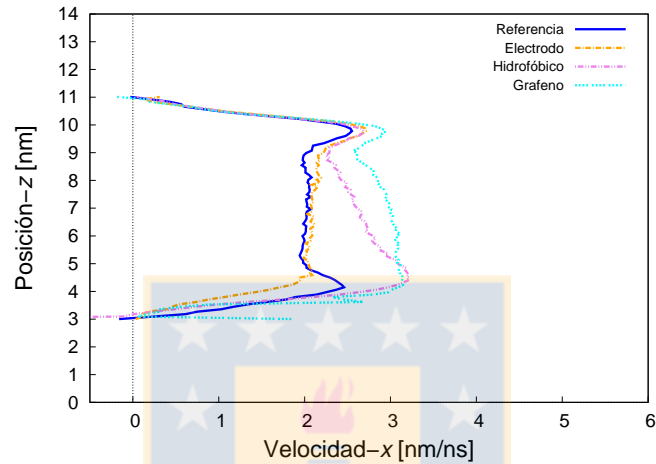


Figura 4.36: Flujo electrosmótico general del sistema de referencia, con electrodo, con parche hidrofóbico y con grafeno

Del perfil general de flujos electrosmóticos se comprueba que la implementación de los parches modificó el flujo en los tres casos. Además se observa que el aumento de flujo más importante fue en el sistema con grafeno. Esto es coherente con resultados que muestran que en superficies suaves el flujo electrosmótico es mayor que en superficies rugosas [28].

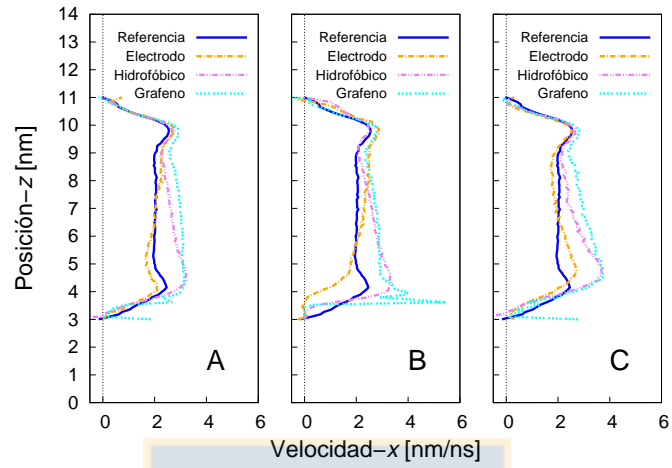


Figura 4.37: Flujo electrosmótico por zonas del sistema de referencia, con electrodo, con parche hidrofóbico y con grafeno

Al observar por zonas (figura 4.37) se ratifica la observación anterior en la que en la zona B se puede apreciar en detalle la distorsión del perfil.

4.5.2. Flujo Poiseuille

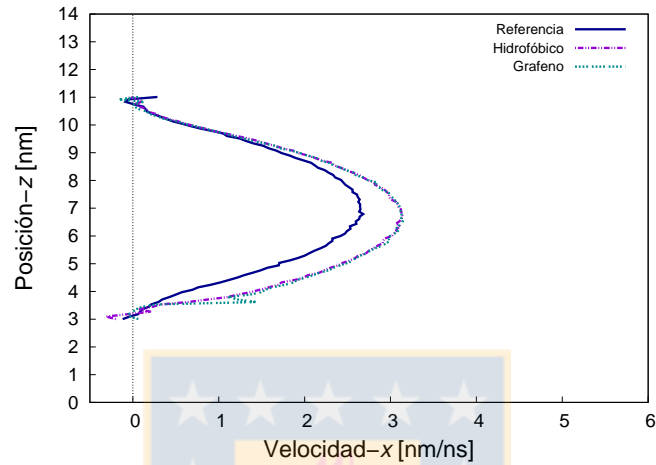


Figura 4.38: Flujo Poiseuille por zonas del sistema de referencia, con parche hidrofóbico y con grafeno

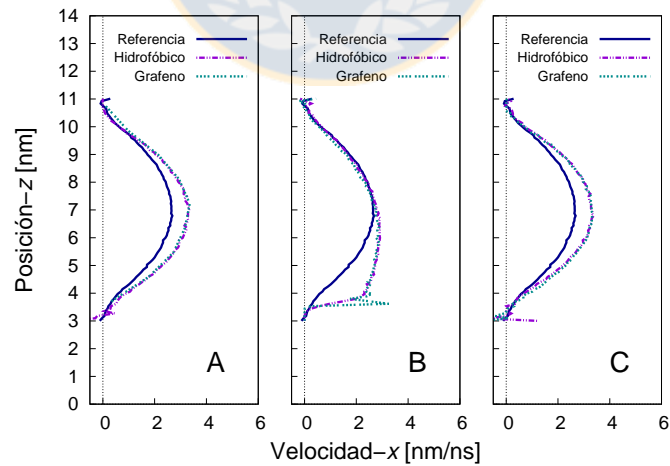


Figura 4.39: Flujo Poiseuille por zonas del sistema de referencia, con parche hidrofóbico y con grafeno

En el flujo Poiseuille general (figura 4.37) se observa el aumento de flujo de los sistemas con parche hidrofóbico y con grafeno que es muy similar para ambos casos.

En el perfil por zonas (figura 4.37) se ve que en la zonas A y C, los sistemas modificados tienen perfiles idénticos. En la zona B, se observa el primer pico de deslizamiento del grafeno que resalta, pero luego el flujo tiene el mismo comportamiento. Esto sugiere que la hidrofobicidad es más significativa que la suavidad de la superficie para una aceleración con el valor utilizado. Lo anterior se explica debido a la “depletion layer”. En ambos casos, el escurrimiento se origina en una zona de mayor densidad, que está alejada a una misma distancia de la superficie. Esto se puede observar con claridad en la figura (4.40), donde en las zonas A y C, los perfiles de densidad del agua se superponen para los tres casos, pero en la zona B, la densidad del agua sobre el parche hidrofóbico y sobre el grafeno está desplazada en $\sim 0,5 \text{ nm}$.

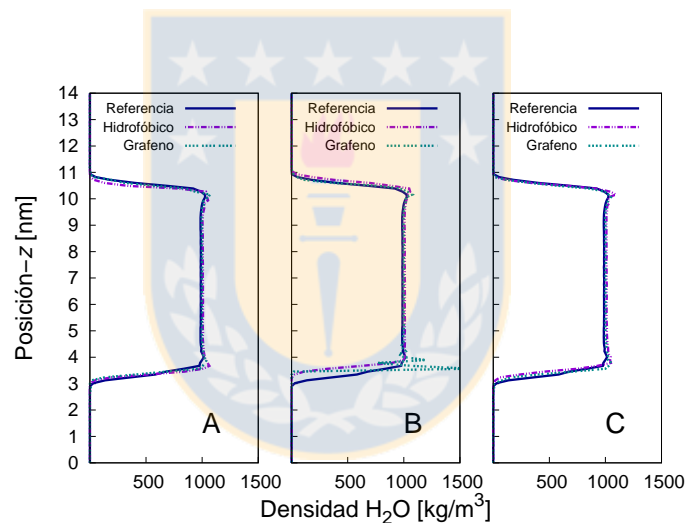


Figura 4.40: Densidad de agua de los tres sistemas

La gran diferencia que tiene el flujo Poiseuille con el flujo electrosmótico es que en este último la distribución de los iones en la EDL determina la fuerza impulsora del transporte del fluido. Al evaluar el perfil de velocidad utilizando un flujo Poiseuille se centra el análisis del deslizamiento en la importancia de la hidrofobicidad y la rugosidad de la superficie, sin considerar la estructura dinámica de la doble capa eléctrica.

La ventaja que presenta la implementación del parche hidrofóbico y el parche de grafeno con respecto al electrodo es que éstos no acumulan iones en su superficie y además no requieren de ener-

gía para funcionar. Además, considerando el alto costo del grafeno, se extiende que, probablemente, la utilización de grafito también sería efectiva.



Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se estudió, con detalle atómico, la interfase sólido-líquido de cuatro canales por los que circula un flujo electrosmótico y un flujo Poiseuille de agua de mar.

