



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería – Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería Química  
con mención en Ingeniería Química

# **Dinámica molecular de interfases entre óxidos minerales y agua en presencia de electrolitos y polielectrolitos a alta concentración de sal y en un rango de pH**

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

GONZALO RENATO ANDRES QUEZADA ESCALONA  
CONCEPCION-CHILE  
2017

Profesores Guías

Pedro Toledo Ramírez  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

Roberto Rozas Cárdenas  
Dpto. de Física, Facultad de Ciencias  
Universidad del Bio-Bio

## Resumen

El comportamiento interfacial de sílica-agua y alúmina-agua determina la eficiencia de un gran número de procesos industriales en que participan estos minerales. Tal comportamiento puede ser modificado no solo mediante activación de las superficies involucradas con sales sino mediante la adsorción de surfactantes, polímeros y sus mezclas. Interrogantes sobre qué polímero agregar y cuánto agregar generalmente no tienen respuestas fáciles porque la efectividad del polímero depende de múltiples factores y muy especialmente del pH cuando determina el grado de hidrólisis de la superficie mineral y del polímero, o sea la carga eléctrica sobre las superficies que interactúan, también depende de la concentración y peso molecular del polímero. Las decisiones sobre el polímero a usar se adoptan finalmente en terreno y se evalúan en base a los rendimientos que se obtengan. Una dificultad adicional se relaciona con la presencia de electrolitos que alteran las superficies tanto de las partículas minerales como del polímero. Este escenario es cada vez más común debido a que la escasez de agua fresca en un número creciente de regiones está empujando el uso de agua de mar tal cual o parcialmente desalada. Dilucidar lo que ocurre en la interfaz entre minerales eléctricamente cargados y agua en presencia de polímeros y electrolitos en alta concentración requiere de una aproximación molecular para lo cual simulaciones de dinámica molecular (DM) son particularmente adecuadas. En particular existe una amplia literatura sobre simulaciones moleculares de la interfaz cuarzo-agua, y una literatura bastante más modesta en número sobre simulaciones moleculares de HPAM en soluciones acuosas de electrolitos y sobre simulaciones moleculares de adsorción de HPAM sobre cuarzo en agua. La gran mayoría de estos estudios ha sido desarrollada en ausencia de sales. La investigación informada en esta tesis es parte de un programa amplio en la Universidad de Concepción – en el Departamento de Ingeniería Química (DIQ) y en el Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CRHIAM) – para avanzar la comprensión de fundamentos fisicoquímicos que gobiernan la interacción de minerales con agua en presencia de electrolitos, surfactantes y polielectrolitos especialmente a alta concentración de sal y en rangos amplios de pH y aplicar esa comprensión a la simulación molecular de procesos de separación sólido-líquido como coagulación, floculación, espesamiento, sedimentación, flotación, entre otros. El conocimiento alcanzado en esta tesis sobre el comportamiento interfacial de sílica-agua y alúmina-agua puede ser muy útil para entender el comportamiento interfacial de otros minerales más complejos como la caolinita que actualmente amenaza la factibilidad de operaciones mineras, la caolinita es una arcilla cuyo ambiente cristalino lo componen sílice y alúmina. Los resultados de esta tesis también se pueden usar con ventaja para estudiar el comportamiento interfacial de espodumeno mineral rico en litio, cuyo ambiente cristalino lo componen sílice, alúmina y dióxido de litio, cuya explotación industrial recién comienza a evaluarse.

© 2017 Gonzalo Renato Quezada Escalona





*A Karién y Fernando*

## Agradecimientos

Agradezco a Conicyt por la beca de doctorado nacional que me permitió estudiar y desarrollar mi tesis en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Agradezco al Centro CRHIAM (Conicyt/Fondap 15130015) por el apoyo durante el último periodo de mi doctorado. Agradezco al profesor Peter Scales y al Dr. Anthony Stickland por acogerme por algunos meses en el Particulate Processing Centre, a Special Research Centre of the Australian Research Council, de The Melbourne University y por co-guiar el trabajo experimental presentado en esta tesis. Agradezco al Dr. Fernando Vallejos-Burgos del Center for Energy and Environmental Science at Shinshu University, Matsumoto, y al profesor Adam Skelton de la School of Health Sciences at University of KwaZulu-Natal, Durban, por su valiosa ayuda con Gaussian para los cálculos sobre corindón. Agradezco al Dr. Jorge Saavedra de la Facultad de Ingeniería en Maderas de la Universidad del Bio-Bio por su ayuda en aspectos técnicos de simulación molecular y procesamiento de datos. Agradezco a mi profesor cotutor Roberto Rozas del Departamento de Física de la Universidad del Bio-Bio por su guía y visión fundamental en física de partículas que sin duda me ha ayudado a comprender fenómenos moleculares. Agradezco a mi profesor tutor Pedro Toledo del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, su ayuda ha sido imprescindible en mi desarrollo como estudiante, docente, investigador y persona durante todo este tiempo. Agradezco a mis padres y familiares que siempre me han apoyado en todos los aspectos. Agradezco enormemente a mi pareja Karien quien ha tenido la difícil tarea de acompañarme y apoyarme durante cada tropiezo y avance en el desarrollo de esta tesis, mi vida no estaría completa sin su presencia y todo lo que he logrado hasta ahora ha sido gracias a ella. También aprovecho de reconocer a mis mascotas Nina y Rucio que sin saberlo han sido de gran ayuda para pensar en los momentos más difíciles. Y finalmente a mi querido hijo Fernando, su sola presencia es suficiente motivación para toda mi vida.

---

## Publicaciones y ponencias

### Capítulo 3

Artículo enviado a Journal of Chemical Theory and Computation

Autores: Quezada, G.; Saavedra, J.; Rozas, R.; Toledo, P.

Título: Conformation and diffusion of polyacrylamide chains in saltwater studied by molecular dynamics simulations

VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química, Asociación Argentina de Ingeniería Química (AAIQ), Buenos Aires, Argentina (2015)

Autores: Quezada, G.; Saavedra, J.; Rozas, R.; Toledo, P.

Título: Simulación molecular de poliacrilamida aniónica en presencia de sales

### Capítulo 4

Artículo en International Journal of Advances in Science, Engineering and Technology (IJASEAT), 4 1 51-56 (2016)

Autores: Quezada, G.; Toledo, P.

Título: Molecular simulation of the adsorption of seawater salts on a negatively charged quartz surface

Artículo en The Journal of Physical Chemistry C

Autores: Quezada, G.; Rozas, R.; Toledo, P.

Título: Molecular dynamics simulations of quartz (101)-water and corundum (001)-water interfaces: Effect of surface charge and ions on cation adsorption, water orientation, and surface charge reversal

Presentación en 15va IIER Conferencia internacional de ingeniería química y bioquímica (ICCBE), Melbourne, Australia (2016)

Autores: Quezada, G.; Toledo, P.

Título: Molecular simulation of the adsorption of seawater salts on a negatively charged quartz surface

---

## Capítulo 5

### Artículo preparado para The Journal of Physical Chemistry C

Autores: Quezada, G.; Rozas, R.; Toledo, P.

Molecular dynamics simulations of partially hydrolyzed polyacrylamide adsorption on quartz (101) surfaces in salt water for a range of pH values: Adsorption bridges and lifetimes

### 30va Conferencia Australiana de estudiantes en ciencias coloidales y superficies (ACSSSC), Kioloa, Australia. (2016)

Autores: Quezada G., Toledo P.

Título: Molecular simulation study of quartz-polymer interaction and the effect of seawater salts

### Congreso internacional CRHIAM-INOVAGRI, Concepción, Chile. (2016)

Autores: Quezada G., Toledo P.

Título: Effect of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated silica suspensions: experiments and molecular simulation

### Congreso mundial de Ingeniería Química (WCCE), Barcelona, España. (2017)

Autores: Quezada G., Rozas R., Toledo P.

Título: Adsorption of anionic polyacrylamide onto negatively charged quartz in the presence of saline solutions by molecular dynamics

## Capítulo 6

### Artículo en Minerals Engineer 110, 131-128 (2017)

Autores Quezada G., Jeldres R., Goñi C., Toledo P., Stickland A., Scales P.

Título: Viscoelastic behaviour of flocculated silica sediments in concentrated monovalent chloride salt solutions

### 9º Conferencia internacional en energía sustentable y protección ambiental (SEEP), Kayseri, Turquía (2016)

Autores: Quezada G., Jeldres R., Goñi C., Toledo P.

Título: Effect of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated silica suspensions: experiments and molecular simulation

---

**Anexo A**

Artículo en Transport in Porous Media 111 (2) 499-515 (2016)

Autores: Quezada, G.; Saavedra, J.; Rozas, R.; Toledo, P.

Título: Generation of spatially correlated network models of porous media.

VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química, Asociación Argentina de Ingeniería Química (AAIQ),  
Buenos Aires, Argentina (2015)

Autores: Quezada, G.; Saavedra, J.; Rozas, R.; Toledo, P.

Título: Generación de redes de poros correlacionadas.





## Nomenclatura

### Caracteres latinos

$A$	Área	[cm <sup>2</sup> ]
$B$	Coeficiente Jones-Dole	[dm <sup>3</sup> /mol]
$C$	Concentración molar	[M]
$D$	Coeficiente de difusión	[cm <sup>2</sup> /s]
$d$	Diámetro de poros	[ $\mu$ m]
$F$	Fuerza	[N]
$F_\gamma$	Función objetivo en variograma	
$f$	Frecuencia de distribución	
$g$	Función de densidad normalizada	
$J$	Compliance	[1/Pa]
$K_a$	Constante disociación aniónica	
$K_c$	Constante disociación catiónica	
$l$	Distancia separación	[cm]
$l_c$	Largo crítico de medios porosos	
$l_B$	Longitud de Bjerrum	[m]
$L_i$	Longitud de la caja de simulación $i = x, y, z$	
$N$	Número de elementos	
$n$	Número de monómeros totales	
$n_g$	Parámetro nugget en el variograma	
$n_b$	Número de cuerpos de poro	
$n_t$	Número de gargantas de poro	
$M$	Catión genérico	
$m$	Número de monómeros ionizables	
$O_w$	Átomo oxígeno del agua	
$O^-$	Átomo oxígeno de ion acrilato	
$p$	Presión	[Bar]
$q$	Carga eléctrica adimensional	
$R_g$	Radio de giro molecular	[nm]

---

$r$	Distancia centro-centro	[nm]
$S_i$	Varianza de un conjunto de datos	
$s$	Parámetro sill en variograma	
$T$	Temperatura	[K]
$t$	Tiempo	[s]
$v$	Velocidad	[m/s]
$V$	Volumen	[nm <sup>3</sup> ]
$W_\gamma$	Energía crítica de deformación	
$x, y, z$	Coordenadas cartesianas	[nm]

### Caracteres griegos

$\alpha$	Grado de disociación ácido	
$\beta$	Grado de disociación base	
$\gamma$	Deformación de corte	
$\hat{\gamma}$	Variograma	
$\theta_i$	Ángulos orientación agua sobre cationes $i=1,2$	
$\Lambda$	Parámetro análogo a la temperatura	
$\lambda$	Densidad de carga lineal	[1/nm]
$\mu$	Viscosidad dinámica	[Pa s]
$\xi$	Condensación de Manning	
$\sigma$	Rango de correlación	
$\tau$	Esfuerzo de corte	[Pa]
$\phi$	Angulo orientación agua en HPAM y superficie	
$\phi/\phi_0$	Fracción de porosidad	
$\psi$	Potencial eléctrico	

### Abreviaturas

AIMD	Dinámica molecular ab initio (ab initium molecular dynamics)
CN	Numero de coordinación (coordination number)
CPU	Unidad de procesador central (central precessing unit)
DPD	Dinámica disipativa de partículas (Dissipative particle dynamics)
DFT	Teoría funcional de la densidad (Density functional theory)

---

CG	Grano grueso (Coarse grained)	
GPU	Unidad de procesador grafica (graphical processing unit)	
HB	Puente hidrógeno (Hydrogen bond)	
HCB	Puente salino hidratado (Hydrated cation bridge)	
HFE	Energía libre de hidratación (Hydration free energy)	[kJ/mol]
HL	Capa de hidratación (Hydration layer)	
HPAM	Poliacrilamida hidrolizada (hydrolized polyacrylamide)	
iep	Punto isoeléctrico (isoelectric point)	
IOD	Distancia ion oxígeno (ion-oxygen distance)	[nm]
LJ	Lennard Jones	
MD	Dinámica molecular (Molecular dynamics)	
MC	Montecarlo	
MSD	Desplazamiento cuadrático medio (Mean square displacement)	[nm <sup>2</sup> ]
NHCB	Puente salino no hidratado (Non-hydrated cation bridge)	
PME	Red de partículas Ewald (Particle mesh Ewald)	
pzc	Punto de carga cero (point zero charge)	
RDF	Función de densidad radial (Radial density function)	
SPC/E	Carga de punto simple extendido (Simple point charge extendend)	
vdW	van der Waals	
WB	Puente de agua (water bridge)	

# Tabla de contenidos

<b>Resumen</b> .....	<b>ii</b>
<b>Publicaciones y ponencias</b> .....	<b>vi</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>ix</b>
<b>Indice de Figuras</b> .....	<b>xv</b>
<b>Indice de Tablas</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>Sinopsis</b> .....	<b>1</b>
S.1 Introducción.....	1
S.2 Antecedentes generales .....	3
S.3 Simulación molecular de hidratación de iones: Efecto iones maker y breaker .....	3
S.4 Conformación y difusión de cadenas de poliacrilamida en agua salada mediante simulaciones de dinámica molecular .....	4
S.5 Simulaciones de dinámica molecular de interfaces cuarzo(101)-agua y corindón(001)-agua: Efecto de carga superficial y iones sobre la adsorción de cationes, orientación del agua, e inversión de carga superficial.....	5
S.6 Simulaciones de dinámica molecular de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en superficies de cuarzo (101) en agua salada para un rango de valores de pH: Puentes de adsorción y tiempos de vida.....	6
S.7 Comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice flocculados en soluciones concentradas de cloruros metálicos monovalentes .....	7
<b>Capítulo 1 Antecedentes generales</b> .....	<b>8</b>
1.1 Iones .....	8
1.1.1 Radio de solvatación y orientación.....	8
1.1.2 Energía hidratación y viscosidad.....	10
1.1.3 Formación de hidróxidos .....	11
1.2 Oxidos minerales .....	12
1.2.1 Formas cristalinas.....	12
1.2.2 Acidez y basicidad superficial.....	15
1.3 Polielectrolitos .....	16
1.3.1 Tipos y estructura .....	17
1.3.2 Disociación y pH.....	18
1.4 Adsorción y agregación.....	19
1.4.1 Adsorción de iones en polielectrolitos .....	19
1.4.2 Adsorción de iones en superficies.....	21

1.4.3	Adsorción de polielectrolitos en superficies .....	22
1.5	Reología de suspensiones .....	25
1.5.1	Clasificación de fluidos dependientes de la carga aplicada .....	27
1.5.2	Comportamiento de materiales viscoelásticos .....	28
1.6	Resumen.....	29
<b>Capítulo 2 Simulación molecular de hidratación de iones: Efecto iones <i>maker</i> y <i>breaker</i>....</b>		<b>30</b>
2.1	Introducción .....	30
2.2	Metodología .....	31
2.3	Resultados .....	32
2.3.1	Interacción catión-agua .....	32
2.3.2	Orientación de la capa de hidratación .....	35
2.3.3	Interacción par catión-anión .....	37
2.3.4	Difusión de cationes en agua .....	40
2.3.5	Hidróxidos en solución .....	41
2.4	Conclusiones.....	43
<b>Capítulo 3 Conformación y difusión de cadenas de poliacrilamida en agua salada mediante simulaciones de dinámica molecular .....</b>		<b>45</b>
3.1	Introducción .....	45
3.2	Metodología .....	47
3.3	Resultados .....	49
3.3.1	Adsorción de cationes .....	49
3.3.2	Conformación de HPAM.....	55
3.3.3	Tiempo de vida de las interacciones .....	58
3.3.4	Radio de giro .....	59
3.3.5	Desplazamiento cuadrático medio .....	60
3.3.6	Orientación del agua .....	63
3.4	Conclusiones.....	65
<b>Capítulo 4 Simulaciones de dinámica molecular de interfases cuarzo(101)-agua y corindón(001)-agua: Efecto de carga superficial y iones sobre la adsorción de cationes, orientación del agua, e inversión de carga superficial.....</b>		<b>67</b>
4.1	Introducción .....	68
4.2	Metodología .....	70
4.3	Resultados .....	73
4.3.1	Densidad de cationes sobre la superficie.....	73
4.3.2	Adsorción de cationes .....	77
4.3.3	Mapas de adsorción .....	79
4.3.4	Orientación del agua .....	83
4.3.5	Neutralización de carga superficial e inversión de carga.....	88
4.4	Conclusiones.....	92

---

**Capítulo 5 Simulaciones de dinámica molecular de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en superficies de cuarzo (101) en agua salada para un rango de valores de pH: Puentes de adsorción y tiempos de vida..... 94**

5.1	Introducción .....	95
5.2	Metodología .....	97
5.3	Resultados .....	101
5.3.1	Adsorción de cationes sobre la superficie y floculante.....	101
5.3.2	Adsorción de HPAM en superficies (101) de cuarzo.....	103
5.3.3	Interacción de HPAM con superficie (101) de cuarzo.....	105
5.3.4	Mapas de adsorción de HPAM sobre cuarzo.....	109
5.3.5	Conformación de HPAM adsorbida sobre cuarzo.....	112
5.3.6	Tiempo de vida de las interacciones HPAM-cuarzo.....	117
5.4	Conclusiones.....	120