5.1. Conclusión General

Del análisis global, se propone como estrategia de mitigación de la polarización de la concentración utilizar parches hidrofóbicos y grafeno multicapa para generar vorticidad en sistemas de nanofiltración de agua de mar debido a que (i) el perfil de flujo Poiseuille fue distorsionado en ambos casos, (ii) la implementación no requiere un gasto energético adicional durante la operación y (iii) no se acumulan iones en la superficie de ambos parches.

5.2. Conclusiones Específicas

El desarrollo de los antecedentes teóricos evidenció la necesidad de utilizar simulación molecular para comprender el fenómeno de la polarización de la concentración que se origina por la presencia de flujos sobre superficies polarizables.

Las simulaciones de Dinámica Molecular y Dinámica Molecular de No Equilibrio, fueron realizadas de forma exitosa en un supercomputador de alto desempeño, donde, de los perfiles de densidad de la sílice y el agua se ven resultados consistentes. Además, se observaron perfiles libres de ruido térmico de concentración y velocidad de las distintas especies que revelan detalles estructurales y dinámicos del sistema.

El estudio del sistema de referencia, reveló una distribución de iones en la que la presencia de el ión magnesio generó inversión de carga en la vecindad de la superficie, modificando la estructura de la dobla capa eléctrica. Además, el perfil del flujo electrosmótico presentó dos picos de alta velocidad en la vecindad de la superficie, coherentes con la distribución de iones y un perfil plano en el centro. Por su parte, el perfil de flujo Poiseuille en este sistema describió una parábola perfecta.

Los perfiles de concentración ya sea utilizando un campo eléctrico aplicado o una aceleración fueron idénticos.

El estudio de los sistemas con modificación en la superficie inferior reveló distorsión de la doble capa eléctrica en todos los canales. Al analizar el flujo electrosmótico, la implementación de los parches (eléctrico, hidrofóbico, grafeno) distorsionó el perfil de velocidad. A su vez, la implementación del parche hidrofóbico y del grafeno generaron un aumento similar del flujo Poiseuille debido al deslizamiento originado por la “depletion layer”.



Referencias

- [1] Igor A Shiklomanov, John C Rodda, et al. *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century (International Hydrology Series)*, volume 13. Cambridge University Press, 2003.
- [2] A. Hoekstra and M. Mekonnen. *Global water scarcity: monthly blue water footprint compared to blue water availability for the world's mayor river basins, Value of Water Research Report Series*. UNESCO-IHE, 2011.
- [3] Departamento de Asuntos Economicos y Sociales de Naciones Unidas (ONU-DAES). Decenio internacional para la acción el agua fuente de vida 2005-2015. <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/scarcity.shtml>. En línea 02/14.
- [4] Chile cuida su Agua. *Estrategia Nacional de Recursos Hídricos 2012 -2015*.
- [5] Departamento de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. Región para America Latina y el Caribe. Chile: Diagnóstico de la gestión de los recursos hídricos. Technical report, Banco Mundial, 2011.
- [6] Tom M. Pankratz. *IDA Desalination Yearbook 2013-2014*. Media Analytics Ltd, 2013.
- [7] Banco Nacional Americas. Capacidad de agua desalinizada en Chile hacia el 2016. <http://www.bnamericas.com/news/aguasyresiduos/capacidad-de-agua-desalinizada-aumentara-en-chile-hacia-el-2016-segun-aqualogy>, 2010. En línea 02/14.
- [8] Richard Baker. *Membrane Technology and Applications*. Wiley, 2004.
- [9] C. Fritzmann, J. Lowenberg, T. Wintgens, and T. Melin. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 2007.

- [10] Menachem Elimelech and William A Phillip. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. *Science*, 333(6043):712–717, 2011.
- [11] Science magazine: Desalination freshens up, 2006.
- [12] Panorama UdeC. Planta desalinizadora creada por UdeC ícono en el día del emprendimiento. <http://www.udec.cl/panoramaweb2/2013/04/planta-desalinizadora-creada-por-udec-icno-en-el-dia-del-emprendimiento/>, Abril 2013. En línea 02/14.
- [13] Awwa Research Foundation. *A Novel Approach to Seawater Desalination Using Dual Staged Nanofiltration*. 2006.
- [14] Kah Peng Lee, Tom C. Arnot, and Davide Mattia. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370:1–22, 2011.
- [15] A. Sagle and B. Freeman. *The Future of Desalination in Texas*, chapter Fundamentals of membrane for water treatment, pages 137–153. Texas Water Development Board, 2004.
- [16] Kai Loon Chen, Lianfa Song, Say Leong Ong, and Wun Jern Ng. The development of membrane fouling in full-scale ro processes. *Journal of Membrane Science*, 232:63–72, 2004.
- [17] Neil R. Haria and Christian D. Lorenz. Ion exclusion and electrokinetic effects resulting from electro-osmotic flow of salt solutions in charged silica nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(17):5935, 2012.
- [18] Thor Thorse and Haradl Flogstad. Nanofiltration in drinking water treatment, literature review. Technical report, Techneau, 2006. Colophon.
- [19] N Hilal, H Al-Zoubi, NA Darwish, AW Mohamma, and M Abu Arabi. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170(3):281–308, 2004.
- [20] Nancy H. Lin, Myung man Kim, Gregory T. Lewis, and Yoran Cohen. Polymer surface nano-structuring of reverse osmosis membrane for fouling resistance and improved flux performance. *Journal of Materials Chemistry*, 20:4642–4652, 2010.

- [21] Saqib Shirazi, Che-Jen Lin, and Dong Chen. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes, a critical review. *Desalination*, 250(1):236–248, 2010.
- [22] Lianfa Song and Menachem Elimelech. Theory of concentration polarization in crossflow filtration. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91(19):3389–3398, 1995.
- [23] Sébastien Déon, Patrick Dutournié, Patrick Fievet, Lionel Limousy, and Patrick Bourseau. Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions. *Water research*, 2013.
- [24] Karen L. Bellman. *Identification of Low Potential Onset of Concentration Polarization and Concentration Polarization Mitigation in Water Desalination Membranes*. PhD thesis, The Ohio State University, 2011.
- [25] Thomas A Zangle, Ali Mani, and Juan G Santiago. Theory and experiments of concentration polarization and ion focusing at microchannel and nanochannel interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3):1014–1035, 2010.
- [26] Frank M White and Isla Corfield. *Viscous fluid flow*, volume 2. McGraw-Hill New York, 1991.
- [27] Raquel Salcedo-Díaz, Pedro García-Algado, Miriam García-Rodríguez, Julio Fernández-Sempere, and Francisco Ruiz-Beviá. Visualization and modelling of the polarization layer in crossflow reverse osmosis in a slit-type channel. *Journal of Membrane Science*, 2014.
- [28] Chengbin Zhang, Pengfei Lu, and Yongping Chen. Molecular dynamics simulation of electroosmotic flow in rough nanochannels. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 59(0):101 – 105, 2014.
- [29] Hui Zhang, Ali A Hassanali, Yun Kyung Shin, Chris Knight, and Sherwin J Singer. The water-amorphous silica interface: analysis of the stern layer and surface conduction. *The Journal of Chemical Physics*, 134:024705, 2011.
- [30] Shaurya Prakash, Aigars Piruska, Enid N Gatimu, Paul W Bohn, Jonathan V Sweedler, and Mark A Shannon. Nanofluidics: systems and applications. *Sensors Journal, IEEE*, 8(5):441–450, 2008.

- [31] A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, and J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2):194 – 224, 2007. Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France.
- [32] Alexandra Höltzel and Ulrich Tallarek. Ionic conductance of nanopores in microscale analysis systems: Where microfluidics meets nanofluidics. *Journal of separation science*, 30(10):1398–1419, 2007.
- [33] J Lyklema, S Rovillard, and Joël De Coninck. Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unraveled. *Langmuir*, 14(20):5659–5663, 1998.
- [34] George Karniadakis, Ali Beskok, Narayana Rao Aluru, et al. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*, volume 29. Springer, 2006.
- [35] Brian J Kirby. *Micro-and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. Cambridge University Press, 2010.
- [36] Henrik Bruus. *Theoretical Microfluidics*. New York: Oxford University Press, 2008.
- [37] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press, 2011.
- [38] David M. Huang, Christian Sendner, Dominik Horinek, Roland R. Netz, and Lydéric Bocquet. Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship. *Phys. Rev. Lett.*, 101:226101, Nov 2008.
- [39] Kah Peng Lee, Hannah Leese, and Davide Mattia. Water flow enhancement in hydrophilic nanochannels. *Nanoscale*, 4:2621–2627, 2012.
- [40] Eduardo R Cruz-Chu, Aleksei Aksimentiev, and Klaus Schulten. Water-silica force field for simulating nanodevices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43):21497–21508, 2006.
- [41] Ali A Hassanali, Hui Zhang, Chris Knight, Yun Kyung Shin, and Sherwin J Singer. The dissociated amorphous silica surface: model development and evaluation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(11):3456–3471, 2010.
- [42] Ali A Hassanali and Sherwin J Singer. Model for the water-amorphous silica interface: The undissociated surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(38):11181–11193, 2007.

- [43] LT Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1):1–38, 2000.
- [44] Christian D Lorenz, Paul S Crozier, Joshua A Anderson, and Alex Travesset. Molecular dynamics of ionic transport and electrokinetic effects in realistic silica channels. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(27):10222–10232, 2008.
- [45] Oleksandr Isaienko and Eric Borguet. Hydrophobicity of hydroxylated amorphous fused silica surfaces. *Langmuir*, 29(25):7885–7895, 2013.
- [46] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SV Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [47] Liang Yan, Yue Bing Zheng, Feng Zhao, Shoujian Li, Xingfa Gao, Bingqian Xu, Paul S Weiss, and Yuliang Zhao. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. *Chemical Society Reviews*, 41(1):97–114, 2012.
- [48] Fereshte Taherian, Valentina Marcon, Nico FA van der Vegt, and Frédéric Leroy. What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir*, 29(5):1457–1465, 2013.
- [49] Wei Xiong, Jefferson Zhe Liu, Ming Ma, Zhiping Xu, John Sheridan, and Quanshui Zheng. Strain engineering water transport in graphene nanochannels. *Physical Review E*, 84(5):056329, 2011.
- [50] Sumedh P Surwade, Sergei N Smirnov, Ivan V Vlassiuk, Raymond R Unocic, Gabriel M Veith, Sheng Dai, and Shannon M Mahurin. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature nanotechnology*, 2015.
- [51] David Cohen-Tanugi and Jeffrey C Grossman. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano letters*, 12(7):3602–3608, 2012.
- [52] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [53] Xiaoting Jia, Mario Hofmann, Vincent Meunier, Bobby G Sumpter, Jessica Campos-Delgado, José Manuel Romo-Herrera, Hyungbin Son, Ya-Ping Hsieh, Alfonso

- Reina, Jing Kong, et al. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, 323(5922):1701–1705, 2009.
- [54] Sridhar Kumar Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and Peter J. Davis. Slip length of water on graphene: Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 136(2):024705, 2012.
- [55] J Marti, J Sala, and E Guardia. Molecular dynamics simulations of water confined in graphene nanochannels: From ambient to supercritical environments. *Journal of Molecular Liquids*, 153(1):72–78, 2010.
- [56] Harvey A Zambrano. *Molecular Dynamics Studies of Nanofluidic Devices*. PhD thesis, 2011.
- [57] Herman JC Berendsen. *Simulating the physical world: hierarchical modeling from quantum mechanics to fluid dynamics*. Cambridge University Press, 2007.
- [58] Andrew R. Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson Education, 2001.
- [59] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [60] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle mesh ewald: An $n \log(n)$ method for ewald sums in large systems. *The Journal of chemical physics*, 98(12):10089–10092, 1993.
- [61] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [62] In-Chul Yeh and Max L Berkowitz. Ewald summation for systems with slab geometry. *The Journal of chemical physics*, 111(7):3155–3162, 1999.
- [63] Herman JC Berendsen, J Pl M Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and JR Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [64] Anirban Mudi and Charusita Chakravarty. Effect of the berendsen thermostat on the dynamical properties of water. *Molecular Physics*, 102(7):681–685, 2004.

- [65] Giovanni Ciccotti, Raymond Kapral, and Alessandro Sergi. Non-equilibrium molecular dynamics. In *Handbook of Materials Modeling*, pages 745–761. Springer, 2005.
- [66] Michael Thomas and Ben Corry. Thermostat choice significantly influences water flow rates in molecular dynamics studies of carbon nanotubes. *Microfluidics and Nanofluidics*, pages 1–7, 2014.
- [67] Wm. G. Hoover and C. G. Hoover. Nonequilibrium molecular dynamics. *Condensed Matter Physics*, 8(2(42)):247–260, 2005.
- [68] T Werder, Jens Honore Walther, RL Jaffe, T Halicioglu, and P Koumoutsakos. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(6):1345–1352, 2003.
- [69] Harvey A Zambrano, Jens H Walther, Petros Koumoutsakos, and Ivo F Sbalzarini. Thermophoretic motion of water nanodroplets confined inside carbon nanotubes. *Nano letters*, 9(1):66–71, 2008.
- [70] Jens Honore Walther, R Jaffe, Timur Halicioglu, and Petros Koumoutsakos. Carbon nanotubes in water: structural characteristics and energetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(41):9980–9987, 2001.
- [71] Richard L Jaffe, Pedro Gonnet, Thomas Werder, Jens H Walther, and Petros Koumoutsakos. Water-carbon interactions 2: calibration of potentials using contact angle data for different interaction models. *Molecular Simulation*, 30(4):205–216, 2004.
- [72] Jens H. Walther, Konstantinos Ritos, Eduardo R. Cruz-Chu, Constantine M. Megaridis, and Petros Koumoutsakos. Barriers to superfast water transport in carbon nanotube membranes. *Nano Letters*, 13(5):1910–1914, 2013. PMID: 23521014.
- [73] Urs Zimmerli, Pedro G Gonnet, Jens H Walther, and Petros Koumoutsakos. Curvature induced l-defects in water conduction in carbon nanotubes. *Nano letters*, 5(6):1017–1022, 2005.
- [74] U.S. Department of Energy. *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, version 2*. 1994.

- [75] Francisco Pizarro. Evaluación de un sistema piloto de agua de mar, Mayo 2013. Informe de memoria de título para optar al título de ingeniero civil químico, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.
- [76] Armand Ajdari. Electro-osmosis on inhomogeneously charged surfaces. *Physical review letters*, 75(4):755, 1995.
- [77] Ning Hu, Ye Ai, and Shizhi Qian. Field effect control of electrokinetic transport in micro/nanofluidics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1):1150–1167, 2012.
- [78] T Maleki, Saeed Mohammadi, and Babak Ziaie. A nanofluidic channel with embedded transverse nanoelectrodes. *Nanotechnology*, 20(10):105302, 2009.
- [79] Marie Julia Fuest, Caitlin Boone, Kaushik Rangharajan, A Terrence Conlisk, and Shaurya Prakash. A three state nanofluidic field effect switch. *Nano letters*, 2015.
- [80] VA Bakaev and WA Steele. On the computer simulation of a hydrophobic vitreous silica surface. *The Journal of chemical physics*, 111(21):9803–9812, 1999.
- [81] Yves Guissani and Bertrand Guillot. A numerical investigation of the liquid-vapor coexistence curve of silica. *Journal of Chemical Physics*, 104(19):7633–7644, 1996.
- [82] S Tsuneyuki, M Tsukada, H Aoki, and Y Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 61(7):869, 1988.
- [83] Norman T Huff, Ersan Demiralp, Tahir Cagin, and William A Goddard III. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures. *Journal of non-crystalline solids*, 253(1):133–142, 1999.
- [84] Harvey A Zambrano, Marie Pinti, AT Conlisk, and Shaurya Prakash. Electrokinetic transport in a water–chloride nanofilm in contact with a silica surface with discontinuous charged patches. *Microfluidics and nanofluidics*, 13(5):735–747, 2012.
- [85] Glenn K Lockwood and Stephen H Garofalini. Proton dynamics at the water–silica interface via dissociative molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
- [86] HJC Berendsen, JR Grigera, and TP Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.