**Capítulo 6 Comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculados en soluciones concentradas de cloruros metálicos monovalentes..... 121**

6.1	Introducción .....	121
6.2	Metodología .....	124
6.3	Resultados .....	127
6.3.1	Deformación aparente .....	127
6.3.2	Recuperación.....	128
6.3.3	Compliance aparente final.....	129
6.3.4	Esfuerzo de fluencia de cizalle .....	130
6.3.5	Fuerza de la red de partículas.....	131
6.4	Conclusiones.....	133
	Material complementario: Sales divalentes .....	134
	Material complementario: Suspensiones no floculadas.....	138

**Conclusiones y recomendaciones finales..... 143**

**Bibliografía .....** 147

**Anexo A Generación de modelos de redes espacialmente correlacionados para medios porosos..... 164**

A.1	Introducción .....	164
A.2	Metodología .....	166
A.3	Implementación paralela .....	170
A.4	Resultados .....	171
A.5	Conclusiones.....	177
A.6	Bibliografía .....	178

## Índice de Figuras

Figura 1-1 Radios iónicos, solvatación 1° y 2° de varios elementos, datos de Ohtaki y Radnai (1993) y Marcus (2009). Fuente: elaboración propia .....	9
Figura 1-2 Simulación de iones en un entorno acuoso (A) modelo de agua MB (Hribar et al. 2002; Dill et al. 2005), (B) mecánica estadística (Suresh et al. 2012), (C) teoría de micelación (Lukanov y Firoozabadi, 2014).....	9
Figura 1-3 Comparación de energías de hidratación para distintos iones a temperatura constante, datos de Marcus (1991) Fuente: elaboración propia.....	11
Figura 1-4 Diagrama frontera solubilidad de cationes y formación de hidróxidos. Fuente: elaboración propia .....	12
Figura 1-5 Clasificación de estructuras cristalinas. (Rhodes, 2006).....	13
Figura 1-6 Índices de Miller para estructuras cristalinas (Rhodes, 2006).....	13
Figura 1-7 Estructuras cristalinas de óxidos comunes, (clasificación, conectividad, densidad, fractura común), (Ralph y Chau, 2014).....	14
Figura 1-8 (a) Comportamiento de un óxido frente al medio acuoso (básico: púrpura, anfótero: celeste, ácido: naranja) (b) Puntos isoeléctricos de metales óxidos comunes. Fuente: elaboración propia .....	15
Figura 1-9 Reacciones de protonación/desprotonación de superficies metálicas. Fuente: elaboración propia .....	16
Figura 1-10 Clasificaciones de polielectrolitos según estructura y organización. Fuente: elaboración propia	17
Figura 1-11 Ejemplos de estructuras de polielectrolitos (a) lineal, (b) peine, (c) ramificado, (d) fractal. Fuente: elaboración propia .....	18
Figura 1-12 Esquema del modelo de doble capa Gouy-Chapman-Stern para un óxido cargado aniónico. Fuente: elaboración propia .....	21
Figura 1-13 Ejemplo de interacciones entre polímero y superficie. Fuente: elaboración propia .....	24
Figura 1-14 Modelo de un material entre placas paralelas con una fuerza de cizalle $F$ que genera una deformación $\Delta l$ . Fuente: elaboración propia.....	26
Figura 2-1 Curvas de funciones de densidad radial (RDF) entre catión (M)- oxígeno ( $O_w$ ) de agua. Fuente: elaboración propia .....	32
Figura 2-2 Posición de los peaks en las RDF M- $O_w$ . Fuente: elaboración propia .....	33
Figura 2-3 Número de coordinación primario y secundario de moléculas de agua sobre cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia.....	34
Figura 2-4 Ángulos de estudio: (a) ángulo formado por el vector (catión, oxígeno) y vector (oxígeno, punto medio hidrógenos), y (b) ángulo formado por vector (catión, oxígeno) y vector (normal plano oxígeno-hidrógenos). Fuente: elaboración propia.....	35
Figura 2-5 Orientación del solvente sobre los cationes para (a) $\theta_1$ y (b) $\theta_2$ . Fuente: elaboración propia .....	36

Figura 2-6 Tiempo de vida de las moléculas de agua entorno a cationes. Fuente: elaboración propia .....	37
Figura 2-7 Curvas de función de densidad radial (RDF) entre catión - anión en agua. Fuente: elaboración propia.....	38
Figura 2-8 Curvas de (a) posición catión-anión en agua (b) número coordinación para catión-anión. Fuente: elaboración propia .....	39
Figura 2-9 Curvas de funciones de densidad radial (RDF) para (a) catión-catión y (b) anión-anión en agua. Fuente: elaboración propia .....	40
Figura 2-10 Coeficiente de difusión de cationes y aniones en agua a 300 K. Fuente: elaboración propia .....	41
Figura 2-11 Comparación de Mg soluble e hidróxido (a) RDF catión-catión (b) RDF catión-oxígeno agua. Fuente: elaboración propia .....	42
Figura 2-12 Determinación del (a) clúster mayor y (b) cantidad de clúster de hidróxido de magnesio en función del tiempo de simulación. Fuente: elaboración propia .....	43
Figura 2-13 N° de atomos de cluster máximo y N° de clusters promedio normalizado por la cantidad de atomos de Mg <sup>2+</sup> . Fuente: elaboración propia .....	43
Figura 3-1 Conformación de HPAM en una solución de CaCl <sub>2</sub> 0.6 M después de (a) 8 ns (b) 14 ns (c) 20 ns y (d) 40 ns. Iones: Ca <sup>2+</sup> (esferas verdes) y Cl <sup>-</sup> (esferas purpuras), HPAM: esqueleto hidrocarbonado (segmentos celestes), enlaces sueltos oxígeno (rojo), nitrógeno (segmentos azules), átomos de hidrogeno (segmentos blancos). Moléculas de agua son omitidas por claridad. Fuente: elaboración propia.....	50
Figura 3-2 Funciones de distribución radial parcial (RDF) entre el oxígeno del acrilato de la HPAM (O <sup>-</sup> ) y cationes metálicos (M) para diferentes soluciones, $g_{M-O}(r)$ , donde M corresponde a cationes monovalentes (a) y divalentes (b). Fuente: elaboración propia .....	51
Figura 3-3 Posiciones del primer y segundo picos obtenido de las RDF entre el oxígeno del acrilato de la HPAM y los cationes (Figura 3-1). Fuente: elaboración propia .....	51
Figura 3-4 Mecanismo de adsorción de litio en poliacrilamida: (a) Li <sup>+</sup> (esferas amarillas) adsorbido sobre los oxígenos de un anión acrilato de HPAM (segmento rojo). Moléculas de agua se omiten para claridad. Un catión de Li <sup>+</sup> es adsorbido sin sus capas de hidratación a distancias M – O <sup>-</sup> iguales a 0.210 y 0.200 nm, que son algo menores a la suma de los radios de M y O <sup>-</sup> , otro catión de Li <sup>+</sup> es adsorbido hidratado a distancias M – O <sup>-</sup> iguales a 0.403 y 0.392 nm y ortogonal al eje de adsorción del primer catión de Li <sup>+</sup> . La concentración de cationes es 0.6 M y la temperatura 300K. (b) Igual que en (a) pero con las capas de hidratación del catión de Li <sup>+</sup> , también se indican las distancias M-agua y O-agua. (c) Un catión de Li <sup>+</sup> en solución con su capa de hidratación normal de 4 moléculas de agua, la capa de agua como se espera es de aproximadamente 0.280 nm de espesor. (Las distancias en la figuras están en Angstrom). Fuente: elaboración propia .....	53
Figura 3-5 Primer, segundo y total Números de coordinación 1ro, 2do y total de cationes sobre el oxígeno de acrilato de la HPAM. Fuente: elaboración propia .....	54
Figura 3-6 Configuraciones de la adsorción de cationes en las unidades de acrilato cargadas, las distancias estan en Å, (a) Li <sup>+</sup> no hidratado (b) Mg <sup>2+</sup> hidratado. Fuente: elaboración propia .....	55



- Figura 3-7 (a) Puente no hidratado de  $\text{Na}^+$  entre los oxígenos de dos unidades de acrilato.  $\text{Na}^+$  (esfera azul),  $\text{O}^-$  (segmento rojo) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de cationes no hidratados (NHCB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia..... 56
- Figura 3-8 (a) Puente hidratado de  $\text{Rb}^+$  entre los oxígenos de dos unidades de acrilato.  $\text{Rb}^+$  (esfera naranja),  $\text{O}^-$  (segmento rojo) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de cationes hidratados (HCB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia ..... 56
- Figura 3-9 (a) Puente de agua entre los oxígenos de dos unidades de acrilato (segmentos rojos) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de agua (WB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia ..... 57
- Figura 3-10 (a) Reticulado por puente hidrógeno entre un acrilato (segmento rojo) y una acrilamida (segmento blanco) (b) Probabilidad de ocurrencia de reticulado por puente hidrogeno (HB) entre unidades de acrilato y acrilamida. Fuente: elaboración propia ..... 58
- Figura 3-11 Tiempo de vida de todas las interacciones manifestadas por el polímero HPAM en soluciones acuosas de cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia ..... 59
- Figura 3-12 Radio de giro de una cadena de HPAM en agua pura (W) y en presencia de cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia..... 60
- Figura 3-13 Curvas MSD de HPAM en (a) cationes monovalentes de metales alcalinos y (b) cationes divalentes de metales alcalinotérreos a 300 K. Fuente: elaboración propia ..... 62
- Figura 3-14 Coeficiente de difusión de HPAM en soluciones salinas a partir de las curvas MSD de la Figura 3-13. Fuente: elaboración propia..... 62
- Figura 3-15 Coeficiente de difusión de agua (a) y de cationes y aniones (cloruro) (b) en soluciones salinas a 300 K. Fuente: elaboración propia ..... 63
- Figura 3-16 Distribución de la orientación de moléculas de agua en la interfaz HPAM(acrilato)-agua en agua y en presencia de (a) cationes monovalentes y (b) cationes divalentes a 300 K. El diagrama en (b) muestra la definición del ángulo  $\phi$  entre el vector opuesto al dipolo de agua y el vector normal al oxígeno del grupo carboxilato de una unidad de acrilato. Fuente: elaboración propia..... 65
- Figura 4-1 Superficies cristalinas (101) cuarzo y (001) corindón, segmentos amarillos (Si), rojo (O) y blanco (H) componen los grupos silanol del cuarzo y segmentos rosados (Al), rojo (O) y blanco (H) componen los grupos aluminol del corindón. (Arriba) Planos cristalinos  $x \times y$  con distribución uniforme de grupos superficiales ionizados (círculos sólidos azules) a pH 11, densidad de carga  $-0.12 \text{ C/m}^2$  para cuarzo (a) y  $-0.20 \text{ C/m}^2$  para corindón (b). (Medio) Vista lateral de cada superficie de cada plano. (Abajo) Líneas segmentadas definen el plano de referencia (plano cero) para las distancias desde el plano para cuarzo y corindón. A es silanol en el plano (SEP), B es silanol fuera del plano (SFP), C es aluminol en el plano (AEP) y D es aluminol fuera del plano (AFP). Fuente: elaboración propia ..... 72
- Figura 4-2 Perfil de densidad axial para cationes alcalinos y alcalinotérreos cerca de la superficie (101) de cuarzo (a) y (b), respectivamente, y para la superficie (001) de corindón (c) y (d), respectivamente. Fuente: elaboración propia ..... 75

- Figura 4-3 Posiciones de picos de densidad para cationes de metales alcalino y alcalinotérreos relativos al plano de referencia cero de la superficie (101) de cuarzo para cargas de  $-0.03$ ,  $-0.06$  y  $-0.12$  C/m<sup>2</sup> (a) y de la superficie (001) de corindón para cargas de  $0.00$  y  $-0.20$  C/m<sup>2</sup>. Para cada superficie las posiciones se solapan lo que muestra independencia de la densidad de carga (las cargas no se muestran en la figura). Fuente: elaboración propia..... 77
- Figura 4-4 Densidad de adsorción de cationes en superficies (101) de cuarzo para densidades de carga  $-0.03$ ,  $-0.06$ ,  $-0.12$  C/m<sup>2</sup> (a) y superficies (001) de corindón para densidades de carga  $0.00$ ,  $-0.20$  C/m<sup>2</sup> (b). La integración de perfiles de densidad axial de cationes monovalentes y divalentes se efectuó para los dos primeros picos para cuarzo y los tres primeros picos para corindón. Fuente: elaboración propia..... 79
- Figura 4-5 Mapas de adsorción  $2 \times 2$  nm<sup>2</sup> de cationes monovalentes alcalinos sobre superficies (101) de cuarzo para las primeras dos capas de cationes, la carga superficial es  $-0.06$  C/m<sup>2</sup>. Grupos silanol desprotonados y fuera de plano son representados por una esfera roja en el centro del mapa. El grupo silanol se muestra en la 2da capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia ..... 80
- Figura 4-6 Mapas de adsorción  $2 \times 2$  nm<sup>2</sup> de cationes divalentes alcalinotérreos sobre superficies (101) de cuarzo para las primeras dos capas de cationes, la carga superficial es  $-0.06$  C/m<sup>2</sup>. Grupos silanol desprotonados y fuera de plano son representados por una esfera roja en el centro del mapa. El grupo silanol se muestra en la 2da capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia ..... 81
- Figura 4-7 Mapas de adsorción  $2 \times 2$  nm<sup>2</sup> de cationes monovalentes alcalinos sobre superficies (001) de corindón para las primeras tres capas de cationes, la carga superficial es  $-0.20$  C/m<sup>2</sup>. Grupos aluminol desprotonados y fuera del plano son representados por esferas rojas. Los grupos aluminol se muestran en la 2da y 3ra capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia ..... 82
- Figura 4-8 Mapas de adsorción  $2 \times 2$  nm<sup>2</sup> de cationes divalentes alcalinotérreos sobre superficies (001) de corindón para las primeras tres capas de cationes, la carga superficial es  $-0.20$  C/m<sup>2</sup>. Grupos aluminol desprotonados y fuera del plano son representados por esferas rojas. Los grupos aluminol se muestran en la 2da y 3ra capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia ..... 83
- Figura 4-9 Orientación del agua en la superficie (101) de cuarzo en presencia de agua pura y soluciones salinas (0.6 M) para cargas superficiales de  $-0.03$ ,  $-0.06$ ,  $-0.12$  C/m<sup>2</sup>. El inserto en el cuadro superior derecho muestra la definición de  $\phi$ , el ángulo entre el vector opuesto al dipolo del agua y la normal a la superficie de cuarzo. Fuente: elaboración propia..... 86
- Figura 4-10 Orientación del agua en la superficie (001) de corindón en presencia de agua pura y soluciones salinas (0.6 M) para cargas superficiales de  $0.0$ ,  $-0.20$  C/m<sup>2</sup>. El inserto en el cuadro superior derecho muestra la definición de  $\phi$ , el ángulo entre el vector opuesto al dipolo del agua y la normal a la superficie de corindón. Fuente: elaboración propia ..... 88

- Figura 4-11 Carga neta adimensional (normalizada por la carga de electrón) sobre la superficie (101) de cuarzo en la dirección z en presencia de agua pura y soluciones salinas para distintas cargas superficiales, los puntos negros representan la carga neta de la superficie en ausencia de cationes. Fuente: elaboración propia ..... 90
- Figura 4-12 Carga neta adimensional (normalizada por la carga de electrón) sobre la superficie (001) de corindón en la dirección z en presencia de agua pura y soluciones salinas para distintas densidades de carga, los puntos negros representan la carga neta de la superficie en ausencia de cationes. Fuente: elaboración propia ..... 92
- Figura 5-1 Superficie cristalina (101) de cuarzo, segmentos amarillos (Si), rojos (O) y blancos (H) componen grupos silanol (Si-OH). (Arriba) Planos cristalinos xxy y distribución uniforme de grupos superficiales ionizados (esferas azules representan O ionizado), pH 11, carga superficial  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . (Medio) Vista lateral del plano. (Abajo) IP y OP indican respectivamente grupos silanol en y fuera del plano, el grupo que termina con la esfera azul corresponde a un grupo de silanol OP ionizado. Fuente: elaboración propia ..... 98
- Figura 5-2 Configuraciones iniciales utilizadas para las simulaciones (a) HPAM libre (b) HPAM unido por puente salino (c) HPAM unido por puente hidrogeno. Fuente: elaboración propia ..... 100
- Figura 5-3 Densidad de adsorción de cationes en la superficie de cuarzo (101) (a) y la cadena de HPAM (b), para un rango de densidad de carga y pH. Fuente: elaboración propia ..... 103
- Figura 5-4 Densidad de adsorción de HPAM en la superficie de cuarzo (101) en agua pura y en soluciones 0.86 M de varios cationes a 300 K para distintas cargas de cuarzo (pH). Fuente: elaboración propia ..... 104
- Figura 5-5 Puentes hidrógeno. Interacción O-H de HPAM con cuarzo (101) (a) HH-ON más frecuentes y (b) OH-HN menos frecuentes. Fuente: elaboración propia ..... 105
- Figura 5-6 Número de puentes hidrógeno HH-ON por unidad de área de superficie de cuarzo en agua y en presencia de soluciones de cationes con concentración 0.86 M a 300 K. En principio tres barras por catión correspondientes a  $-0.03 \text{ C/m}^2$  o pH 7 (negra),  $-0.06 \text{ C/m}^2$  o pH 9 (roja), y  $-0.12 \text{ C/m}^2$  o pH 11 (verde) sin embargo no hay interacción HH-ON cuando la carga es muy alta. Fuente: elaboración propia ..... 107
- Figura 5-7 Configuraciones de interacción de O-cación-O en HPAM sobre cuarzo (101) (a) OH-Rb-OP (b) OH-Na-ON. Fuente: elaboración propia ..... 108
- Figura 5-8 Número de puentes de sal OH-M-ON y OH-M-OP por unidad de área de superficie de cuarzo en presencia de cationes monovalentes y divalentes en concentración 0.86 M a 300 K. Tres barras por catión correspondientes a  $-0.03 \text{ C/m}^2$  o pH 7 (negra),  $-0.06 \text{ C/m}^2$  o pH 9 (roja), y  $-0.12 \text{ C/m}^2$  o pH 11 (verde). Fuente: elaboración propia ..... 109
- Figura 5-9 Mapas de adsorción de  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de una cadena HPAM sobre una superficie de cuarzo (101) para una gama de densidades de carga y pH en cationes monovalentes a 300 K. El silanol desprotonado fuera del plano es representado por una esfera roja en el centro del mapa. La densidad de HPAM adsorbida se representa en escala de color logarítmica. Para mayor claridad, la cadena HPAM en los