- [87] Santiago Romero-Vargas Castrillón, Nicolás Giovambattista, Ilhan A Aksay, and Pablo G Debenedetti. Effect of surface polarity on the structure and dynamics of water in nanoscale confinement. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(5):1438–1446, 2009.
- [88] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, and Herman J.C Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3):327 – 341, 1977.
- [89] S Koneshan, Jayendran C Rasaiah, RM Lynden-Bell, and SH Lee. Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25 c. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(21):4193–4204, 1998.
- [90] James P Larentzos and Louise J Criscenti. A molecular dynamics study of alkaline earth metal- chloride complexation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(45):14243–14250, 2008.
- [91] Sony Joseph and NR Aluru. Hierarchical multiscale simulation of electrokinetic transport in silica nanochannels at the point of zero charge. *Langmuir*, 22(21):9041–9051, 2006.
- [92] Douwe Jan Bonthuis, Dominik Horinek, Lydéric Bocquet, and Roland R Netz. Electrokinetics at aqueous interfaces without mobile charges. *Langmuir*, 26(15):12614–12625, 2010.
- [93] HA Zambrano, Jens Honore Walther, and RL Jaffe. Molecular dynamics simulations of water on a hydrophilic silica surface at high air pressures. *Journal of Molecular Liquids*, 198:107–113, 2014.
- [94] Thomas Ulrich Werder. *Multiscale simulations of carbon nanotubes in aqueous environments*. PhD thesis, Diss., Technische Wissenschaften, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 15832, 2005, 2005.
- [95] Konstantinos Ritos, Davide Mattia, Francesco Calabrò, and Jason M Reese. Flow enhancement in nanotubes of different materials and lengths. *The Journal of chemical physics*, 140(1):014702, 2014.
- [96] Johannes Lyklema. Overcharging, charge reversal: chemistry or physics? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291(1):3–12, 2006.

- [97] P Kékicheff, S Marcelja, TJ Senden, and VE Shubin. Charge reversal seen in electrical double layer interaction of surfaces immersed in 2: 1 calcium electrolyte. *The Journal of chemical physics*, 99(8):6098–6113, 1993.
- [98] Koen Besteman, Marcel AG Zevenbergen, Hendrik A Heering, and Serge G Lemay. Direct observation of charge inversion by multivalent ions as a universal electrostatic phenomenon. *Physical review letters*, 93(17):170802, 2004.
- [99] Christian D. Lorenz and Alex Travesset. Charge inversion of divalent ionic solutions in silica channels. *Phys. Rev. E*, 75:061202, Jun 2007.
- [100] Adelé Poynor, Liang Hong, Ian K Robinson, Steve Granick, Zhan Zhang, and Paul A Fenter. How water meets a hydrophobic surface. *Physical review letters*, 97(26):266101, 2006.



Apéndice A

Cálculos

A.1. Iones en el Sistema

La densidad molecular del agua corresponde a aproximadamente $33,3$ [*moleculas* · *nm*⁻³]. Así la cantidad de moléculas es:

$$n_{H_2O} = V \times 33,3[\text{moleculas} \cdot \text{nm}^{-3}]$$

$$n_{H_2O} = 25,28[\text{nm}] \times 2,528[\text{nm}] \times 7[\text{nm}] \times 33,3[\text{moleculas} \cdot \text{nm}^{-3}] = 14896,92[\text{moleculas}]$$

$$n_{H_2O} = 14897[\text{moleculas}]$$

Con este valor y las concentraciones de la tabla (3.2) se determinó la cantidad de iones.

$$n_i^0 = (c_i \times N_A) \times \left(\frac{n_{H_2O}}{N_A} \times M_{H_2O} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$n_i^0 = c_i \times n_{H_2O} \times M_{H_2O} \quad (\text{A.2})$$

Donde n_i^0 es la cantidad inicial de la especie i , c_i la concentración de la especie i , M_{H_2O} la masa molar del agua y N_A el número de avogadro.

$$n_{Cl^-}^0 = \frac{0,56576[mol \cdot kg_{H_2O}^{-1}] \times 14897 \times 18,01520[g \cdot mol^{-1}]}{1000[g \cdot kg^{-1}]} = 151,83506$$

$$n_{Na^+}^0 = \frac{0,48616[mol \cdot kg_{H_2O}^{-1}] \times 14897 \times 18,01520[g \cdot mol^{-1}]}{1000[g \cdot kg^{-1}]} = 130,47252$$

$$n_{Mg^{2+}}^0 = \frac{0,03980[mol \cdot kg_{H_2O}^{-1}] \times 14897 \times 18,01520[g \cdot mol^{-1}]}{1000[g \cdot kg^{-1}]} = 10,68127$$

Así, se determinó que al sistema entran 152 Cl^- , 130 Na^+ y 11 Mg^{2+} . Sin embargo, al adquirir una densidad de carga, la concentración aumenta. La densidad de carga superficial σ es de $-0,55 e^-/nm^2$. La carga que adquiere cada superficie del canal está dada por:

$$q_{superficie} = \sigma \times A \quad (\text{A.3})$$

Donde A es el área superficial.

Sistema de Referencia

En este sistema el área de cada superficie es:

$$A = 25,28 \times 2,528 = 63,908[nm^2]$$

Por lo que la carga de cada superficie es:

$$q_{superficie} = -0,55 \times 63,908 = 35,15[e^-]$$

Al considerar ambas superficies, la cantidad de cargas negativas que hay corresponde a $70 e^-$. Para agregar cationes, se consideró la contribución de las cargas de cada ión en el seno del fluido.

$$\frac{q_{Na^+}}{q_{Na^+} + q_{Mg^{2+}}} = \frac{Na^+}{Na^+ + 2 \times Mg^{2+}} = \frac{130}{130 + 2 \times 11} = 0,855$$

$$\frac{q_{Mg^{2+}}}{q_{Na^+} + q_{Mg^{2+}}} = \frac{Mg^{2+}}{Na^+ + 2 \times Mg^{2+}} = \frac{11}{130 + 2 \times 11} = 0,145$$

Así la cantidad de cationes a agregar es

$$n_{Na^+}^s = 0,855 \times 70 = 59,85 \approx 60$$

$$n_{Mg^{2+}}^s = \frac{0,145 \times 70}{2} = \frac{10,15}{2} \approx 5$$

Y la cantidad total de iones que hay en el sistema es de $152 Cl^-$, $190 Na^+$ y $16 Mg^{2+}$.

Sistema con Electrodo

El electrodo tiene una densidad de carga de superficie de $|4\sigma|$ y tiene un largo de 8 nm ubicado justo en el centro del canal por ende su área es de:

$$A_E = 8 \times 2,528 = 20,224$$

Así, la carga superfie del canal se calculó con la ecuación (A.3).

$$q_{superficie arriba} = \sigma \times A = 35,15 \approx 35[e^-]$$

$$q_{superficie\ abajo\ sin\ electrodo} = \sigma \times (A - A_E) = -0.55 \times (63.908 - 20.224) = -24.02 \approx -24[e^-]$$

$$q_{superficie\ electrodo} = |4\sigma| \times A_E = 4 \times 0.55 \times 20.224 = 44.49 \approx 44[e^-]$$

Así el aumento de Cl^- es directo a la carga de superficie del electrodo y para los otros casos, se utilizó la misma razón de contribución de cargas. Así queda un sistema con 196 Cl^- , 181 Na^+ y 11 Mg^{2+}

Sistema con Parche Hidrofóbico y con Grafeno

El parche hidrofóbico y el de grafeno no tienen densidad de carga de superficie y poseen un largo de $\sim 10\ nm$ por ende su área es de:

$$A_P = 10 \times 2,528 = 25,28$$

Así, la carga superficie del canal se calculó con la ecuación (A.3).

$$q_{superficie\ arriba} = \sigma \times A = 35,15 \approx 35[e^-]$$

$$q_{superficie\ abajo\ sin\ parche} = \sigma \times (A - A_P) = -0.55 \times (63.908 - 25.28) = -21.24 \approx -21[e^-]$$

Se utilizó la misma razón de contribución de cargas de los cationes y ambos sistemas quedaron con 152 Cl^- , 178 Na^+ y 15 Mg^{2+} .

A.2. Longitud de Debye

De acuerdo a la ecuación (1.4) se calcula la longitud de Debye utilizando las concentraciones de la tabla (3.2).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_b T}{e^2 \sum n_i z_i^2}} \quad (A.4)$$

Se reacomoda utilizando el número de avogadro N_A

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_b T}{e^2 N_A \sum c_i z_i^2}} \quad (\text{A.5})$$

Y se puede dejar expresada en función de la fuerza iónica I

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_b T}{e^2 N_A 2I}} \quad (\text{A.6})$$

Donde la fuerza iónica corresponde a:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{A.7})$$

(Notar que para sales monovalentes, la fuerza iónica es igual a la concentración de la sal).

Suponiendo una densidad de agua de $1,0 \text{ kg/dm}^3$, en la ecuación (A.7), se reemplazan las concentraciones.

$$I = \frac{1}{2} \left(0,56576 \times (-1)^2 + 0,48616 \times 1^2 + 0,0398 \times 2^2 \right) = 0,60556 \left[\text{mol/dm}^3 \right]$$

Reemplazando los valores en (A.6) se obtiene la longitud

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{80.1 \times 8.85418781762 \cdot 10^{-12} [C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}] \times 1.3806488 \cdot 10^{-23} [C \cdot V \cdot K^{-1}] \times 300 [K]}{(-1,602176565 \cdot 10^{-19} [C])^2 \times 6.02214129 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}] \times 2 \times 0.60556 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \times 1000 [\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}]}}$$

$$\lambda_D = 3,96108 \cdot 10^{-10} [m] \approx 0,4 [nm]$$

A.3. Aceleración equivalente a ΔP

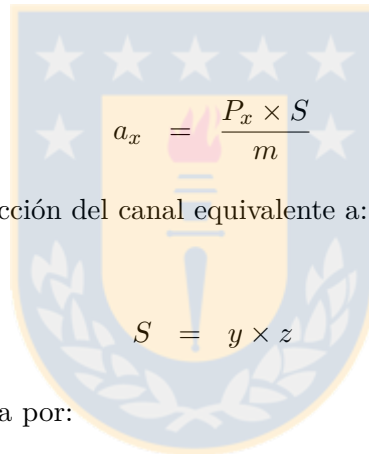
La relación entre la aceleración y la presión está dada por la segunda ley de Newton y la definición de presión:

$$F_x = m \times a_x \tag{A.8}$$

$$P_x = \frac{F_x}{S} \tag{A.9}$$

Combinandolas se tiene:

$$P_x \times S = m \times a_x$$



Donde S corresponde a la sección del canal equivalente a:

$$S = y \times z$$

Así la aceleración queda dada por:

$$a_x = \frac{y \times z \times P}{\left(\frac{n_{H_2O}}{N_A}\right) \times M_{H_2O}}$$

Para 50 [atm] la aceleración aplicada

$$a_x = \frac{7 [nm] \times 2,528 [nm] \times (50 [atm] \times 101,325 [kPa \cdot atm^{-1}] [kJ \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}] (1 \times 10^{-9})^3 [m^3 \cdot nm^{-3}])}{\left(\frac{14897}{6,022 \times 10^{23}} [mol]\right) \times M_{H_2O}}$$

En unidades acordes al código es de:

$$a_x \times M_{H_2O} = 3.624 \times 10^{-3} [kJ \cdot nm^{-1} \cdot mol^{-1}]$$

En unidades SI :

$$a_x = 3.624 \times 10^{-3} \left[(10^3 J) \cdot (10^9 m^{-1}) \cdot \left(\frac{1}{18.0152 \times 10^{-3} kg^{-1}} \right) \right] = 2.011 \times 10^{11} [m \cdot s^{-2}]$$



Apéndice B

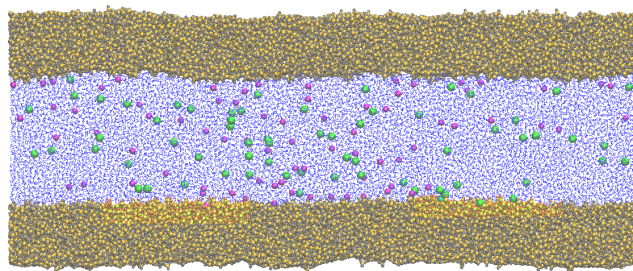
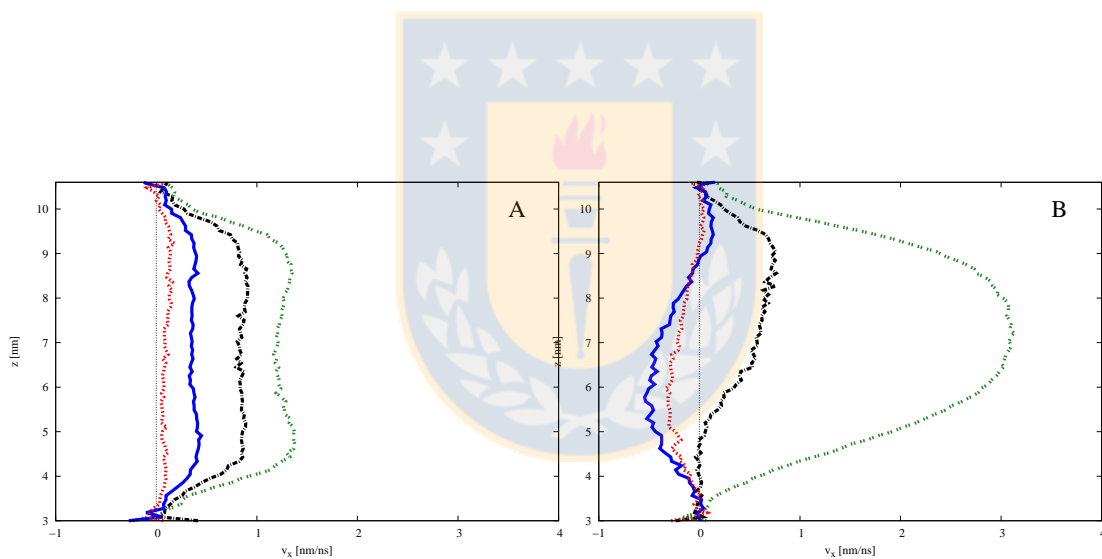
Figuras

B.1. Respuesta del Flujo Electromótico

Se observa una respuesta lineal del flujo electromótico a medida que se varía el campo eléctrico, con simulaciones realizadas en FASTTUBE.

B.1.1. Sistemas de KCl

Previo a la formulación de la tesis, se realizaron simulaciones de soluciones de cloruro de potasio en el que se adicionaron electrodos en la superficie de un sistema impulsado por varios campos eléctricos. Los resultados sugirieron la posibilidad de estudiar un sistema más complejo, como el agua de mar que incluye iones divalentes (figuras B.1 y B.2)

Figura B.1: Sketch del sistema de KCl con electrodosFigura B.2: Perfiles de flujo electrosmótico utilizando campos eléctricos de 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 V/nm para un canal simple (A) y uno con electrodos (B)

(H. Zambrano, N. Vásquez, M. Fuest, S. Prakash A.T. Conlisk, para ser enviado a ACSNano)

B.2. Respuesta del Flujo Poiseuille

Se observa una respuesta lineal del flujo Poiseuille a medida que se varía la aceleración.

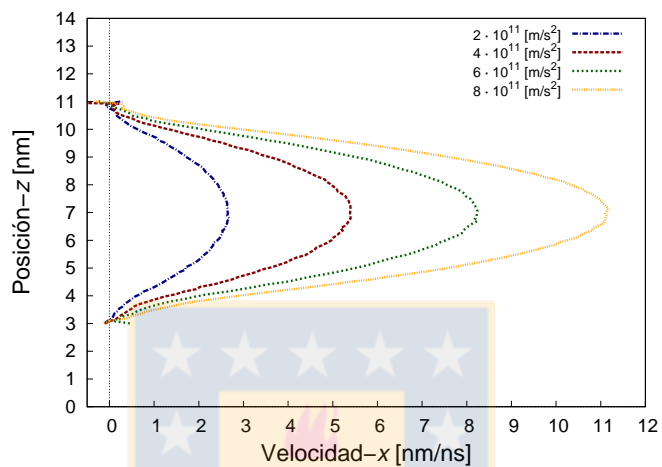


Figura B.3: Perfiles de flujo Poiseuille para presiones de 50, 100, 150, 200 [atm]