- mapas se reduce al átomo HPAM que se conecta con la superficie del cuarzo a través de interacciones de tipo OP, ON o HN. Fuente: elaboración propia ..... 111
- Figura 5-10 Mapas de adsorción de  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de una cadena HPAM sobre una superficie de cuarzo (101) para una gama de densidades de carga y pH en cationes divalentes a 300 K. El silanol desprotonado fuera del plano es representado por una esfera roja en el centro del mapa. La densidad de HPAM adsorbida se representa en escala de color logarítmica. Para mayor claridad, la cadena HPAM en los mapas se reduce al átomo HPAM que se conecta con la superficie del cuarzo a través de interacciones de tipo OP, ON o HN. Fuente: elaboración propia ..... 112
- Figura 5-11 Descriptores geométricos de la conformación de una cadena de polímero representada por su backbone de átomos de carbono. Los átomos de carbono conforman trenes, lazos y colas. El polímero adsorbido tiene un espesor definido por la longitud de su cola más larga. Fuente: elaboración propia ..... 113
- Figura 5-12 Fracciones de átomos de carbón que participan en trenes, lazos y colas a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K. Fuente: elaboración propia ..... 115
- Figura 5-13 Espesor de la cadena adsorbida de HPAM, medido como la longitud de la cola más larga de la cadena de HPAM, sobre superficies de cuarzo (101) a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de agua y cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K. Fuente: elaboración propia ..... 116
- Figura 5-14 Estabilidad de puente hidrógeno HH-ON a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K, (a) distancia de equilibrio centro-centro entre hidrógeno y oxígeno y (b) tiempos promedio de vida. Fuente: elaboración propia ..... 118
- Figura 5-15 Estabilidad de puentes de sal OH-M-ON y OH-M-OP a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K, (a) y (c) distancias de equilibrio centro-centro entre oxígeno y oxígeno, y (b) y (c) tiempos promedio de vida. Fuente: elaboración propia 119
- Figura 6-1 Deformación de cizalle aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones floculadas de sílice a pH 7, con 0.6 M. Dosis de floculante 40 g/ton. Fuente: elaboración propia ... 128
- Figura 6-2 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus  $\tau_{creep}/\tau_y$  para sedimentos de sílice floculada a pH 7 0.6 M para sales monovalentes. Fuente: elaboración propia ..... 129
- Figura 6-3 Complianza aparente para sales monovalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado para sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M con distintas sales de cloruro de agua de mar. Fuente: elaboración propia ..... 130
- Figura 6-4 Esfuerzo de fluencia de cizalle en sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia ..... 131

Figura 6-5 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia .....	133
Figura 6-6 Deformación de cizalle aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones floculadas de sílice a pH 7, con 0.6 M. Dosis de floculante 40 g/ton. Fuente: elaboración propia ...	134
Figura 6-7 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus $\tau_{creep}/\tau_y$ para sedimentos de sílice floculada a pH 7 0.6 M para sales divalentes. Fuente: elaboración propia .....	135
Figura 6-8 Complianza aparente para sales divalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado para sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M con distintas sales de cloruro de agua de mar. Fuente: elaboración propia .....	135
Figura 6-9 (a) Esfuerzo de fluencia de cizalle y (b) Concentración de solidos (fracción másica, peso/peso) en sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia .....	136
Figura 6-10 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia .....	137
Figura 6-11 Deformación de cizalle aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones de sílice a pH 7, con 0.6 M. Fuente: elaboración propia .....	139
Figura 6-12 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus $\tau_{creep}/\tau_y$ para sedimentos de sílice a pH 7 0.6 M para sales (a) monovalentes y (b) divalentes. Fuente: elaboración propia.....	140
Figura 6-13 Complianza aparente en sales (a) monovalentes y (b) divalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado en suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6M. Fuente: elaboración propia .....	141
Figura 6-14 Esfuerzo de fluencia de cizalle en suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia .....	141
Figura 6-15 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia.....	142
Figura A - 1 Red cuadrada de $n_b = 16$ cuerpos, $n_t = 36$ gargantas. Contorno periódico conecta los enlaces de izquierda y derecha. Los cuerpos de poros del tope y fondo están abiertos para el fluido. Fuente: elaboración propia .....	167
Figura A - 2 Función variograma modelo gaussiano con distintos valores de $\sigma$ . Fuente: elaboración propia .....	169
Figura A - 3 Intercambio de dos gargantas de poros en $r_m$ y $r_n$ , los 6 vecinos se han destacado. Fuente: elaboración propia .....	170
Figura A - 4 Evolución de red de gargantas de poros durante una simulación MC con $\lambda = 0$ . Garganta de poros han sido coloreadas de acuerdo a sus diámetros. Red luego de (a) 0 (b) $2 \cdot 10^5$ (c) $5 \cdot 10^5$ (d) $1 \cdot 10^6$ (e) $2 \cdot 10^6$ y (f) $6 \cdot 10^6$ intercambio de poros. Descripción de la red: bidimensional $n_b = 500 \times 500$ , $n_t = 25500$ . Diámetro de garganta de poros (adimensional) obedece una distribución uniforme $U(d; 1,2) =$	

- $1 \forall d \in [1,2]$ . Los parámetros del variograma son rango  $\sigma = 0.1$ , nugget  $n_g = 0$  y el sill  $s$  es actualizado cada 5000 intercambio de poros. La correlación espacial aumenta desde el cuadro (a) al cuadro (f). Fuente: elaboración propia ..... 172
- Figura A - 5 (a) Función objetivo y (b) sill a medida que el intercambio de poros incrementa; los resultados corresponden a la red de poros de la Figura A - 4. Comparación con (línea solida) y sin (línea segmentada) la evaluación preliminar de la contribución de los intercambios de poros en la minimización de la función objetivo. Fuente: elaboración propia ..... 173
- Figura A - 6 (a) Número de intercambios de poros rechazados con y sin preconditionamiento. La línea diagonal representa el límite donde todos los intercambios son rechazados. (b) Número de intentos requeridos para encontrar un par de poros donde su intercambio minimice la función  $f_\gamma$ , se fijó un número máximo de 300 intentos. Fuente: elaboración propia ..... 174
- Figura A - 7 Semivariograma inicial y final luego de  $6 \cdot 10^6$  intercambios de poros. El variograma final corresponde a la Figura A - 4f. Fuente: elaboración propia ..... 174
- Figura A - 8 Evolución de la función objetivo  $f_\gamma$  en simulación MC con temperatura cero  $\lambda = 0$ , temperatura finita  $\lambda = 10^{-9}$  y enfriamiento constante  $\mu = -1.67 \cdot 10^{-16}$  con  $\lambda_0 = 10^{-9}$  y a temperatura cero  $\lambda = 0$  sin la preoptimización. Fuente: elaboración propia ..... 175
- Figura A - 9 Redes de gargantas de poros con  $N_p=500$  decorados con una distribución  $U(d;1,2)$  para distintos valores de rango (a) 0.005 (b) 0.010 (c) 0.025 (d) 0.050 (e) 0.100 y (f) 0.250. Fuente: elaboración propia ..... 176
- Figura A - 10 (a) Comparación entre la distribución de cuerpos de poros y con la distribución de gargantas de poros (b) distribución de tamaños de cuerpos de poros de la Figura A - 9 para valores crecientes de rango  $\sigma$ . La razón de aspecto entre cuerpo a garganta es 1:1. Fuente: elaboración propia ..... 177

## Índice de Tablas

Tabla 1-1 Expresiones para la protonación/desprotonación de monómeros en función del $pH$ . Fuente: elaboración propia .....	19
Tabla 1-2 Trabajos relacionados con la adsorción de iones en polielectrolitos mediante aproximación MD: dinámica molecular, DPD: dinámica disipativa de partículas, MC: Montecarlo, TEO: teórica, EXP: experimental, CG: grano grueso, A: atomística. Fuente: elaboración propia .....	20
Tabla 1-3 Trabajos relacionados con la adsorción de iones en superficies cargadas (DM: dinámica molecular, TEO: teórico, EXP: experimental, A: atomística). Fuente: elaboración propia .....	22
Tabla 1-4 Trabajos relacionados con la adsorción de polielectrolitos en superficies cargadas y presencia de iones. Mediante aproximación DM: dinámica molecular, MC: Montecarlo, DFT: teoría del funcional de la densidad, EXP: experimental, TEO: teórica, CG: grano grueso, A: atomística. Fuente: elaboración propia .....	25
Tabla 1-5 Propiedades reológicas de los materiales. Fuente: elaboración propia .....	26
Tabla 1-6 Modelos de fluidos con punto de fluidez. Fuente: elaboración propia .....	27
Tabla 1-7 Modelos viscoelásticos. Fuente: elaboración propia .....	29
Tabla 2-1 Sumario de los radios iónicos, $r_M$ , radio con primera capa hidratado, $r_{M-O(1)}$ , y segunda capa hidratado $r_{M-O(2)}$ , las distancias están entre centro a centro para todos los casos. (i) data experimental de Ohtaki y Radnai (1993) (ii) experimental de Marcus (2009) (iii) simulación computacional de Ohtaki y Radnai (1993) (iv) simulación computacional de Marcus (2009) .....	33
Tabla 2-2 Sumario de los números de coordinación, $nc$ , primario y secundario para las sales estudiadas. (i) data experimental de Ohtaki y Radnai (1993) (ii) simulación computacional de Marcus (2009) .....	35
Tabla 3-1 parametros AMBER para HPAM, las cargas parciales fueron recalculadas con Gaussian para una moléculas de HPAM. Fuente: elaboración propia .....	49
Tabla 3-2 Resumen de radios iónicos, $r_M$ , radios con primera capa hidratada, $r_{M-O(1)}$ , y segunda capa hidratada $r_{M-O(2)}$ , $r_M + r_{O^-}$ , y $r_{M-O(1)^-}$ y $r_{M-O(2)^-}$ a partir de las RDF obtenidas aquí mediante dinámica molecular. Las distancias son centro a centro en todos los casos. El radio de Pauling del $O^-$ es 0.176 nm (Spencer et al. 2011). Los datos de Marcus (2009) corresponden al promedio de todos las datos disponibles tanto experimentales como computacionales, el error en cada dato es menor en dos órdenes de magnitud, (i) datos experimentales de Ohtaki y Radnai (1993), (ii) datos experimentales de Marcus (2009), (iii) datos de simulación computacional de Ohtaki y Radnai (1993), (iv) datos de simulación computacional de Marcus (2009). .....	53
Tabla 4-1 Cantidad de cationes adsorbidos en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de simulaciones en este trabajo y de Kroutil et al. (2015). Fuente: elaboración propia .....	78
Tabla 5-1 parametros AMBER para HPAM, las cargas parciales fueron recalculadas con Gaussian para una moléculas de HPAM. Fuente: elaboración propia .....	101

---

Tabla 6-1 Concentración de sólidos (fracción másica, peso/peso) de los sedimentos de sílice flocculada a pH 7 y 0.6 M para distintas sales de agua de mar. Fuente: elaboración propia..... 131





## Sinópsis

# Dinámica molecular de interfases entre óxidos minerales y agua en presencia de electrolitos y polielectrolitos a alta concentración de sal y en un rango de pH

### S.1 Introducción

El comportamiento interfacial de sílica-agua determina la eficiencia de un gran número de procesos industriales en que participa este mineral (ver por ejemplo Kerekes et al. 1985, Skuse 2002, Ternes et al. 2002, Changxiu et al. 2006, Suarez et al. 2009, Melian-Martel et al. 2011). Tal comportamiento puede ser modificado no solo mediante activación de las superficies involucradas con sales sino mediante la adsorción de surfactantes, polímeros y sus mezclas. Interrogantes sobre qué polímero agregar y cuánto agregar generalmente no tienen respuestas fáciles porque la efectividad del polímero depende de múltiples factores y muy especialmente del pH cuando determina el grado de hidrólisis de la superficie mineral y del polímero, o sea la carga eléctrica sobre las superficies que interactúan, también depende de la concentración y peso molecular del polímero. Las decisiones sobre el polímero a usar se adoptan finalmente en terreno y se evalúan en base a los rendimientos que se obtengan. Una dificultad adicional se relaciona con la presencia de electrolitos que alteran las superficies tanto de las partículas minerales como del polímero. Este escenario es cada vez más común debido a que la escasez de agua fresca en un número creciente de regiones está empujando el uso de agua de mar tal cual o parcialmente desalada. En ausencia de cantidades importantes de sales existe acuerdo general respecto a que el mecanismo principal de adsorción de polímeros catiónicos sobre sílice ocurre vía neutralización de carga eléctrica lo que facilita la formación de flóculos densos que precipitan rápidamente dejando un sobrenadante de agua clarificada. Sin embargo, para su disposición final los sedimentos deben ser transportados hasta tranques de relave y por lo tanto los flóculos formados deben ser esponjosos y flexibles para facilitar la operación de clarificación y también el transporte. Existe menos acuerdo respecto al mecanismo de adsorción de polímeros aniónicos, como poliacrilamida con distintos grados de hidrólisis (HPAM), sobre sílice y otros minerales aniónicos aunque el resultado son flóculos mucho más manejables. Sin embargo, HPAM en ausencia de activadores de adsorción, como surfactantes y sales, se adsorbe poco o nada

sobre minerales como cuarzo (Somasundaran y Zhang 2000). Se ha sugerido que la adsorción en presencia de sales ocurre a través de puentes de sal, en los cuales cationes divalentes sirven de enlace entre sitios aniónicos en la sílice y grupos carboxilato en el polímero, y a través de puentes hidrógeno, por ejemplo entre los grupos silanol protonados de la sílice y las unidades de acrilamida de la cadena de HPAM. Los puentes entre polímero y superficies minerales han sido estudiados una y otra vez (Sommerauer et al. 1968, Farmer 1971, Ogorman y Kitchener 1974, Burlamacchi et al. 1983, Nabzar et al. 1984, Pefferkorn et al. 1985, Nabzar and Pefferkorn 1985, Nabzar et al. 1988, Lee y Somasundaran 1989, Dupont et al. 1993, Peng y Di 1994, Aly and Letey 1988, Hocking et al. 1999, Luckham and Rossi 1999, Samoshina et al. 2003, Whitby et al. 2003, Cheng et al. 2006, Flood et al. 2007, Grządka y Chibowski 2009, Gregory y Barany, 2011, Das y Walther 2013, Tiraferri et al. 2015) y la cantidad de polímero adsorbida se ha intentado medir mediante técnicas diversas como viscometría (Girod et al. 1988), visible adsorption (Laird 1997), análisis de carbón (Lecourtier et al. 1990, Lee et al. 1991), técnicas basadas en localización de radio (Pefferkorn et al. 1985), espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (Gravelling et al. 1997, Allen et al. 1998, 1999, Dalton et al. 2002), microscopía de fuerza atómica (Dalton et al. 2002), entre otras, sin embargo poco se sabe respecto a la naturaleza atómica-molecular de estos puentes y menos respecto a su estabilidad, frecuencia y tiempo de vida. En presencia de sales, en alta concentración, no es fácil anticipar la eficiencia, y finalmente utilidad, de polímeros tradicionales. Por ejemplo, Wang et al. (2015), Peng y Di (1994) y Jeldres et al. (2017b) demostraron que la tasa de sedimentación de suspensiones floculadas de caolinita se ve reducida en soluciones salinas, sin embargo Ji et al. (2013) demostraron lo contrario, es decir, que la sedimentación de los relaves mineros mejora cuando aumenta la salinidad. Los iones de agua de mar en particular tienen diferentes grados de hidratación, en presencia de partículas de sílice algunos de estos iones se adsorben completamente hidratados, otros sólo parcialmente y otros completamente deshidratados, haciendo muy difícil cualquier predicción de su impacto en los procesos de coagulación y floculación. Claramente, dilucidar lo que ocurre en la interfaz entre minerales eléctricamente cargados y agua en presencia de polímeros y electrolitos en alta concentración requiere de una aproximación molecular. Simulaciones de dinámica molecular (DM) son particularmente adecuadas para este propósito. En particular existe una amplia literatura sobre simulaciones moleculares de la interfaz cuarzo-agua, y una literatura bastante más modesta en número sobre simulaciones moleculares de HPAM en soluciones acuosas de electrolitos y sobre simulaciones moleculares de adsorción de HPAM sobre cuarzo en agua. La gran mayoría de estos estudios ha sido desarrollada en ausencia de sales. En los capítulos respectivos de esta tesis se incluye una revisión detallada de la literatura.