Apéndice C

Rutinas

C.1. Asignación de Carga de Superficie

Archivo: /home/nico/Documents/WriteAtoms.f

Página 1 de 5

Archivo: /home/nico/Documents/WriteAtoms.f

Página 2 de 5

```

SUBROUTINE WriteAtoms(iter,info)
!-----
! Modules
!-----
USE m_fasttube
USE m_ctrl
USE m_options
IMPLICIT NONE
!-----
! Arguments
!-----
INTEGER,INTENT(IN) :: iter
INTEGER,INTENT(OUT) :: info
!-----
! Local variables
!-----
INTEGER :: i,j,k,count_Si,count_Os,bincount,counterH,count_atoms0s
INTEGER :: ios,len,ipart,jpart,Nz,Nx,idx,f,count_particles
INTEGER :: count_atomsSidop,count_atomsOsdop,count_atomsSi
INTEGER, DIMENSION(:), POINTER :: bincounter
LOGICAL :: lopen
REAL(MK) :: t0,rval,idx,poss_P
REAL(MK) :: dx,rdx,xdist,xdist2,dst,dsb
REAL(MK) :: xvai,maxbincounter,Nps,maximum
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: SURFX
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: SURFDop
REAL(MK), DIMENSION(:,:), POINTER :: binLimits
REAL(MK), DIMENSION(:,:), POINTER :: binatoms
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: maxvbin
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: maxvalues
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: maxvaluesdop

CHARACTER(LEN=MXCHR) :: file
count_Si = 0
count_Os = 0
count_atoms0s = 0
count_atomsSi = 0
count_atomsOsdop = 0
count_atomsSidop = 0
count_atomsEL = 0
count_particles = 0
bincount = 0
counterH = 0
f = 0
Nz = 0
Nx = 100 !take care
dst = 0.349_MK
dsb = 0.35611_MK
ipart = 0
jpart = 0
xdist = 0.0_MK
xdist2 = 0.0_MK
xvai = 0.0_MK
dx = 0.0_MK
rdx = 0.0
rval = 0.0_MK
idx = 0.0_MK
maxbincounter = 0.0_MK
maximum = 0.0_MK
allocate(binatoms(Nx,Npart))
binatoms = 0.0_MK
allocate(SURFX(Nx))
SURFX = 0.0_MK

allocate(SURFDop(Nx))
SURFDop = 0.0_MK
allocate(binLimits(2,Nx))
binLimits = 0.0_MK
allocate(bincounter(Nx))
bincounter = 0
allocate(maxvbin(Npart))
maxvbin = 0.0_MK
allocate(maxvalues(Nx))
maxvalues = 0.0_MK
allocate(maxvaluesdop(Nx))
maxvaluesdop = 0.0_MK

!-----
! Initialise
!-----
CALL substart('WriteAtoms',t0,info)
!-----
! Compute name of file as a concatenation of the prefix (postfile) and
! the current time step and open file
!-----
WRITE(file, '(A,18.8,A)') 'atoms',iter, '.dat'
ilen = LEN_TRIM(file)
print*, 'file:', file(1:ilen)
!-----
! Open the file
!-----
OPEN(10,FILE=file,ACTION='WRITE',FORM='FORMATTED',IOSTAT=ios)
!-----
! Check if open failed
!-----
IF (ios.NE.0) THEN
WRITE(*, '(2A)') 'Error opening output file: ',file(1:ilen)
info = -1
GOTO 9999
ENDIF
!-----
! Compute the location of the upper right corner
!-----
IF (lboxsize) THEN
mxmxg = mxmxgIN
mxming = mxmingIN
ELSE
mxmxg = mxming + mlen
ENDIF
!-----
! Charges Modif. put comments if you need to keep the charges values on the atoms.dat
!-----
DO ipart=1, Npart
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.11) THEN
op(ipart)=
ENDIF
ENDDO
DO ipart=1, Npart
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.16) THEN
op(ipart)=
ENDIF
ENDDO
DO ipart=1, Npart
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.21) THEN

```

Archivo: /home/nico/Documentos/WriteAtoms.f

Página 3 de 5

```

      qp(ipart)=0
    ENDIF
  ENDDO

  DO ipart=1, Npart
    IF (ap(ATTR_TYPE,ipart).EQ.22) THEN
      qp(ipart)=0
    ENDIF
  ENDDO

  !=====
  !Binning the system in x direction
  !-----
  ! Nx = ya definido
  dx = (mLen(1))/REAL(Nx,MK)
  rdx = 1.0/M/dx

  !-----
  ! find the highest/lowest (z) of the silica atoms on the slabs
  ! in order to put surface partial charges (ds => surface depthin nm)
  !-----
  !lower silica slab
  !-----
  !inicializando variables
  !-----
  xdistr = 0.0_MK
  xdistr2 = dx
  bincounter = 0

  !Límites de los bins
  DO f=1,Nx
    binlimits(1,f) = REAL((f)*xdistr2,MK)
    binlimits(2,f) = REAL(((f)*xdistr2)-dx,MK)
  ENDDO

  !saving particles z positions in each bin and global number of particles
  DO f=1, Nx
    DO ipart=1, Npart
      IF (xp(1,ipart) < LT.binlimits(1,f) .AND. xp(1,ipart) > GE.binlimits(2,f)) THEN
        IF (ap(ATTR_TYPE,ipart).EQ.11.OR.ap(ATTR_TYPE,ipart).EQ.16) THEN
          binatoms(f,ipart) = xp(3,ipart)
          counterH = counterH + 1
        ENDIF
      ENDIF
    ENDDO
  ENDDO

  !finding particle MAX z-position inside each bin
  DO f=1,Nx
    DO j=1,Npart
      maxinbin(j) = binatoms(f,j)
      ! print *, 'hola chile'
    ENDDO
    ! print *, 'hola chile'
    maximum = MAXVAL(maxinbin)
    maxvalues(f) = maximum
    maxinbin = 0.0_MK
    maximum = 0.0_MK
  ENDDO

  !-----
  !finding lower limit of the surfacial region
  DO f=1,Nx

```

Archivo: /home/nico/Documentos/WriteAtoms.f

Página 4 de 5

```

      SURFX(f) = maxvalues(f) - dsb
    ENDDO

    print *, 'higher surface limit of the bottom slab'
    print *, maxvalues
    print *, 'lower surface limit of the bottom slab'
    print *, SURFX

  !-----
  !Asignacion de cargas superficiales pared inferior
  !-----
  DO f=1,Nx
    DO jpart=1,Npart
      IF (binatoms(f,jpart).GE.SURFX(f).AND.binatoms(f,jpart).LE.maxvalues(f)) THEN

        IF (ap(ATTR_TYPE,jpart).EQ.11) THEN
          qp(jpart)=0.0295 !cambiar esto
          count_atomsS1 = count_atomsS1 + 1
        ENDIF

        IF (ap(ATTR_TYPE,jpart).EQ.16) THEN
          qp(jpart)=0.0295 !cambiar esto
          count_atomsOs = count_atomsOs + 1
        ENDIF
      ENDIF
    ENDDO
  ENDDO

  print*, 'surface Si atoms', count_atomsS1
  print*, 'surface Os atoms', count_atomsOs

  !-----
  !TOP slab (top si and Os)
  !-----
  !inicializando variables (tratamos de usar los mismos arreglos por economia)
  !-----
  xdistr = 0.0_MK
  xdistr2 = dx
  bincounter = 0
  counterH = 0
  binatoms = 0.0_MK
  maxinbin = 0.0_MK
  binlimits = 0.0_MK

  !-----
  !Límites de los bins
  DO f=1,Nx
    binlimits(1,f) = REAL((f)*xdistr2,MK)
    binlimits(2,f) = REAL(((f)*xdistr2)-dx,MK)
  ENDDO

  !saving particles z positions in each bin and global number of particles
  DO f=1, Nx
    DO ipart=1, Npart
      IF (xp(1,ipart) < LT.binlimits(1,f) .AND. xp(1,ipart) > GE.binlimits(2,f)) THEN
        IF (ap(ATTR_TYPE,ipart).EQ.21.OR.ap(ATTR_TYPE,ipart).EQ.22) THEN
          binatoms(f,ipart) = xp(3,ipart)
          counterH = counterH + 1
        ENDIF
      ENDIF
    ENDDO
  ENDDO

  print*, 'binatoms counter', counterH

  !-----
  !finding particle MIN z-position inside each bin (MINIMIZATION)

```

Archivo: /home/nico/Documentos/WriteAtoms.f

Página 5 de 5

```

      DO f=1,Nx
        DO j=1,Npart
          maxinbin(j) = binatoms(f,j)
          ! print *, 'hola chile'
        ENDDO
        ! print *, 'hola chile dop'
        maximum = MINVAL(maxinbin,MASK = maxinbin .GT. 0.0_MK)
        maxvaluesdop(f) = maximum
        maxinbin = 0.0_MK
        maximum = 0.0_MK
      ENDDO

  !-----
  !finding lower limit of the surfacial region
  DO f=1,Nx
    SURFXdop(f) = maxvaluesdop(f) + dst
  ENDDO

  print *, 'Lower surface limit of the top slab'
  print *, maxvaluesdop
  print *, 'higher surface limit of the top slab'
  print *, SURFXdop

  !-----
  !Asignacion de cargas superficiales slab superior
  !-----
  DO f=1,Nx
    DO jpart=1,Npart
      IF (binatoms(f,jpart).LE.SURFXdop(f).AND.binatoms(f,jpart).GE.maxvaluesdop(f)) THEN
        IF (ap(ATTR_TYPE,jpart).EQ.21) THEN
          qp(jpart)=0.0295 !cambiar esto
          count_atomsSidop = count_atomsSidop + 1
        ENDIF

        IF (ap(ATTR_TYPE,jpart).EQ.22) THEN
          qp(jpart)=0.0295 !cambiar esto
          count_atomsOsdop = count_atomsOsdop + 1
        ENDIF
      ENDIF
    ENDDO
  ENDDO

  print*, 'surface Si dop atoms', count_atomsSidop
  print*, 'surface Os dop atoms', count_atomsOsdop

  !-----
  ! Write the header
  !-----
  WRITE(10, '(18,6E18.10)') Npart,maximg,maxaxg
  !-----
  ! Write the atoms
  !-----
  DO i=1,Npart
    WRITE(10, '(6E18.10,3I8,2E14.6)') xp(1:3,i),vp(1:3,i),ap(1:3,i),mass(i),qp(i)
  ENDDO
  CLOSE(10)
  !-----
  ! Return
  !-----
  9999 CONTINUE
  CALL substop('WriteAtoms',t0,info)
  RETURN
END SUBROUTINE WriteAtoms

```

C.2. Cálculo de Densidad

File: /media/8B72-E5B7/post2dens.f

Page 1 of 4

```

PROGRAM post2dens
!-----
! Modules
!-----
USE m_fasttube
USE m_ctrl
USE m_options
IMPLICIT NONE
!-----
! Local variables
!-----
REAL(MK) :: dcomz,dcomy,dcomz,totmass
REAL(MK) :: comx,comy,comz,totmass_S11
REAL(MK) :: comx_0,comy_0,comz_0,totmass_0
REAL(MK) :: comx_H,comy_H,comz_H,totmass_H
REAL(MK) :: comx_Si,comy_Si,comz_Si,totmass_Si
REAL(MK) :: comx_Os,comy_Os,comz_Os,totmass_Os,cbin2
REAL(MK) :: Zmax,W,Zmin,W,cbin,offset,cbinr,rdz2,dz2
REAL(MK) :: smax,smax2,smax3,smax4,dx,rdx,volumex
REAL(MK) :: dz3,rdz3,cbin3,ell,e12,noel
REAL(MK) :: rdr,rdz,dr,dz,xval,yval,zval,rval,volume
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: mass_C1
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: mass_Na
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: mass_Mg
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: dens_C1
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: dens_Na
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: dens_Mg
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: conc_C1
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: conc_Na
REAL(MK), DIMENSION(:), POINTER :: conc_Mg
LOGICAL :: lcenter,lion_type,idx3
INTEGER :: Nr,Nz,ir,ipart,idx,idx,Mz,idx2
INTEGER :: inout,i,j,k,istat,h
INTEGER :: info,ilen,ncount
INTEGER :: sh,s_on_type_id,type_Mg
INTEGER :: type_C1,type_Na
INTEGER, DIMENSION(:), POINTER :: iparticle
INTEGER :: nparticle,mystep,myproc,niter
CHARACTER(LEN=256) :: fastlib
CHARACTER(LEN=MXCHR) :: file

Nz = 200
Mz = 200

ALLOCATE(mass_C1(Nz))
ALLOCATE(mass_Na(Nz))
ALLOCATE(mass_Mg(Nz))
ALLOCATE(dens_C1(Nz))
ALLOCATE(dens_Na(Nz))
ALLOCATE(dens_Mg(Nz))
ALLOCATE(conc_C1(Nz))
ALLOCATE(conc_Na(Nz))
ALLOCATE(conc_Mg(Nz))

volume = 0.0_MK
volumex = 0.0_MK
mass_C1 = 0.0_MK
mass_Na = 0.0_MK
mass_Mg = 0.0_MK
dens_C1 = 0.0_MK
dens_Na = 0.0_MK
dens_Mg = 0.0_MK
conc_C1 = 0.0_MK
conc_Na = 0.0_MK
conc_Mg = 0.0_MK
smax = 0.0_MK
smax2 = 0.0_MK

```

File: /media/8B72-E5B7/post2dens.f

Page 2 of 4

```

smax3 = 0.0_MK
smax4 = 0.0_MK
zval = 0.0_MK
xval = 0.0_MK
offset = 0.0_MK
lcenter = .FALSE.
niter = 100
sh = 0
s = 0
idx = 0
!-----
! Initialise
!-----
CALL getarg(0,prname)
ilenprg = LEN_TRIM(prname)
postfmt = 'UNFORMATTED'
bondfmt = 'FORMATTED'
bondfile = 'bonds.dat'
anglefmt = 'FORMATTED'
anglefile = 'angles.dat'
torsionfmt = 'FORMATTED'
torsionfile = 'torsions.dat'
mol_file_fmt = 'FORMATTED'
mol_file = 'molecules.dat'
ilenbond = LEN_TRIM(bondfile)
l1ist = .FALSE.
lbond = .FALSE.
ldat = .FALSE.
lmoi = .FALSE.
lion_type = .TRUE.
type_C1 = 0
type_Na = 0
type_Mg = 24
mlen(1) = mlen(1)*10
mlen(2) = mlen(2)*10
mlen(3) = mlen(3)*10
!-----
! Read input arguments
!-----
CALL InputArg(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
! Get the environment variable FASTLIB
CALL GETENV('FASTLIB',fastlib)
ilen = LEN_TRIM(fastlib)
IF (ilen.GT.0) THEN
WRITE(namesfile,'(2A)') fastlib(1:ilen), '/atoms.lib'
ELSE
namesfile = 'atoms.lib'
ENDIF
!-----
! Defaults
!-----
CALL InitTables(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
comx = 0.0_MK
comy = 0.0_MK
comz = 0.0_MK
ncount = 0
IF (.NOT.lstar) THEN
! Read post file
DO is=1(1),f1s(1),f1s(3)
PRINT *,i

```

File: /media/8872-E5B7/post2dens.f

Page 3 of 4

```

!-----
! Create the post file names
!-----
CALL CreatePost(i,info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
!-----
! Read the post files
!-----
CALL ReadPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ncount=ncount+1
IF (ncount.EQ.1) THEN
CALL ReadDat(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
IF (lmo1) CALL Link(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ENDIF
!-----
!computation of the density inside the bins
!-----
dx = (mlen(1)/REAL(Nz,MK))
dz = (mlen(3)/REAL(Nz,MK))
dz2 = (mlen(3)/REAL(Mz,MK))
dz3 = (mlen(1)/REAL(Nz,MK))
rdx = 1.0_MK/dx
rdz = 1.0_MK/dz
rdz2 = 1.0_MK/dz2
rdz3 = 1.0_MK/dz3
volume = dz*mlen(2)*mlen(1)
e1=0.0_MK
e12=0.0_MK
noel=9.0_MK
volumex = dx*mlen(2)*7.5
zval = 0.0_MK
idz = 0
xval = 0.0_MK
idz2 = 0
idz3 = 0
!-----
!Mass computation
!-----
DO ipart=1,Npart
!-----
! Chloride
!-----
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.type_Cl) THEN
zval = xp(3,ipart)
idz = 1 + INT(zval*rdz)
mass_Cl(idz) = mass_Cl(idz) + mass(ipart)
ENDIF
!-----
! Sodium
!-----
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.type_Na) THEN
zval = xp(3,ipart)
idz = 1 + INT(zval*rdz)
mass_Na(idz) = mass_Na(idz) + mass(ipart)
ENDIF
!-----
! Magnesium
!-----
IF (ap(attr_type,ipart).EQ.type_Mg) THEN
zval = xp(3,ipart)
idz = 1 + INT(zval*rdz)
mass_Mg(idz) = mass_Mg(idz) + mass(ipart)
ENDIF
ENDIF
ENDDO