La investigación que se informa en esta tesis es parte de un programa amplio en la Universidad de Concepción – en el Departamento de Ingeniería Química (DIQ) y en el Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CRHIAM) – para avanzar la comprensión de fundamentos fisicoquímicos que gobiernan la interacción de minerales con agua en presencia de electrolitos, surfactantes y polielectrolitos especialmente a alta concentración de sal y en rangos amplios de pH y aplicar esa comprensión a la simulación molecular de procesos de separación sólido-líquido como coagulación, floculación, espesamiento, sedimentación, flotación, entre otros. El primer capítulo de la tesis presenta un resumen de conceptos, la mayoría bien establecidos, el segundo capítulo se centra en la simulación molecular de hidratación de iones, el tercer capítulo aborda la conformación y difusión de cadenas de poliacrilamida en agua salada mediante simulaciones de dinámica molecular, el cuarto capítulo muestra el uso de simulaciones de dinámica molecular de interfaces cuarzo(101)-agua y corindón(001)-agua para evaluar el efecto de carga superficial y iones sobre la adsorción de cationes, orientación del agua, e inversión de carga superficial, el quinto capítulo aborda simulaciones de dinámica molecular de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en superficies de cuarzo (101) en agua salada para un rango de valores de pH para identificar puentes de adsorción y estimar sus tiempos de vida, finalmente el sexto capítulo se enfoca en el comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculada en soluciones concentradas de sales de cloruro monovalentes y en el análisis de los resultados a la luz de los mecanismos derivados de simulaciones moleculares a lo largo de toda esta tesis.

## **S.2 Antecedentes generales**

Se presentan antecedentes generales necesarios para profundizar en los métodos utilizados en esta tesis y para sacar mayor ventaja de los resultados obtenidos. En particular se presenta información sobre los tres elementos que son clave en esta tesis, iones, sólidos con superficies químicamente activas, y polímeros eléctricamente cargados. Además se incluyen los fundamentos de adsorción y agregación en los que participan los dos o tres de los elementos. También se revisita el comportamiento macroscópico de suspensiones floculadas. Los avances mediante simulación molecular que son muy significativos no se cubren en este capítulo y se dejan para cada capítulo más adelante.

## **S.3 Simulación molecular de hidratación de iones: Efecto iones maker y breaker**

La hidratación de iones es muy importante en todos los procesos en que participan, particularmente en actividades mineras donde los minerales se procesan en un medio acuoso con iones disueltos.

Bastante literatura existe relacionada al estudio de los cationes y su efecto en las propiedades macroscópicas del agua. Aquí se llevan a cabo simulaciones moleculares de un sistema que contiene sales disueltas en agua utilizando campos de fuerza o forcefields rigurosos para este sistema. Se determinan perfiles de densidad radial, orientación y duración de la capa de hidratación, en conjunto con el coeficiente de difusión de los iones en el agua. Los resultados estructurales comparan bien con los de literatura, lo cual valida su implementación. Los resultados respaldan la clasificación de los iones en constructores (maker) y destructores (breaker) de la estructura del agua. Cationes maker producen capas de hidratación más rígidas y duraderas, esto genera una rigidización del medio y por ende el coeficiente de difusión disminuye para estos iones. Por otro lado cationes breaker generan menos interacción con el medio promoviendo capas de hidratación de menor duración y por tanto el coeficiente de difusión es mayor a los obtenidos con iones maker. También se estudia la forma en que interactúa el anión cloruro con los cationes, mostrando una débil interacción que es solo significativa para cationes divalentes ya que su mayor densidad de carga le permite actuar en un rango más amplio atrayendo al ion cloruro. La presencia de hidróxidos se estudia para  $Mg(OH)_2$  obteniendo agregación irreversible de las moléculas de hidróxido de magnesio en la forma de agregados, esto puede explicar la formación de precipitado de  $Mg(OH)_2$  que se evidencia experimentalmente sobre pH 9.

#### **S.4 Conformación y difusión de cadenas de poliacrilamida en agua salada mediante simulaciones de dinámica molecular**

Poliacrilamida hidrolizada (HPAM) en solución es de interés en un gran número de procesos productivos en algunos de los cuales se utiliza como agente floculante. Aquí, se estudia la conformación y transporte de una cadena de HPAM en soluciones salinas mediante simulaciones de dinámica molecular (MD). Resultados para distintas sales, donde el anión es cloruro y el catión un metal alcalino o alcalinotérreo, revelan que los cationes no hidratados son adsorbidos preferentemente sobre el oxígeno aniónico de los grupos acrilato de la cadena polimérica. El grado de adsorción de los cationes monovalentes sigue la serie  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  mientras que la adsorción de cationes divalentes sigue la serie  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ . De todos los cationes considerados solo  $Mg^{2+}$  es adsorbido completamente hidratado. Resultados de simulación indican que la repulsión electrostática entre las unidades de acrilato causa que el polímero adopte conformaciones terciarias extendidas diversas y complejas, sin embargo en presencia de cationes, esta repulsión es apantallada causando que el polímero se enrolle en conformaciones ovilladas. La estructura adoptada por la cadena HPAM depende ligeramente del tipo de catión en solución y más en el entrelazamiento intramolecular. También se calcula el tiempo de vida de las diversas

interacciones. La interacción menos durable corresponde a los puentes de agua y puentes hidrógeno, mientras que los puentes salinos no hidratados, que son menos frecuentes que puentes hidrógenos, son órdenes de magnitud más durables. El radio de giro de la HPAM en agua pura es mayor que en presencia de sales, sin embargo la difusión de la cadena en agua pura es mayor que en presencia de sales. Los cationes influyen en el orden del agua y en la orientación de sus dipolos reduciendo la movilidad de agua, iones y cadena de HPAM. Los resultados aquí se espera sirvan para mejorar el conocimiento actual de procesos de floculación de partículas empleando polielectrolitos en soluciones salinas.

### **S.5 Simulaciones de dinámica molecular de interfases cuarzo(101)-agua y corindón(001)-agua: Efecto de carga superficial y iones sobre la adsorción de cationes, orientación del agua, e inversión de carga superficial**

Superficies de cuarzo y corindón en agua son capaces de adsorber y liberar protones, comportamiento atribuido al carácter anfótero de sus grupos superficiales silanol y aluminol respectivamente. Aquí se usan cálculos ab initio para obtener distintas densidades superficiales de carga en cuarzo (101) y corindón (001) cristalino, y la correspondiente deslocalización de la carga luego de la ionización de los grupos silanol y aluminol respectivamente. Luego, se usan simulaciones clásicas de dinámica molecular para estudiar la interacción del agua con las superficies cargadas de cuarzo y corindón en presencia de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos monovalentes y alcalinotérreos divalentes. Los resultados incluyen perfiles de densidad de adsorción de cationes, y el efecto de cationes sobre los perfiles de orientación de moléculas de agua cerca de las superficies sólidas y la distancia a la cual tales superficies se hacen neutras o invierten sus cargas. En todos los casos en que hay datos experimentales o de simulación, los resultados aquí comparan muy bien. La densidad de adsorción de cationes en cuarzo aumenta con el tamaño de los cationes, tanto monovalente y divalente. La densidad de adsorción de cationes monovalentes en corindón sigue una tendencia opuesta a la del cuarzo, el número de cationes adsorbidos decrece con el tamaño de los cationes y este efecto es pronunciado a medida que la carga superficial aumenta. La adsorción en corindón es más extensa comparada con cuarzo para todas las cargas superficiales y cationes. Las secuencias de la adsorción de cationes en sílice y alúmina provee respaldo molecular a la idea que materiales con alto punto isoeléctrico adsorben preferentemente iones fuertemente hidratados y materiales de bajo punto isoeléctrico adsorben preferentemente iones débilmente hidratados. Los resultados de este trabajo se espera que contribuyan a mejorar el conocimiento actual sobre la interacción de óxidos minerales con macromoléculas, tales como

polielectrolitos en procesos de separación sólido-líquido y biomoléculas en procesos inflamatorios de pulmones.

### **S.6 Simulaciones de dinámica molecular de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en superficies de cuarzo (101) en agua salada para un rango de valores de pH: Puentes de adsorción y tiempos de vida**

Los mecanismos de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) sobre cuarzo juegan un papel clave en procesos de separación sólido-líquido que buscan recuperar agua para proceso. En este trabajo se utiliza dinámica molecular computacional para estudiar la interface agua/cuarzo en presencia HPAM en condiciones de alta concentración de sal y amplio rango de pH. Las sales utilizadas incluyen una gran mayoría de las que componen el agua de mar. En agua pura y a baja carga eléctrica superficial la adsorción de HPAM sobre cuarzo es mínima, y a cargas más altas es prácticamente nula, debido fundamentalmente a repulsión electrostática. En presencia de cationes monovalentes y para una carga superficial dada, la adsorción de HPAM decrece a medida que aumenta el tamaño del catión, lo que es esperable si se considera que cationes más pequeños, neutralizan mejor tanto al cuarzo como a la cadena de HPAM. La tendencia de los cationes divalentes también es influida por la densidad de carga y se observa una tendencia de adsorción contraria a los cationes monovalentes. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM sobre cuarzo a cualquier condición de carga superficial del cuarzo es menor y más localizada en presencia de cationes divalentes que en cationes monovalentes y que la adsorción de HPAM aumenta con el tamaño del catión divalente. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal. Una forma de describir la conformación de una cadena de HPAM adsorbida sobre cuarzo es reducirla al backbone de la cadena constituido por átomos de carbono y luego determinar la proporción de estos átomos que participan en bucles, trenes y colas. En términos generales se puede decir que la adsorción de HPAM es muy pobre, la fracción de carbonos en trenes es menor a 7%, que los puntos de adsorción son contiguos por lo que no hay posibilidad de formar lazos, a lo más 5%, y finalmente que la mayor parte de HPAM se encuentra formando largas colas, 90% o más. Este comportamiento se acentúa en presencia de cationes de menor tamaño, tanto en la serie monovalente como en la serie divalente. Esto es sumamente interesante porque cada cola podría hacer lo mismo en otra partícula y así sucesivamente, esta es la base mecánica de los renombrados puentes poliméricos que operan en procesos de floculación en presencia de polímeros de alto peso molecular. Finalmente, los tiempos de vida de las distintas interacciones o puentes entre cuarzo y HPAM son extremadamente cortos lo que puede ser de la mayor importancia porque no respaldan la idea extendida en la literatura y más aún en las aplicaciones sobre puentes estables

y duraderos. Los resultados aquí muestran que los puentes entre cuarzo y HPAM son escasos y que sus tiempos de vida son cortos, pero esto finalmente es una buena noticia respecto a la eficiencia de HPAM, y posiblemente otros floculantes, porque su interacción intermitente con el cuarzo hace posible un mayor número de contactos y una mayor agregación de partículas.

### **S.7 Comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculados en soluciones concentradas de cloruros metálicos monovalentes**

La sílice es el segundo mineral más abundante en la corteza terrestre. La interfaz agua-sílice es central en el procesamiento de un gran número de sistemas minerales y en las propiedades de flujo de suspensiones particuladas. En particular, estas propiedades de flujo definen el límite superior al procesamiento de suspensiones de relave en la industria minera y finalmente a la recuperación de agua. En algunas regiones del mundo, la escasez de agua dulce ha presionado a la industria a utilizar agua de mar, tal cual o parcialmente desalada. Aquí se analiza el impacto de cloruros de metales alcalinos monovalentes, que son típicos en agua de mar, en el comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculada a concentración típica de unidades de espesamiento. Las muestras de sedimento son sometidas a pruebas de fluencia-recuperación. Todos los sedimentos exhiben comportamiento viscoelástico no lineal, deducido de las relaciones de esfuerzo aplicado con la complianza. Es interesante que los ensayos de fluencia-recuperación se encuentran relacionados con la serie Hofmeister,  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ , con  $Cs^+$  produciendo menores recuperaciones que  $Li^+$ . El esfuerzo de fluencia, deformación crítica y energía crítica de deformación de los sedimentos se observa que es mayor para sales maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ) que para sales breaker ( $K^+$  y  $Cs^+$ ), debido al fuerte enlace en la red de partículas. Los resultados de simulación molecular dan respaldo a inferencias desde la observación macroscópica y análisis de los resultados experimentales. El trabajo proporciona un aporte novedoso a las decisiones sobre el uso del agua de mar o del agua de mar parcialmente desalada en el procesamiento de minerales con implicaciones directas para el transporte de los residuos, la manipulación y la recuperación del agua.

Las citas completas de los documentos referidos aquí se encuentran en la sección de Referencias al final de esta tesis.

# Capítulo 1

## Antecedentes generales

A continuación se presentan antecedentes generales necesarios para profundizar en los métodos utilizados en esta tesis y para sacar mayor ventaja de los resultados obtenidos. En particular se presenta información sobre los tres elementos que son clave en esta tesis, iones, sólidos con superficies químicamente activas, y polímeros eléctricamente cargados. Además se incluyen los fundamentos de adsorción y agregación en los que participan los dos o tres de los elementos. También se revisa el comportamiento macroscópico de suspensiones floculadas. Los avances mediante simulación molecular que son muy significativos no se cubren en este capítulo y se dejan para cada capítulo más adelante.

### 1.1 Iones

Soluciones iónicas están presentes en procesos biológicos como en la actividad de enzimas (Sigel y Pyle, 2007), transformación de energía y estabilidad del ADN (Tan y Chen, 2006) y en el balance iónico del cuerpo (Blaine et al. 2015). También en los procesos industriales como el intercambio iónico (Dabrowski et al. 2004), coagulación, floculación y sedimentación (Wang et al. 2002), todo esto implica un necesario conocimiento de los iones y su comportamiento en soluciones acuosas.

#### 1.1.1 Radio de solvatación y orientación

La capa de hidratación en iones disueltos ha sido estudiada por varios métodos experimentales como métodos di-fraccionarios, espectroscópicos, y también por simulación molecular. En la Figura 1-1 se ha resumido los resultados obtenidos por distintos métodos tanto para el radio iónico como para el radio de solvatación primario y secundario. A medida que se aumenta el periodo en la tabla periódica manteniendo el grupo constante el radio iónico del elemento aumenta, y disminuye cuando se mantiene constante el periodo y se varía el grupo. De la Figura 1-1, es apreciable la dependencia lineal de los radios de solvatación con el radio iónico, demostrando que la posición del radio de solvatación depende del tamaño del ion. La diferencia de los radios de solvatación con respecto al radio iónico obtiene un valor alrededor de 138 pm para la solvatación primaria y 348 pm para la solvatación secundaria. El espesor de la capa para la solvatación primaria se similar al radio de una



molécula de agua (alrededor de 170 pm), mientras que el espesor de la segunda capa es alrededor de 1.2 moléculas de agua o simplemente otra capa más difusa de agua.

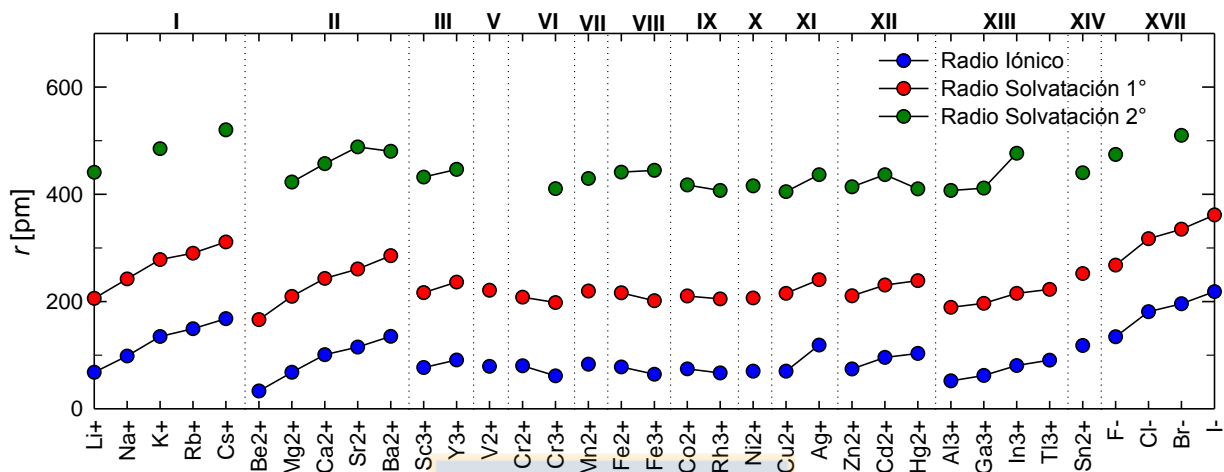


Figura 1-1 Radios iónicos, solvatación 1° y 2° de varios elementos, datos de Ohtaki y Radnai (1993) y Marcus (2009). Fuente: elaboración propia

Las capas de hidratación existen en cada ion pero la afinidad con la que interactúan con las moléculas de agua cambia dependiendo del tamaño y valencia del ion. Como se puede ver en la Figura 1-2 según dos modelos distintos (a y b) a medida que el tamaño del ion aumenta la orientación de las moléculas de agua se perturba gradualmente. En la Figura 1-2 (c) se agrega la teoría de micelación a los modelos estándar para iones que permiten visualizar los iones enjaulados por moléculas de agua.