```

File: /media/8872-E5B7/post2dens.f

Page 4 of 4

```

ENDDO
ELSE
CALL SortPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
DO mystep=1,nstepfiles
nfile=
DO myproc=1,npr
nfile=nfile+1
ppostfile(nfile)=ppostfileM(myproc,mystep)
ENDDO
CALL ReadPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ilenpost=0
DO i=1,NPOSTFILES(ppostfile(1))
PRINT *, ppostfile(1:nfile)(1:ilenpost)
ncount=ncount+1
IF (ncount.EQ.1) THEN
CALL ReadDat(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
IF (lmo1) CALL Link(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ENDIF
WRITE (after, '(A)') ppostfile(1)(8:ilenpost)
ENDDO
ENDIF
!-----
PRINT*, 'Mg Na Cl Reference'
OPEN(10,FILE='densityCl.dat')
OPEN(20,FILE='densityNa.dat')
OPEN(30,FILE='densityMg.dat')
print*, 'bin volume', volume
print*, 'contador', ncount
cbin = 0.0_MK
cbinx = 0.0_MK
cbin2 = 0.0_MK
cbin3 = 0.0_MK
DO i=1,Nz
cbin = (REAL(i,MK)-0.5_MK)*dz
cbinx = (REAL(i,MK)-0.5_MK)*dx
dens_Cl(i) = mass_Cl(i)*1.6606_MK/(REAL(ncount,MK)*volume)
dens_Na(i) = mass_Na(i)*1.6606_MK/(REAL(ncount,MK)*volume)
dens_Mg(i) = mass_Mg(i)*1.6606_MK/(REAL(ncount,MK)*volume)
conc_Cl(i) = dens_Cl(i)/35.453_MK
conc_Na(i) = dens_Na(i)/22.989770_MK
conc_Mg(i) = dens_Mg(i)/24.3050_MK
!z position of the center of the intervals which is placed the particle, density,bin
WRITE(10, '(SE12.4)') cbin,conc_Cl(i),dens_Cl(i),REAL(ncount),volume
WRITE(20, '(SE12.4)') cbin,conc_Na(i),dens_Na(i),REAL(ncount),volume
WRITE(30, '(SE12.4)') cbin,conc_Mg(i),dens_Mg(i),REAL(ncount),volume
ENDDO
CLOSE(10)
CLOSE(20)
CLOSE(30)
!-----
! End
!-----
9999 CONTINUE
END PROGRAM post2dens

```



C.3. Cálculo de Velocidad

File: /media/8B72-E5B7/post2vel.f

Page 1 of 4

```

PROGRAM post2dens
!-----
! Modules
!-----
USE m_fasttube
USE m_ctrl
USE m_options
IMPLICIT NONE
! Local variables
!-----
!old ones
!-----
LOGICAL :: lcenter, lon_type, idz3
INTEGER :: info, ilen, ncount
INTEGER :: nparticle, mystep, myproc, niter
CHARACTER(LEN=256) :: fastlib
CHARACTER(LEN=MAXCHR) :: file
!-----
!new ones
!-----
REAL(MK), DIMENSION(:,:), POINTER, SAVE :: vprofilew
INTEGER, SAVE :: nsample
REAL(MK) :: zval, dx, rdx, xval
REAL(MK) :: prodcsl, normrxy, rx_w, ry_w, rz_w
INTEGER :: inout, i, j, k, istat, s, ml, sh, h, nbin, idz
INTEGER :: nbin, hx, idx, rx
INTEGER, DIMENSION(:), POINTER :: iparticle
INTEGER :: type_c, itz, f, r, cl, tr
REAL(MK) :: rdz, tz, rtz, rdx
LOGICAL, SAVE :: first = .TRUE.
!-----
Variables para vcom
!-----
INTEGER :: type_ipart, type3
INTEGER :: type_0, type_H
REAL(MK) :: dx, dy, dz, rad, angle, xcom, ycom, zcom
!bin values for vprofiles
nbin = 250
lcenter = .FALSE.
niter = 100
! una sola vez en post2pdb
!-----
IF (first) THEN
  first = .FALSE.
  allocate(vprofilew(2, nbin))
  vprofilew = 0.0_MK
  nsample = 0
ENDIF
!-----
! Initialise
!-----
!vprofiles
!-----
r = 0
tr = 0
sh = 0
j = 0
f = 0
idz = 0
itz = 0
hx = 0
idx = 0

```



File: /media/8B72-E5B7/post2vel.f

Page 2 of 4

```

rx = 0
!-----
!vcom
!-----
rdx = 0.0_MK
type_H = 0.0_MK
type_0 = 7
s = 0
dx = 0.0_MK
dz = 0.0_MK
xval = 0.0_MK
zval = 0.0_MK
!-----
! Counter
!-----
!old stuff
!-----
CALL getarg(0, prgname)
ilenprg = LEN_TRIM(prgname)
postfat = 'UNFORMATTED'
bondfat = 'FORMATTED'
bondfile = 'bonds.dat'
anglefat = 'FORMATTED'
anglefile = 'angles.dat'
torsionfat = 'FORMATTED'
torsionfile = 'torsions.dat'
mol_file_fat = 'FORMATTED'
mol_file = 'molecules.dat'
!-----
ilenbond = LEN_TRIM(bondfile)
llist = .FALSE.
lbond = .FALSE.
ldat = .FALSE.
lmol = .FALSE.
lon_type = .TRUE.
! Read input arguments
!-----
CALL InputArg(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
!-----
! Get the environment variable FASTLIB
!-----
CALL GETENV('FASTLIB', fastlib)
ilen = LEN_TRIM(fastlib)
IF (ilen.GT.0) THEN
  WRITE(namesfile, '(2A)') fastlib(1:ilen), '/atoms.lib'
ELSE
  namesfile = 'atoms.lib'
ENDIF
!-----
! Defaults
!-----
CALL InitTables(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
rcount = 0
IF (.NOT. lstar) THEN
!-----
! Read post file
!-----
DO i=f1s(1), f1s(2), f1s(3)
  PRINT *, i
  ! Create the post file names
  CALL CreatePost(i, info)

```



```

IF (info.NE.0) GOTO 9999
!-----
! Read the post files
!-----
CALL ReadPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ncount=ncount+1
IF (ncount.EQ.1) THEN
CALL ReadDat(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
IF (lml) CALL Link(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ENDIF
!-----
nsample = nsample + 1 ! increment the sample counter
!-----
! water velocity profile
!-----
dz = (mlen(3)/REAL(nbin,MK))
rdz = 1.0/M/dz
tz = (mlen(1)/REAL(nbin,MK))
rtz = 1.0/M/tz
!definición de variables en x direction
dx = (mlen(1)/REAL(nbin,MK))
rdx = 1.0/M/dx
!-----
!calculo velocidad del agua axial
!-----
DO f = 1, npart
IF (xp(f),GT.(6.0).AND.xp(3,f).LT.(18.0)) THEN
IF (ap(ATTR_TYPE,f).EQ.5.OR.ap(ATTR_TYPE,f).EQ.7) THEN
zval = xp(3,f)
idz = 1 + INT(zval*rdz)
r = idz
vprofilew(1,r) = vprofile(1,r) + vp(1,f)*mass(f) ! axial momenta
vprofilew(2,r) = vprofile(2,r) + mass(f) ! mass
ENDIF
ENDIF
ENDDO
ELSE
!-----
!llamada de postfiles y contador de postfiles
!-----
CALL SortPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
DO mystep=1,nstepfiles
nfile=
DO myproc=1,npr
nfile=nfile+
ppostfile(nfile)=ppostfileM(myproc,mystep)
ENDDO
CALL ReadPost(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ilenpost=LEN_TRIM(ppostfile(1))
PRINT *, ppostfile(1:nfile)(1:ilenpost)
nsample = nsample + 1 ! increment the sample counter
ncount=ncount+1
IF (ncount.EQ.1) THEN
CALL ReadDat(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
IF (lml) CALL Link(info)
IF (info.NE.0) GOTO 9999
ENDIF
WRITE (after, '(A)') ppostfile(1)(8:ilenpost)

```

```

ENDDO
ENDIF
Print *, 'water reference profile'
!-----
!writing and oppening files
!-----
! Open write files
!-----
OPEN(11,FILE='profilew.dat')
!-----
!water velocity profile axial
!-----
DO i=1,nbin
WRITE(11, '(1x,3e16.6,15)') REAL(1,MK)*dz, &
vprofilew(1,i)/MAX(vprofilew(2,i),1.0_MK) &
vprofilew(2,i), &
nsample
ENDDO
CLOSE(11)
!-----
! End
!-----
9999 CONTINUE
END PROGRAM post2dens

```