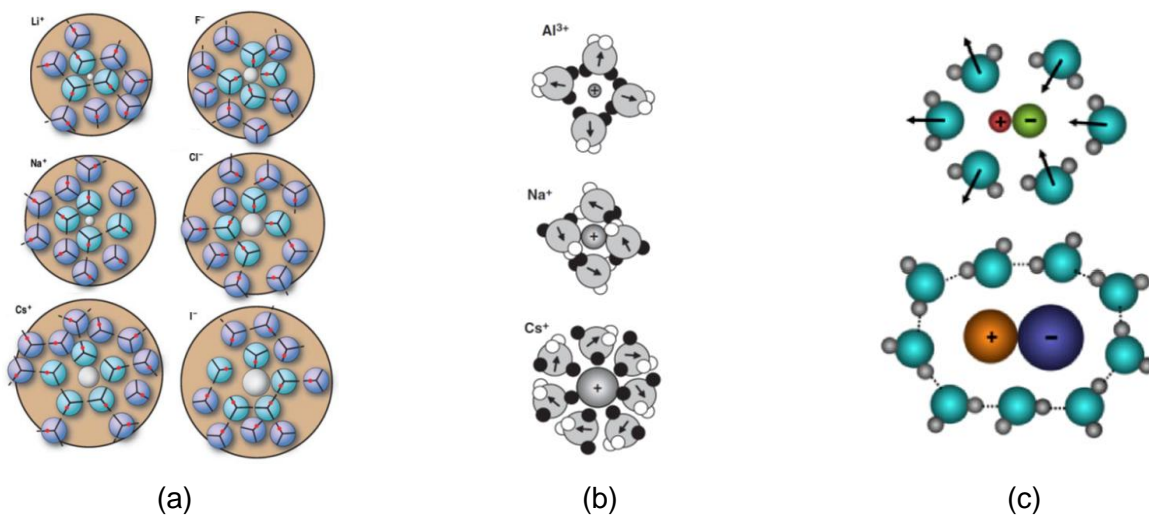


Figura 1-2 Simulación de iones en un entorno acuoso (A) modelo de agua MB (Hribar et al. 2002; Dill et al. 2005), (B) mecánica estadística (Suresh et al. 2012), (C) teoría de micelación (Lukanov y Firoozabadi, 2014).

La configuración del agua en las capas de hidratación en torno a un determinado ion es determinada por la competencia entre interacciones de tipo electrostática ion-agua y el puente de hidrógeno entre moléculas de agua. Esto significa que para casos donde la interacción electrostática predomina se obtiene un ordenamiento de los dipolos de las moléculas de aguas entorno al ion, y por otro lado cuando predominan las interacciones puente hidrógeno el ordenamiento de los dipolos de las moléculas de agua es en torno a ellos mismos. Este fenómeno es distinto para aniones y cationes debido a que el agua es un dipolo asimétrico y por ende la barrera que tiene que vencer el agua con respecto a la interacción electrostática del ion es mayor en aniones que en cationes.

### 1.1.2 Energía hidratación y viscosidad

Experimentalmente se ha observado que la preparación de soluciones salinas genera un calor de mezclado apreciable. Este calor comprende la energía liberada al interactuar el solvente con los iones disueltos generando así una capa de hidratación. Asimismo esto trae como consecuencia la variación en la viscosidad de la solución salina, lo que implica que la energía de hidratación cuantifica la energía requerida para eliminar la capa de hidratación del ion y por ende la afinidad que tiene el ion con el medio acuoso. En la Figura 1-3 se ha graficado las energías libres de hidratación y el coeficiente  $B$  de la ecuación de Jones-Dole (1928), si  $B > 0$  la interacción es más fuerte del ion con el solvente y cuando  $B < 0$  es más débil. Se puede notar la correspondencia entre estas dos variables de manera recíproca la cual incluso puede predecir los valores faltantes en la gráfica. Si se compara a distinta valencia se puede observar el aumento considerable de estas variables, por otro lado siguiendo la misma valencia pero aumentando el tamaño del ion vemos que disminuyen. Esto muestra que la carga efectiva es mayor para iones pequeños y de mayor valencia, por ello generan una hidratación y afinidad más fuerte al compararlos con iones de mayor tamaño o menor valencia. A partir de esta afinidad otros trabajos han estimado computacionalmente los tiempos en que la capa hidratada renueva sus moléculas entorno al ion,  $10^{-12}$  s para  $\text{Na}^+$ ,  $10^{-6}$  s para  $\text{Mg}^{2+}$  y  $10^0$  s para  $\text{Al}^{3+}$  (Ohtaki y Radnai, 1993). Finalmente para iones compuestos este comportamiento desaparece y depende de la electronegatividad del ion central y la valencia neta.

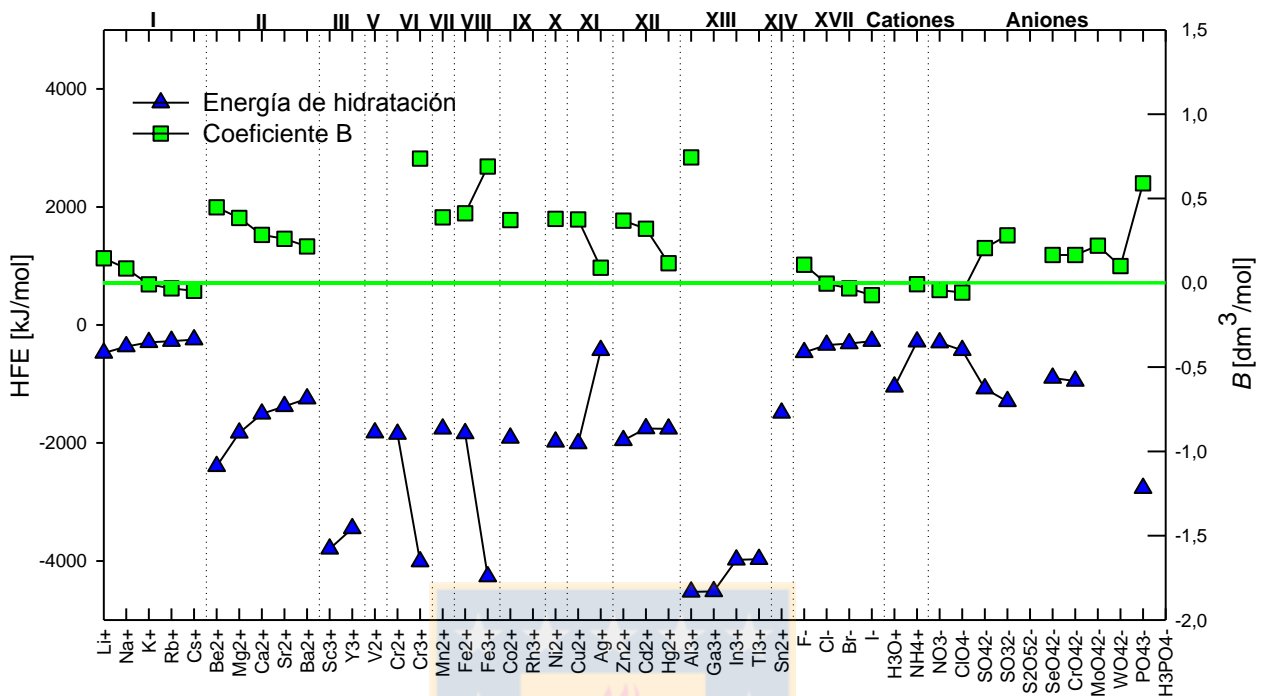


Figura 1-3 Comparación de energías de hidratación para distintos iones a temperatura constante, datos de Marcus (1991)  
Fuente: elaboración propia

### 1.1.3 Formación de hidróxidos

Para cationes divalentes y trivalentes disueltos en medio acuoso existe la posibilidad de la formación de hidróxidos que generalmente poseen baja solubilidad y precipitan (Hirajima et al. 2016), esto ocurre cuando existe la presencia de hidróxidos. A partir del equilibrio de solubilidad es posible obtener una expresión aproximada que relaciona el límite al cual los hidróxidos se vuelven insolubles en relación al pH y la concentración del catión en la solución. En la Figura 1-4 se ha determinado la frontera de los cationes más comunes que generan hidróxidos, a la derecha de esta frontera se forma hidróxido insoluble. Se observa que la valencia aumenta fuertemente la formación de los hidróxidos insolubles en el rango ácido, también se observa que en metales de transición la solubilidad es baja como por ejemplo para cobre divalente. Por otro lado para metales alcalinotérreos la formación de hidróxidos es menos pronunciada en el intervalo de pH que para Mg, Ca y Sr es bastante básico. Se ha graficado también la concentración de equilibrio de  $H^+$  y  $OH^-$ , la concentración de  $OH^-$  implica que hay zonas donde la disponibilidad de  $OH^-$  es menor a la requerida para la formación de hidróxidos. Esto significa que para alcanzar valores de pH donde la solubilidad es mayor que la concentración de  $OH^-$ , se requerirá una cantidad extra de iones  $OH^-$  para poder llegar al pH deseado. Es necesario mencionar que a pH mayores es posible solubilizar los hidróxidos en

el medio acuoso, por ejemplo para aluminio a pH mayor a 10 el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se vuelve a solubilizar como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

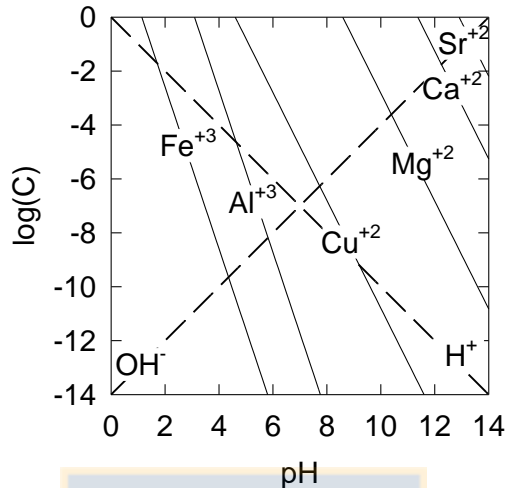


Figura 1-4 Diagrama frontera solubilidad de cationes y formación de hidróxidos. Fuente: elaboración propia

## 1.2 Óxidos minerales

La mayor parte de la corteza terrestre está compuesta por óxidos minerales, producto de los elementos que han sido oxidados por átomos de oxígeno provenientes del aire y el agua. Esto ocurre por la electronegatividad del átomo de oxígeno que fácilmente forma enlace covalente con la gran mayoría de los metales. Los óxidos metálicos debido a sus propiedades ácidas y básicas son muy utilizados como soporte en procesos catalíticos (Fierro, 2006).

### 1.2.1 Formas cristalinas

La mayoría de los óxidos están formados por estructuras cristalinas en tres dimensiones donde dependiendo del metal pueden formar desde 4 hasta 6 enlaces. Debido a la electronegatividad y su tamaño en condiciones normales se puede clasificar el tipo de estructura cristalina que posee la celda unitaria (Figura 1-5). Además, dentro de la estructura de la celda unitaria cúbica es posible clasificarlos en simple cúbico (sc), centrado en el cuerpo (bcc) y centrado en las caras (fcc), donde los átomos se ubican en estas posiciones dentro de la celda unitaria.

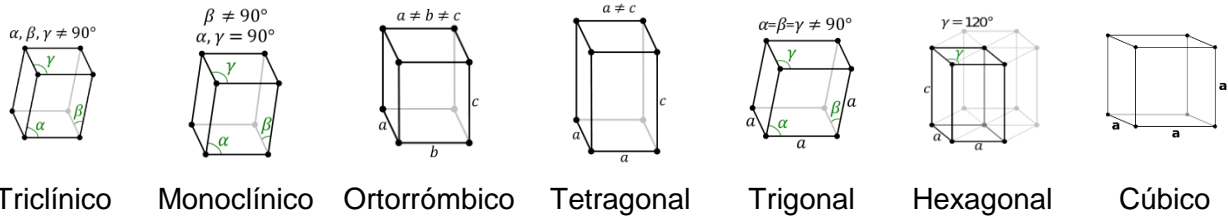


Figura 1-5 Clasificación de estructuras cristalinas. (Rhodes, 2006)

Dado que en este trabajo se estudian las interacciones superficiales de un mineral con soluciones acuosas es importante conocer qué superficie está en contacto con el medio. La ruptura de un mineral indica cuales son los planos estructurales más propensos para dividir el mineral frente a la presión, la clasificación de los índices de Miller (1839) indica la cara expuesta cuando se genera la fractura. Los índices  $(hkl)$  se pueden definir a partir de los vectores de la celda unitaria directamente  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  y del valor del intercepto de estos vectores con el plano dado, si el vector es paralelo al plano entonces su valor es cero (Figura 1-6) y si es negativo entonces se coloca el signo sobre el número.

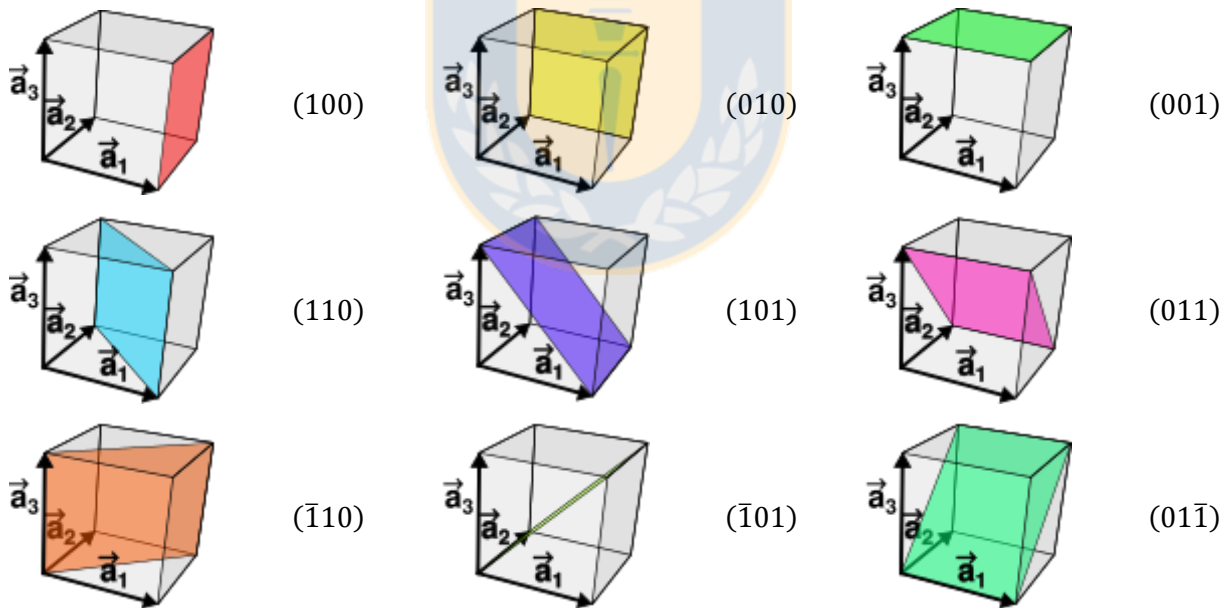


Figura 1-6 Índices de Miller para estructuras cristalinas (Rhodes, 2006)

En la Figura 1-7 se muestran algunos de los óxidos más comunes en la naturaleza y las diversas caras que se pueden obtener por la ruptura del cristal. Si observamos la estructura de los cristales de cuarzo, casiterita y rutilo se observa similitud, sin embargo las densidades son más altas para estas últimas debido a la conectividad del metal, lo que conduce aun empaque más denso. Para estructuras cúbicas como la magnetita y cuprita es posible encontrar cristales más sencillos de tipo

piramidal. La cincita que es hexagonal también genera caras ante la ruptura en el cristal. Gracias a esta información es posible definir las todas superficies que se pueden encontrar ante medio. Sin embargo la mayoría de las caras no ocurren con frecuencia y solo unas pocas, en realidad muy pocas, son las que ocurren generalmente. Este trabajo se focaliza en superficies de cuarzo (101) y superficies de corindón (001), las más comunes, en los respectivos capítulos más adelante se presentan los respaldos experimentales y teóricos que respaldan tales elecciones.

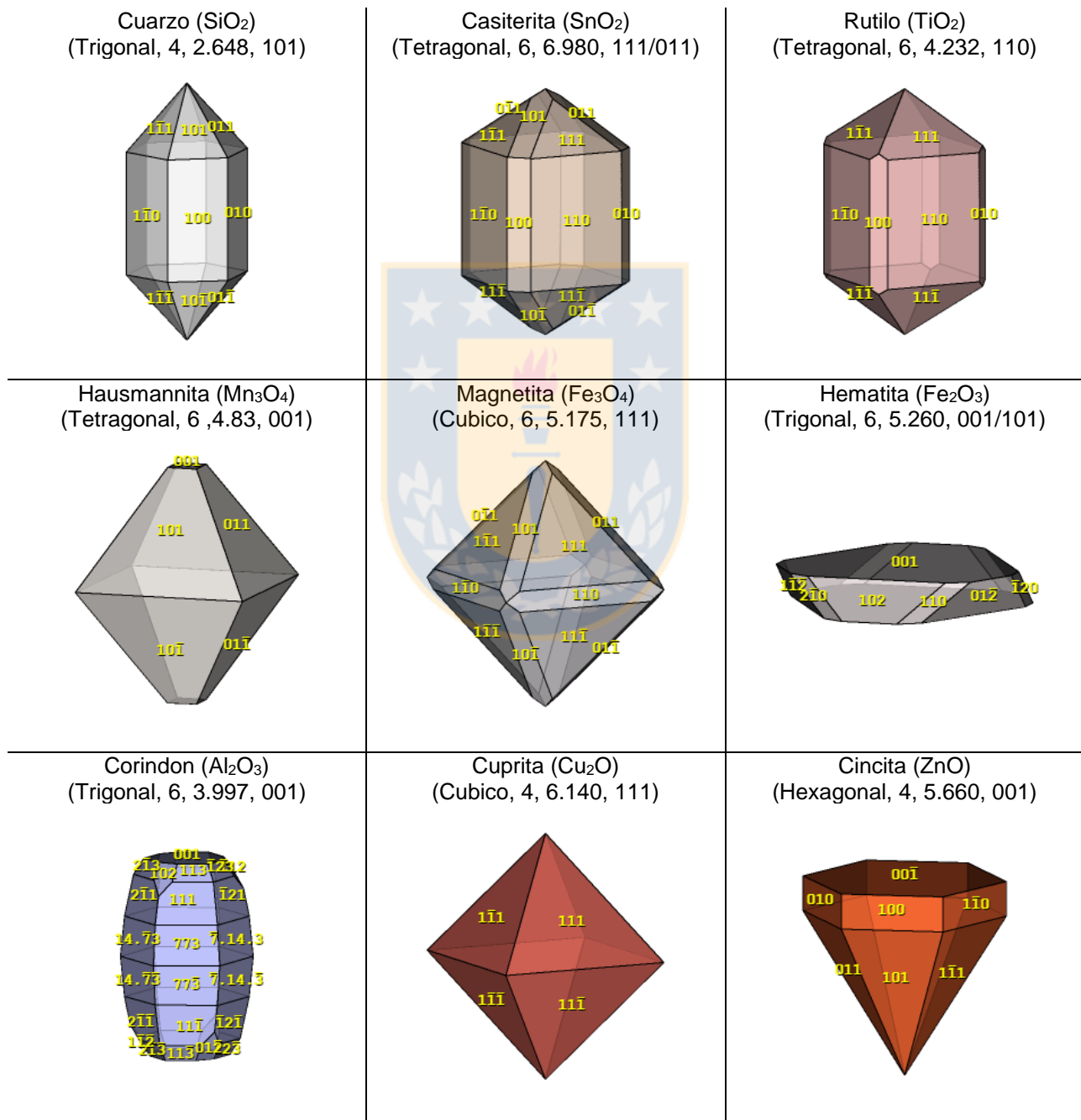


Figura 1-7 Estructuras cristalinas de óxidos comunes, (clasificación, conectividad, densidad, fractura común), (Ralph y Chau, 2014)

## 1.2.2 Acidez y basicidad superficial

Superficies constituidas por metales y metaloides del tipo  $M_xO_y$  y  $M_x(OH)_y$  son fuertemente influenciadas por la actividad de la solución con la que toman contacto. La Figura 1-8a muestra el comportamiento en medio acuoso. Cuando se avanza en filas en la tabla periódica, el tamaño del elemento aumenta, la energía de ionización decrece y la fuerza del enlace  $M - O$  se debilita, esto provoca la asociación del protón y genera un comportamiento básico. Esto entra en competencia cuando se avanza en el grupo en la tabla periódica, donde hay elementos que tienen estados de oxidación negativos, por lo que la interacción  $M - O$  es más fuerte y por ende se acidifica. En la Figura 1-8b se muestran ejemplos de punto isoeléctrico de varios óxidos, parte del comportamiento explicado anteriormente se evidencia para varios casos como Sb, Si, Mg Al, sin embargo no solo depende del elemento sino también de la estructura, en el caso de  $Fe_2O_3$  el punto isoeléctrico es distinto si es tipo  $\alpha$  o  $\gamma$ .

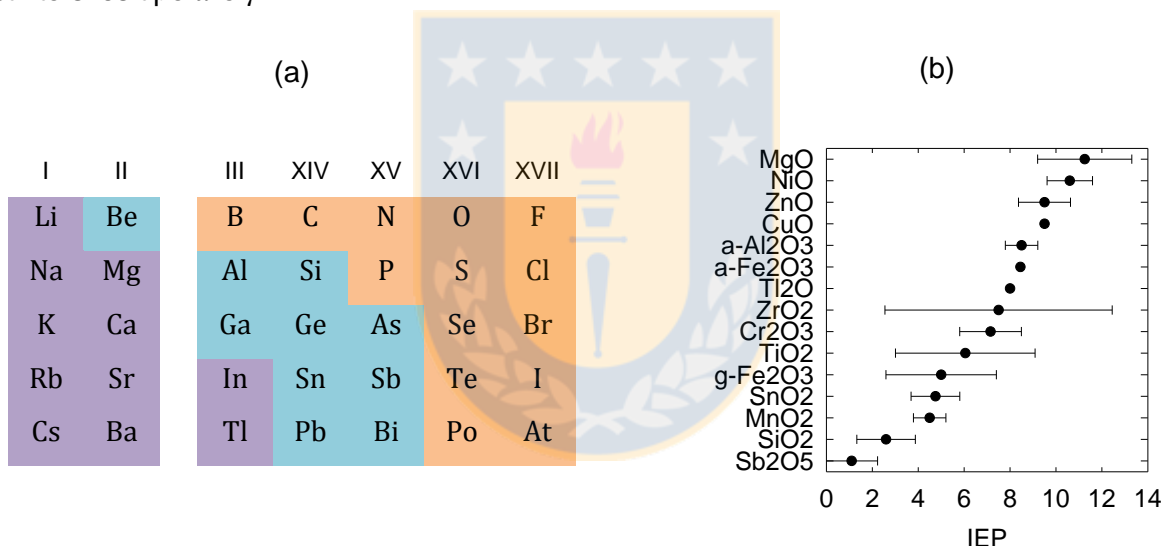


Figura 1-8 (a) Comportamiento de un óxido frente al medio acuoso (básico: púrpura, anfótero: celeste, ácido: naranja) (b) Puntos isoeléctricos de metales óxidos comunes. Fuente: elaboración propia

Para óxidos que poseen un comportamiento anfótero, su superficie presenta las dos reacciones básicas y ácidas mostradas en la Figura 1-9. Estas dos reacciones compiten y el punto donde su influencia es mínima se denomina punto isoeléctrico, que es donde la concentración de MOH es máxima, y la carga superficial se hace cero.

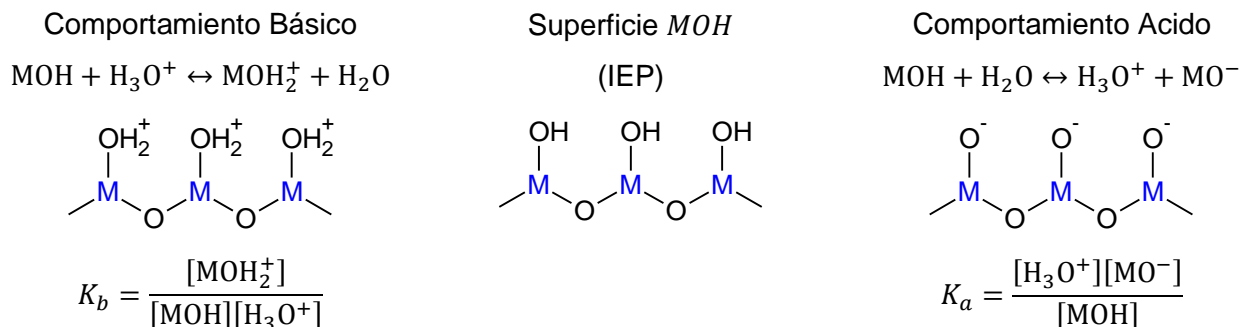


Figura 1-9 Reacciones de protonación/desprotonación de superficies metálicas. Fuente: elaboración propia

La generación de sitios cargados en función del pH implica una relación entre la densidad de carga superficial y el pH, existen expresiones que relacionan la densidad de carga con el potencial superficial de placas planas (Shaw, 1992), esferas (Cerbelaud et al. 2012; Behrens y Grier, 2001), incorporación de regulación de carga (Campos et al. 2009; Prado et al. 2011), y también con perfil de concentración de protones superficiales (Barisik et al, 2014; Kim et al. 2010; Broström et al. 2006). En estos trabajos se considera solamente la superficie primaria y no se incluye la adsorción de contraiones, la densidad de carga depende de la concentración de protones y a su vez del potencial superficial eléctrico. El potencial superficial puede ser determinado mediante la distribución de Poisson-Boltzmann o utilizar datos experimentales del potencial  $\zeta$ , que aproxima al potencial superficial. Otros trabajos igualan las expresiones provenientes de la distribución de Poisson-Boltzmann y la regulación de cargas para obtener simultáneamente la densidad y el potencial superficial.

### 1.3 Polielectrolitos

Los polielectrolitos (PE) son polímeros que poseen grupos ionizables, también son conocidos como poliones o polisales, entre los primeros en describirlos aparecen Fuoss (1951) y Flory (1953). Las soluciones semidiluidas y concentradas de PE poseen una alta conductancia eléctrica y viscosidad, debido a la disociación de sus grupos iónicos y por ser polímeros poseen alto peso molecular. Los PE son importantes en diversas aplicaciones técnicas como agente viscosificante en la recuperación de aceite/petróleo (ver por ej. Abidin et al, 2012), floculante en tratamiento de aguas (Kurenkov et al. 2002), estabilizador de suelos limitando la erosión (ver por ej. Green y Stott, 1999) y coagulante-floculante en tratamiento de aguas en varias industrias (ver por ej. Wong et al. 2006; Jha et al. 2001; Zhang y Lei, 1998).



### 1.3.1 Tipos y estructura

Los PE poseen la ventaja de presentar una gran variedad de estructuras y organización de sus grupos iónicos. La Figura 1-10 muestra la clasificación por estructura donde la mayoría son lineales (Figura 1-11a) o de tipo peine (Figura 1-11b), otros tipos más complejos son los ramificados que crecen de manera aleatoria (Figura 1-11c) o dendrímeros que crecen de forma fractal (Figura 1-11d). Su clasificación está dada también por la organización de los grupos cargados que puede ser homogénea (grupos positivos o negativos) o una mezcla de grupos positivos y negativos ordenados de forma aleatoria, alternado o bloque. La mayoría de los polímeros utilizados en aplicaciones son de tipo homopolímero-peine donde el grupo cargado está anexo a la cadena principal, esto permite una mayor efectividad en la interacción del grupo ionizable con el medio.

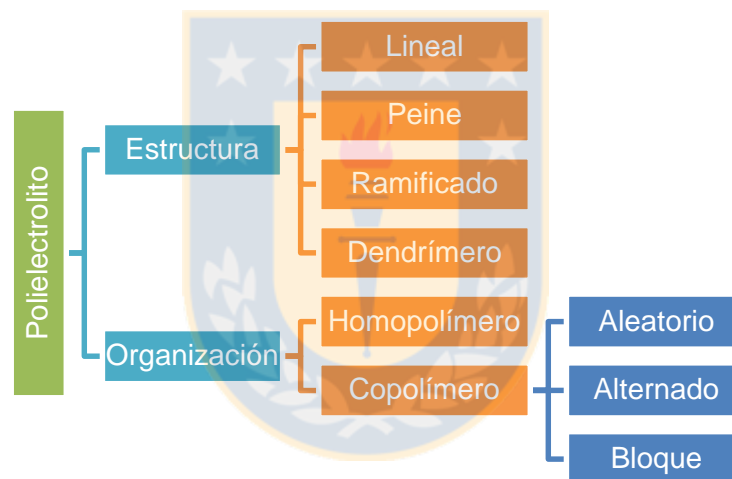


Figura 1-10 Clasificaciones de polielectrolitos según estructura y organización. Fuente: elaboración propia

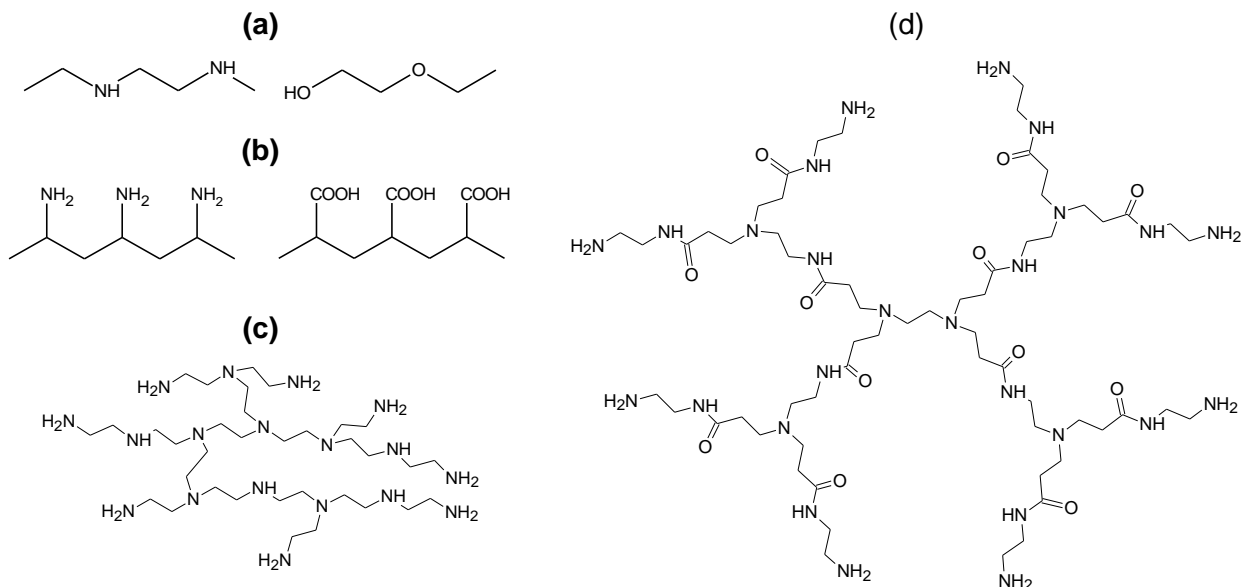


Figura 1-11 Ejemplos de estructuras de polielectrolitos (a) lineal, (b) peine, (c) ramificado, (d) fractal. Fuente: elaboración propia

Los factores que determinan el comportamiento de un PE son:

- **Naturaleza de la carga**, los PE pueden ser de tipo aniónico (poliacrilamida hidrolizada HPAM, ácido poliacrílico PAA, sulfato polivinilo), catiónico (cloruro de polidimetilamonio PDADMAC, polietilenimina PEI) y no iónico (óxido de polietileno PEO, poliacrilamida PAM, alcohol polivinílico PVA).
- **La densidad de la carga**, se refiere a la carga promedio que posee un PE a lo largo de la cadena, también se puede entender como la distancia promedio entre cargas.
- **Distribución de los sitios iónicos**, la regularidad puede influir en su solubilidad o en su interacción con el medio, depende del método mediante el cual se sintetizan los polímeros.
- **La naturaleza de los contraiones**, no solo tienen la función de garantizar la neutralidad en el sistema, sino que también pueden influir determinadamente sobre las propiedades del medio y ser responsable de las estructuras finales de los PE.

### 1.3.2 Disociación y pH

Al igual que los ácidos, los PE pueden ser fuertes o débiles frente al pH. En PE fuertes la disociación de sus monómeros en un medio acuoso es instantánea, mientras que para PE débiles existe un grado de disociación en relación al pH. El grado de disociación se refiere a la fracción de grupos iónicos que han sido ionizados. Para PE con grupos monopróticos es posible expresar la disociación en función del pH, las expresiones de disociación están en la Tabla 1-1 donde un polímero aniónico

se disocia en  $A^-$  y un polímero catiónico se disocia en B.  $K_a$  y  $K_c$  son las constantes de disociación del polímero aniónico y catiónico respectivamente.

Tabla 1-1 Expresiones para la protonación/desprotonación de monómeros en función del  $pH$ . Fuente: elaboración propia

Reacción	Ecuación equilibrio	Relación de $pH$	grado de disociación
$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$	$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$	$pH = pK_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$
$BH^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+$	$K_c = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$	$pH = pK_c + \log \frac{1 - \beta}{\beta}$	$\beta = \frac{[BH^+]}{[BH^+] + [B]}$

Las expresiones en la Tabla 1-1 (la anterior) son las conocidas ecuaciones de Henderson-Hasselbalch que son la base para describir el comportamiento de electrolitos en función del  $pH$ . Sin embargo, estas relaciones no aplican directamente a debido a sus complejidades, además el grado de disociación es afectado por las concentraciones de iones en el medio, donde a mayor concentración mayor grado de disociación. En los trabajos de Katchalsky et al. (1954) y Nagasawa y Holter (1964) se ha mostrado que estas expresiones pueden ser generalizadas incorporando el potencial eléctrico del polielectrolito, de se modo ajustan bien a datos de electroforesis y titulaciones potenciométricas. Koper y Borkovec (2010) han extendido las expresiones a diversas estructuras de PE débiles utilizando modelos de sitios enlazados para obtener las curvas de disociación tanto para poliácidos como polibases.

## 1.4 Adsorción y agregación

A continuación se resume el estado del arte de todos los tipos de adsorción que se presentan en el sistema estudiado en esta tesis que incluye la condensación de iones sobre PE, adsorción de iones en superficies minerales y adsorción de PE en superficies minerales.

### 1.4.1 Adsorción de iones en polielectrolitos

Al referirse a la adsorción de iones o contraiones sobre PE es necesario referirse el trabajo pionero de Manning sobre la condensación de contraiones en polielectrolitos (Manning, 1969). Este trabajo definió bajo teoría de campo medio las leyes que rigen las soluciones de PE y sus contraiones. La atmósfera eléctrica que rodea al PE genera la condensación de contraiones que, dependiendo de la fuerza eléctrica, se adhieren fuertemente al polímero. La condensación de Manning se determina según la relación

$$\xi = ql_B\lambda > 1$$

donde  $q$  es la valencia del contraion,  $l_B$  es la longitud de Bjerrum y  $\lambda$  es la densidad de carga lineal, bajo esta expresión es posible determinar si los contraiones se adsorberán sobre la superficie del PE irreversiblemente. Además, es posible obtener la fracción de contraiones que se adsorbe sobre los PE con la expresión  $x = 1 - 1/\xi$ . En la literatura existe bastante trabajo sobre interacción de PE en presencia de iones disueltos. Extensiones de esta teoría se pueden encontrar en el trabajo de Dobrynin (2012) quien detalla las teorías de campo medio para definir fronteras entre configuraciones en soluciones diluidas y concentradas, y en presencia de sal. En las últimas décadas se han usado diversos enfoques para estudiar PE, la Tabla 1-2 resume los principales trabajos sobre adsorción de iones en PE destacando el gran número de trabajos en base a simulación molecular. Los más relevantes para el presente trabajo son aquellos que evidencian la presencia de puentes mediados por cationes, debido a que este tipo de interacción es clave para comprender la interacción entre polímeros y también entre superficies como se verá más adelante.

Tabla 1-2 Trabajos relacionados con la adsorción de iones en polielectrolitos mediante aproximación MD: dinámica molecular, DPD: dinámica disipativa de partículas, MC: Montecarlo, TEO: teórica, EXP: experimental, CG: grano grueso, A: atomística. Fuente: elaboración propia

Trabajos	Tipo	Resultados importantes
Wilson y Bloomfield (1979)	EXP	Conformación y adsorción iones multivalentes en ADN
Bloomfield (1996)	EXP	Resumen resultados de condensación de iones en ADN
Brilliantov et al. (1998)	TEO	Fronteras transicionales en conformaciones de polímero
Schiessel y Pincus(1998)	TEO	Efecto de solvente en la condensación de iones
Micka y Kremer (2000)	MD-CG	Conformación a distintas interacciones solvente-sales
Livney et al. (2003)	EXP	Afinidad entre polímero y solvente
Sarraguca et al. (2003)	MC-CG	Configuración a distinta concentración de sales
Gonzalez et al. (2006)	DPD-CG	Radios de giro y conformación de polielectrolitos
Hsiao (2006)	MD-CG	Conformación a distintas interacciones solvente-sales
Sarraguca y Pais (2006)	MC-CG	Relación entre pH y grado de disociación
Kundagrami y Muthukumar (2008)	TEO	Adsorción entre cationes y mapas de conformación
Carnal y Stoll (2011a)	MC-CG	Relación entre pH y grado de disociación
Böhme y Scheler (2010)	EXP	Condensación de iones a distintas condiciones
Oseguera et al. (2010)	DPD-CG	Interacción con solvente
Carnal y Stoll (2012)	MC-CG	Relación entre pH y grado de disociación
Chung y Huang (2012)	MD-A	Conformación de polimeros en presencia de Na <sup>+</sup> y Ca <sup>2+</sup>
Heyda y Dzubiella (2012)	MD-A	Especificidad de iones sobre polímero periódico
Yeh et al. (2012)	TEO	Predicción de carga efectiva y condensación de iones
Tong et al. (2014)	MD-A	Efecto de tipo de polimero en presencia de Na <sup>+</sup> y Ca <sup>2+</sup>
Ran et al. (2015)	MD-A	Interacción de polimeros en presencia de Ca <sup>2+</sup>
Huang et al. (2016)	TEO	Condensación de iones a distintas variables

### 1.4.2 Adsorción de iones en superficies

La adsorción de iones sobre superficies cargadas ha sido estudiada bastante durante el último siglo, los resultados de Helmholtz (1853), Gouy (1910), Chapman (1913) y Stern (1924) demostraron la existencia de una capa de contraiones atraída a la superficie cargada seguidos por una capa difusa de coiones, esto se le denominó la doble capa eléctrica. En la Figura 1-12 se muestra el esquema de la doble capa eléctrica para un óxido con sitios negativos. En la denominada capa de Stern existe una adsorción estable, luego acompaña una capa difusa que posee libertad de movimiento. Los iones cargados denominados como  $A^-$  y  $C^+$  se representan generalmente como solvatados anticipando que su adsorción ocurre en estado hidratado. Cabe destacar que este modelo también es base para el desarrollo de la condensación de Manning en la sección anterior.

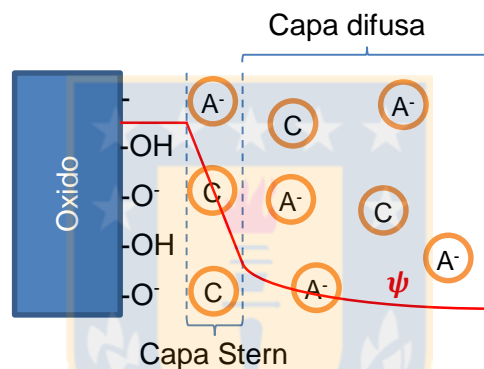


Figura 1-12 Esquema del modelo de doble capa Gouy-Chapman-Stern para un óxido cargado aniónico. Fuente: elaboración propia

A continuación, en la Tabla 1-3 se da a conocer trabajos disponibles en la literatura sobre la adsorción de iones sobre superficies cargadas, bastante se ha avanzado en base a la teoría de doble capa encontrando límites de adsorción y también inversión de carga en superficies que más recientemente se han observado en trabajos de simulación. Estudios con distintos tipos de sales han demostrado especificidad en la adsorción. En simulación se ha demostrado la importancia de la flexibilidad de los grupos superficiales como también la definición y distribución de los sitios activos en concordancia con la realidad. De la literatura se puede inferir que en la actualidad los estudios con resultados más definitivos provienen de simulaciones con todos los átomos, iones y moléculas que participan en forma explícita, lo que permite incorporar de manera casi natural los estados hidratados tanto de las superficies como de los iones para luego estudiar las diversas interacciones complejas entre ellos y su dependencia del tipo de ion, concentración, densidad de carga, pH, etc.

Tabla 1-3 Trabajos relacionados con la adsorción de iones en superficies cargadas (DM: dinámica molecular, TEO: teórico, EXP: experimental, A: atomística). Fuente: elaboración propia

Trabajos	Tipo	Resultados importantes
Majer y Khalil (1981)	EXP	Adsorción reversible de Ca Mg a distinto pH
Rose y Benjamin (1993)	MD-A	Adsorción con un campo eléctrico externo
Kjellander (1996)	TEO	Correlaciones entre iones
Colic (1998)	EXP	Efecto del tamaño del ion e hidratación de superficie
Kosmulski (1998)	EXP	Especificidad de cationes en el punto isoeléctrico
Lyklema et al. (1998)	MD-A	Flexibilidad de los grupos OH
Spoehr (1998)	MD-A	Perfiles de densidad de adsorción
Johnson et al. (1999)	EXP	Esfuerzo fluencia en alúmina serie inversa Hofmeister
Franks (2002)	EXP	Potencial zeta en sílice acorde a la serie Hofmeister
Kalinichev y Kirkpatrick (2002)	MD-A	Flexibilidad de los grupos OH
Quesada-Pérez et al (2005)	TEO	Inversión de cargas en la superficie
Park et al. (2006)	EXP	Adsorción hidratada y parcialmente hidratada
Pivovarov (2010)	TEO	Adsorción capa difusa
Dishon et al. (2011)	EXP	Efecto de la valencia de cationes en la adsorción
Parsons y Ninham (2011)	TEO	Inversión de cargas en la superficie
Flores et al. (2012)	EXP	Efecto de adsorción de iones en distintas superficies
Liu y Cathles (2013)	MD-A	Cálculos de potencial zeta
Shi et al. (2013)	MD-A	Interacción $\pi$ -cationes en grafeno
Dewan et al. (2014)	MD-A	Comparación distribución densidad de carga
Koutril (2015)	MD-A	Adsorción en superficies desprotonada de sílice

#### 1.4.3 Adsorción de polielectrolitos en superficies

La adsorción de PE en superficies presenta es del mayor interés en este trabajo y al parecer también en literatura. Como se vio en la Sección 1.3.1 los PE existen en gran variedad lo que ofrece amplias alternativas en aplicaciones y tipo de superficies de interés. Las aplicaciones incluyen:

- **Recubrimientos poliméricos** se han utilizado para revestimientos de acero inoxidable, también para recubrimientos en fármacos para mejorar su difusión y acción dentro del organismo.
- **Estabilidad coloidal** una de las aplicaciones más utilizadas en la industria, puede utilizarse tanto para estabilizar como para desestabilizar sistemas coloidales con distintos fines como sedimentación o producción de papel.
- **Encapsulación de líquidos** es posible generar recubrimientos no solo en sustratos sólidos sino también en sustratos líquidos como fases orgánicas en soluciones coloidales. También se utilizan para transporte de fármacos y como microreactores.

La adsorción de PE involucra la adhesión de varios segmentos sobre la superficie, no es necesaria una interacción fuerte para lograr la adsorción y por ende varios tipos de interacciones pueden lograr este objetivo (Gregory y Barany, 2011):

- **Electrostática**, las más comunes debido a la carga que poseen los PE y las superficies, son interacciones bastante fuertes por lo que la adsorción en estos casos es plana, la adición de sal puede disminuir esta interacción por apantallamiento, en la Figura 1-13a se presenta un polímero catiónico sobre rutilo desprotonado y el puente electrostático entre ellos.
- **Puente hidrógeno**, también son bastante comunes por los grupos electronegativos que posee tanto en PE como superficie, es una interacción más importante pero más débil y al igual que en el agua los puentes se renuevan constantemente, en la Figura 1-13b ocurre entre poliacrilamida neutra y los hidróxidos de sílice.
- **Hidrófoba**, se presentan en superficies que no tienen afinidad con el agua y partes del PE que tampoco tienen afinidad con el agua, en la Figura 1-13c se muestra una cadena alifática del alcohol polivinilo en superficies de yoduro de plata.
- **Puente salino**, se forman en la interacción de PE negativos con superficies negativas en presencia de sales multivalentes, esta interacción genera adsorciones tipo cola y lazos. en el ejemplo mostrado en la Figura 1-13d una poliacrilamida aniónica en presencia de arcilla y sales de magnesio puede generar una adhesión estable que promueve la sedimentación de la suspensión.

Estas interacciones pueden ocurrir en conjunto en un sistema real, donde cada tipo de interacción ayuda a generar una adsorción más estable y fuerte. Dependiendo de la aplicación, la adsorción del polímero puede ser diferente, en este trabajo el enfoque es en generar adsorciones parciales donde gran parte del polímero se encuentre en contacto con el medio. Por lo general el puente salino es el más adecuado para lograr este objetivo y por ello es el principal tipo de interacción a estudiar.

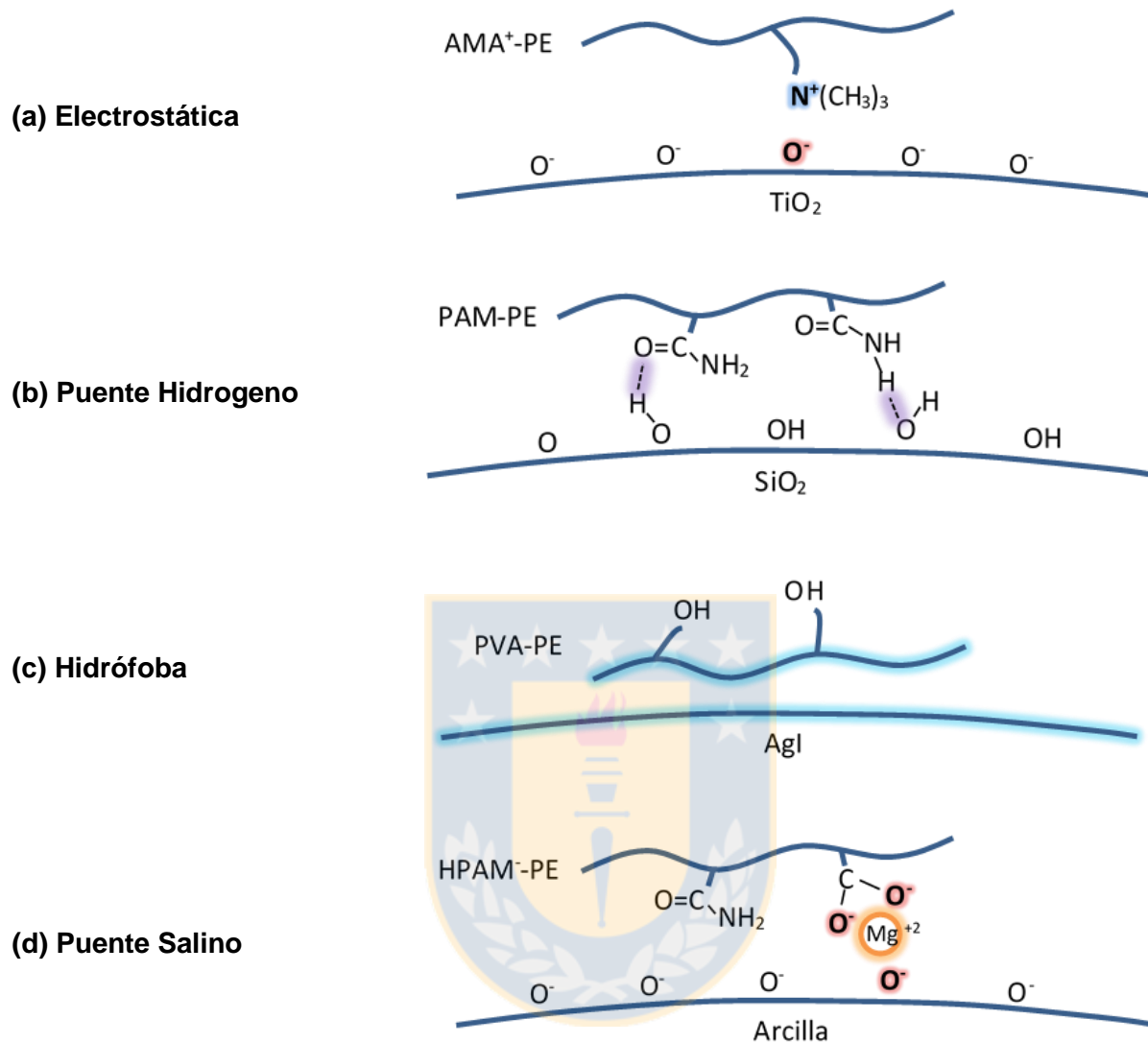


Figura 1-13 Ejemplo de interacciones entre polímero y superficie. Fuente: elaboración propia

La Tabla 1-4 resume la información de trabajos sobre interacción entre PE y superficies similarmente cargadas en presencia de sales, sistema que es de gran interés para la industria minera. La mayor parte de los trabajos son experimentales, en ellos se ha observado cómo la adición de cationes multivalentes promueven la adsorción de PE en superficies cargadas similarmente, claramente la adición de estos cationes disminuye la repulsión electrostática y permite unir dos grupos cargados de similar carga por fuerzas de van der Waals y otras. Se ha observado que la alta densidad de carga de un polímero también impide la adsorción por lo que polímeros débilmente cargados son preferidos, por otra parte estos últimos son menos por la carga de iones en el sistema. Trabajos teóricos generalmente se han desarrollado para polímeros neutros y han sido extendidos para polímeros cargados en teorías de campo medio, sin embargo para casos donde la superficie es



repulsiva al polielectrolito las teorías han sido más escasas debido a la complejidad y especificidad de esos sistemas. El abordaje mediante simulaciones computacionales es más reciente. Sistemas más sencillos como polímeros y superficies con carga opuesta han sido caracterizados durante las últimas décadas debido a que es posible simplificar las interacciones netamente electrostáticas. En el caso de sistemas similarmente cargados cuando la repulsión es alta se deben tener en cuenta las demás interacciones presentes para poder caracterizar fielmente la adsorción, gracias a los avances computacionales esto ya es posible y diversos tipos de sistemas se han estudiado donde interacciones de puente salino o puente hidrogeno están presentes.

Tabla 1-4 Trabajos relacionados con la adsorción de polielectrolitos en superficies cargadas y presencia de iones. Mediante aproximación DM: dinámica molecular, MC: Montecarlo, DFT: teoría del funcional de la densidad, EXP: experimental, TEO: teórica, CG: grano grueso, A: atomística. Fuente: elaboración propia

Trabajos	Tipo	Resultados importantes
Sommerauer et al. (1967)	EXP	Evidencia floculación por puente salino
Vincent (1974)	EXP	Revisión data, puente salino por $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$
Burlamacchi et al. (1983)	EXP	Adsorción de polielectrolito mediante $\text{Mn}^{2+}$
Lee y Somasundaran (1989)	EXP	Puente hidrógeno en óxidos minerales con PAM
Borukhov y Andelman (1998)	TEO	Leyes de escalamiento de adsorción de polielectrolitos
Ellis et al. (2000)	MC-CG	Efecto superficie heterogénea en adsorción de PE
Olivier y Pefferkorn (2001)	EXP	Agregación laponita por $\text{Mg}^{2+}$ y PAA
McNamara et al. (2002)	MC-CG	Efecto superficie y PE heterogéneos en adsorción
Samoshina et al. (2003)	EXP	Agregación sílice por $\text{K}^+$ y HPAM hidrófoba
Shafir y Andelman (2004)	TEO	Adsorción atractiva y repulsiva
Agashe et al. (2005)	MD-A	Interacción entre proteína y distintas superficies
Cheng y Lai (2005)	TEO	Escalamiento polielectrolito superficie repulsiva
Claesson et al. (2005)	EXP	Revisión interacción polímero superficies
Cheng et al. (2006)	EXP/TEO	Adsorción polinucleótido por sales divalentes
Sushko y Shluger (2007)	TEO	Teoría interacción polímero superficie carga similar
Flood et al. (2007)	EXP	Interacción PAA con $\text{Ca}^{2+}$ en superficie de sílice
Grzadka y Chibowski (2009)	EXP	Adsorción PAA con $\text{MnO}_2$ en sales mono/divalentes
Alam et al. (2011)	EXP	Floculación relaves de carbón, divalentes y HPAM
Turesson et al. (2011)	MC-CG	Interacción PAA- $\text{Ca}^{2+}$ en superficie de carga similar
Witham et al. (2012)	EXP	HPAM en presencia de multivalentes sobre calcita
Das y Walther (2013)	EXP	CMC en presencia de $\text{Cu}^{2+}$ en superficies MTM
Faraudo y Martin-Molina (2013)	MD-A/CG	Resultados polímero-superficie carga similar
Lee et al. (2013)	DFT	Puente hidrogeno entre glucosa y alúmina
Luque-Caballero et al. (2014)	MC-CG	Polímero y superficie carga similar sales trivalentes
Tirafferri et al. (2015)	EXP	PSS sobre sílice y sales mono/di/trivalentes
Underwood et al. (2016)	MD-A	Adsorción moléculas orgánicas en caolinita y sales

## 1.5 Reología de suspensiones

La reología estudia la fluidez y deformación de la materia (sólido o líquido) al aplicar una fuerza externa. El alcance del estudio reológico abarca tanto la mecánica de sólidos como de fluidos, esto

incluye los materiales plásticos, que se deforman al aplicar un esfuerzo suficiente, y los fluidos no newtonianos, que su viscosidad depende de la tasa de cizalle aplicada. Generalmente el estudio de la reología se enfoca a materiales o fluidos que presentan microestructuras complejas, como por ejemplo lodos, suspensiones, polímeros, fluidos biológicos y materia suave como alimentos. Un modelo bastante simple para representar las propiedades reológicas es el modelo de platos paralelos (Figura 1-14).

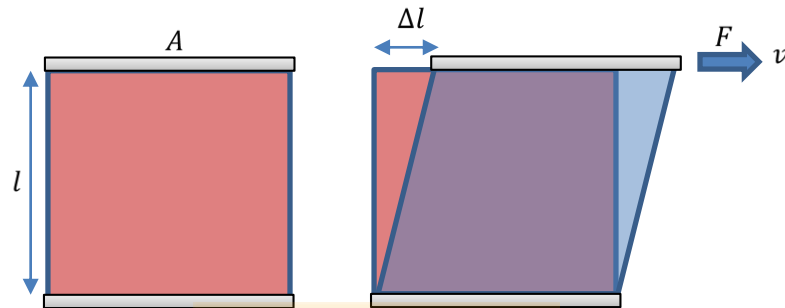


Figura 1-14 Modelo de un material entre placas paralelas con una fuerza de cizalle  $F$  que genera una deformación  $\Delta l$ . Fuente: elaboración propia

El plato de la parte superior de área  $A$  es movido por una fuerza  $F$ , el plato del fondo permanece quieto y la distancia entre los platos es descrita por  $l$ . Esto genera una deformación del material  $\Delta l$ . La razón entre la fuerza y el área paralela aplicada se llama esfuerzo de corte o cizalle (*shear stress*)  $\tau$ , y la razón entre la deformación  $\Delta l$  y su longitud inicial  $l$  se le llama deformación de corte (*shear strain*)  $\gamma$ . Además, es posible determinar la tasa de corte  $\dot{\gamma}$  a partir del gradiente de velocidad en la dirección perpendicular a la deformación  $dv/dl$ . Es necesario mencionar que las propiedades reológicas solo son válidas dentro del régimen laminar de un fluido. Por ultimo La razón entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte se denomina viscosidad dinámica y esta razón cuantifica la resistencia del material a fluir. En la Tabla 1-5 se resumen las principales propiedades reológicas con su expresión matemática y unidades comunes.

Tabla 1-5 Propiedades reológicas de los materiales. Fuente: elaboración propia

<b>Esfuerzo de corte</b>	$\tau [Pa] = \frac{F}{A}$
<b>Deformación de corte</b>	$\gamma = \frac{\Delta l}{l}$
<b>Tasa de corte</b>	$\dot{\gamma} [s^{-1}] = \frac{dv}{dl}$
<b>Viscosidad dinámica</b>	$\mu [Pa s] = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

### 1.5.1 Clasificación de fluidos dependientes de la carga aplicada

El comportamiento del flujo de un material es caracterizado por la relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte que determina entonces la viscosidad. Usualmente, el esfuerzo de corte es mostrado en la ordenada y la tasa de corte en la abscisa de un diagrama que se conoce como curva de flujo. Dependiendo del tipo de curva obtenida es posible clasificarlo de acuerdo a la pendiente de la curva o viscosidad, un ajuste apropiado para la mayoría de los fluidos es descrito por:

$$\mu = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

$n < 1$	Materiales pseudoplásticos
$n = 1$	Fluidos newtonianos
$n > 1$	Materiales dilatantes

donde dependiendo del tipo de exponente que mejor ajusta se puede clasificar el material como fluido newtoniano, pseudoplástico o dilatante. Además de estos comportamientos existe el fenómeno de la plasticidad, que describe a los materiales que para comenzar a fluir se les debe aplicar un esfuerzo superior a su punto de fluidez  $\tau_0$ . Es decir, si se aplica una fuerza externa inferior a las fuerzas internas del material, el resultado será una deformación reversible, como un sólido. Sin embargo, si la fuerza externa excede a la fuerza de los enlaces de la red, el material comenzará a fluir y el sólido se transformará en líquido. Las curvas de flujo de líquidos plásticos no comienzan en el origen del sistema de coordenadas, sino que comienzan con el valor del punto de fluidez en el eje de la ordenada  $\tau_0$ . Las curvas de flujo pueden ser expresadas matemáticamente utilizando diferentes ecuaciones que dependen del material, por ejemplo, las curvas de chocolate están típicamente basadas en el modelo de Casson. La causas para que aparezca el punto de fluidez en una suspensión de debe a las interacciones intermoleculares propias del fluido o material. Un resumen de los modelos de fluidos con punto de fluidez se muestra en la Tabla 1-6.

Tabla 1-6 Modelos de fluidos con punto de fluidez. Fuente: elaboración propia

Bingham (1916)	$\tau = f_B + \eta_n \dot{\gamma}$	$f_B$ es el punto de fluidez según Bingham
Casson (1959)	$\tau = (\sqrt{f_C} + \sqrt{\eta_C \dot{\gamma}})^2$	$f_C$ es el punto de fluidez según Casson
Herschel y Bulkey (1926)	$\tau = f_H + m \dot{\gamma}^p$	$f_H$ es el punto de fluidez según Herschel y Bulkley ( $p < 1$ pseudoplásticos, $p > 1$ dilatantes)

### 1.5.2 Comportamiento de materiales viscoelásticos

El análisis de las propiedades reológicas además de medir la deformación de materiales también mide si puede volver a su estado inicial o si lo hace solo parcialmente. En general, luego de efectuar la deformación de un material este puede actuar idealmente de dos maneras:

- Cuerpo idealmente elástico, este comportamiento es característico de los cuerpos que se deforman cuando son sometidos a una fuerza externa, sin embargo recuperan su forma original cuando la fuerza cesa.
- Cuerpo idealmente viscoso, una vez que se aplica una fuerza externa, estos cuerpos se deforman irreversiblemente, lo cual es conocido como fluido. Existen muy pocos materiales con importancia práctica que presentan este comportamiento ideal, sin embargo el agua es uno de ellos.

La mayoría de los materiales no son ni idealmente viscosos ni idealmente elásticos, sino más bien exhiben un comportamiento intermedio, y son llamados materiales viscoelásticos. Esto quiere decir que al aplicar un esfuerzo este recupera parcialmente su estado original y entonces sufre una deformación parcialmente irreversible. Un material viscoelástico presenta las siguientes propiedades:

- Presencia de histéresis en curvas de esfuerzo-deformación
- Relajación de esfuerzo, a deformación constante decrece el esfuerzo
- Existe arrastre, a esfuerzo constante incrementa la deformación

Una respuesta particular de una muestra en un experimento depende de la escala de tiempo del experimento en relación a la respuesta del material. Así, si el experimento es relativamente lento, la muestra presentará un comportamiento viscoso en vez de elástico, mientras que si la respuesta es relativamente rápida, el comportamiento será elástico en vez de viscoso. A escalas de tiempo intermedias, las respuestas observadas corresponden a materiales viscoelásticos. Existen varios modelos para predecir la respuesta de un material a un esfuerzo aplicado, estos modelos consideran que es posible definir el problema de manera similar a un circuito eléctrico. Donde el esfuerzo representa el voltaje y la tasa de deformación equivale a la corriente. En este caso el módulo elástico  $G$  es la capacitancia y la viscosidad  $\mu$  es la resistencia del circuito. En la Tabla 1-7 se muestran dos de los modelos clásicos para representar la respuesta de un material viscoelástico, el modelo de Maxwell (1867) considera una respuesta aditiva de los componentes elásticos y viscosos mientras que el modelo de Kelvin-Voigt asocia ambas respuestas en modo paralelo. También existe el modelo

lineal estándar de sólidos que combina ambos modelos para una mejor representación de la respuesta.

Tabla 1-7 Modelos viscoelásticos. Fuente: elaboración propia

Maxwell	$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\mu} + \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}$
Kelvin-Voigt	$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\mu} - \frac{G}{\mu} \gamma$

## 1.6 Resumen

En este capítulo se han presentado antecedentes generales sobre iones, superficies minerales y polielectrolitos a estudiar en los capítulos siguientes. Se ha descrito la hidratación de los iones desde varias perspectivas y también las condiciones para la existencia de hidróxidos, la superficie de óxidos minerales y sus características cristalinas, y los distintos tipos de polielectrolitos, su disociación y conformación en solución. Además se ha revisado también en forma general el estado del arte de adsorción de iones en floculantes (tema del Capítulo 3), adsorción de iones en superficies minerales (tema del Capítulo 4) y adsorción de floculante en superficies minerales en presencia de sales (tema del Capítulo 5). Finalmente se han revisado aspectos generales de la reología de suspensiones de minerales floculados (tema del Capítulo 6).

## Capítulo 2

# Simulación molecular de hidratación de iones: Efecto iones *maker* y *breaker*

La hidratación de iones es muy importante en todos los procesos en que participan, particularmente en actividades mineras donde los minerales se procesan en un medio acuoso con iones disueltos. Bastante literatura existe relacionada al estudio de los cationes y su efecto en las propiedades macroscópicas del agua. Aquí se llevan a cabo simulaciones moleculares de un sistema que contiene sales disueltas en agua utilizando campos de fuerza o *forcefields* rigurosos. Se determinan perfiles de densidad radial, orientación y duración de la capa de hidratación, en conjunto con el coeficiente de difusión de los iones en el agua. Los resultados estructurales comparan bien con los de literatura, lo cual valida su implementación. Los resultados respaldan la clasificación de los iones en constructores (*maker*) y destructores (*breaker*) de la estructura del agua. Cationes *maker* producen capas de hidratación más rígidas y duraderas, esto genera una rigidización del medio y por ende el coeficiente de difusión disminuye para estos iones. Por otro lado cationes *breaker* generan menos interacción con el medio promoviendo capas de hidratación de menor duración y por tanto el coeficiente de difusión es mayor a los obtenidos con iones *maker*. También se estudia la forma en que interactúa el anión cloruro con los cationes, mostrando una débil interacción que es solo significativa para cationes divalentes ya que su mayor densidad de carga le permite actuar en un rango más amplio atrayendo al ion cloruro. La presencia de hidróxidos se estudia para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  obteniendo agregación irreversible de las moléculas de hidróxido de magnesio en la forma de agregados, esto puede explicar la formación de precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que se evidencia experimentalmente sobre pH 9.

### 2.1 Introducción

Los fenómenos de hidratación de iones han sido ampliamente estudiados en la literatura, pero a pesar de ello siguen siendo un tema relevante en la actualidad (Stewart 1939, Smith 1977, Ohtaki y Radnai 1993, Collins 1997, Dill et al. 2005, Marcus 2009, Ahmed 2015). Este capítulo coloca las bases sobre elementos que se utilizarán en los siguientes capítulos. Se abordan aquí la hidratación de iones, las interacciones que estos tienen con agua, la orientación del agua en torno a iones, la difusión de cationes, y finalmente el particular caso del magnesio debido a la formación de hidróxidos

pH sobre 9. Cabe mencionar que existe la clasificación de iones maker/breaker (Marcus, 2009) que se hace esta distinción dependiendo de cómo interactúan con el medio acuoso. Iones maker se caracterizan porque estructuran el medio aumentando así su viscosidad, o rigidizándolo debido a su fuerte interacción con él. En el caso contrario los iones breaker disminuyen la viscosidad debido a la menor interacción con el medio permitiendo una mayor movilidad de las moléculas que lo constituyen. La frontera entre maker y breaker fue definida a partir de resultados de viscosidad y su habilidad de aumentarla o disminuirla respecto a una solución sin sal (Jones-Dole, 1928, Jenkins y Marcus, 1995). Una sal que no produjera cambios en la viscosidad estaría en la frontera de esta clasificación. Sin embargo, esta clasificación no explica por qué dichas sales generan comportamientos distintos, es necesario el estudio molecular para entender esto. El objetivo de este capítulo es estudiar la interacción entre las moléculas de agua con los cationes disueltos y evaluar los efectos que producen en propiedades de transporte y configuración del medio.

## 2.2 Metodología

Para efectuar las simulaciones de dinámica molecular se utiliza el paquete de simulación Gromacs versión 5.0.2 (Berendsen et al., 1995). Las simulaciones se desarrollaron en una caja cúbica de 5 nm de lado donde se colocó aleatoriamente los cationes y aniones de manera tal que estuvieran separados al menos por 0.8 nm de distancia. Finalmente se se agregan moléculas de agua a 300 K, evitando solapamiento con los iones previamente ubicados. La configuración inicial fue relajada con una minimización de fuerzas a través de la metodología de Steepest Descent. Luego una simulación de equilibración NVT se corrió por 100 ps a 300 K restringiendo la posición de las sales disueltas para generar las capas de hidratación. Posteriormente, una simulación NpT a 300K y 1 bar se corrió por 1 ns para relajar la caja y la presión del sistema. Finalmente se corrió una etapa NVT de producción de 40 ns con las sales móviles. Para todos los casos el paso de integración fue de 2 fs y se guardó información cada 1 ps, se utilizó el termostato modificado de Berendsen y el baróstato de Berendsen (Berendsen et al. 1984, Bussi et al. 2007), con tiempos de relajación de 0.1 ps y 2 ps, respectivamente. Para modelar los iones se utilizaron los parámetros Lenard-Jones 12-6 derivados por Li y Mertz (2014, 2015) y Li et al. (2014), ajustados para el modelo de agua SPC/E (Berendsen et al. 1987), se omite el tercer parámetro  $\kappa$  para cationes divalentes debido a las limitaciones de la función vdW en Gromacs. Se verá los efectos que tiene su omisión en los resultados al comparar con data efectuada por otros trabajos. Se consideró el estudio de ocho cationes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) y el anión cloruro con el objetivo de englobar el comportamiento de los iones presentes en el agua de mar y también para observar efectos en un mayor rango de tamaños y de

valencias de cationes. Para el análisis de la capa de hidratación se determinará la adsorción, orientación, tiempos de vida y la difusión que generan las moléculas de agua entorno a un ión.

## 2.3 Resultados

### 2.3.1 Interacción catión-agua

Se obtuvieron las funciones de densidad radiales (RDF) entre los cationes (M) con el oxígeno de las moléculas de agua ( $O_w$ ). Estos resultados están mostrados en la Figura 2-1, para cationes monovalentes se observan dos peaks predominantes que representan las dos capas de hidratación. Las curvas se desplazan hacia la derecha en la gráfica debido al tamaño de catión. Para cationes divalentes se observan densidades mayores en los *peaks* pero aun así se observan también dos peaks muy prominentes que representan las capas de hidratación primaria y secundaria de cada catión divalente.

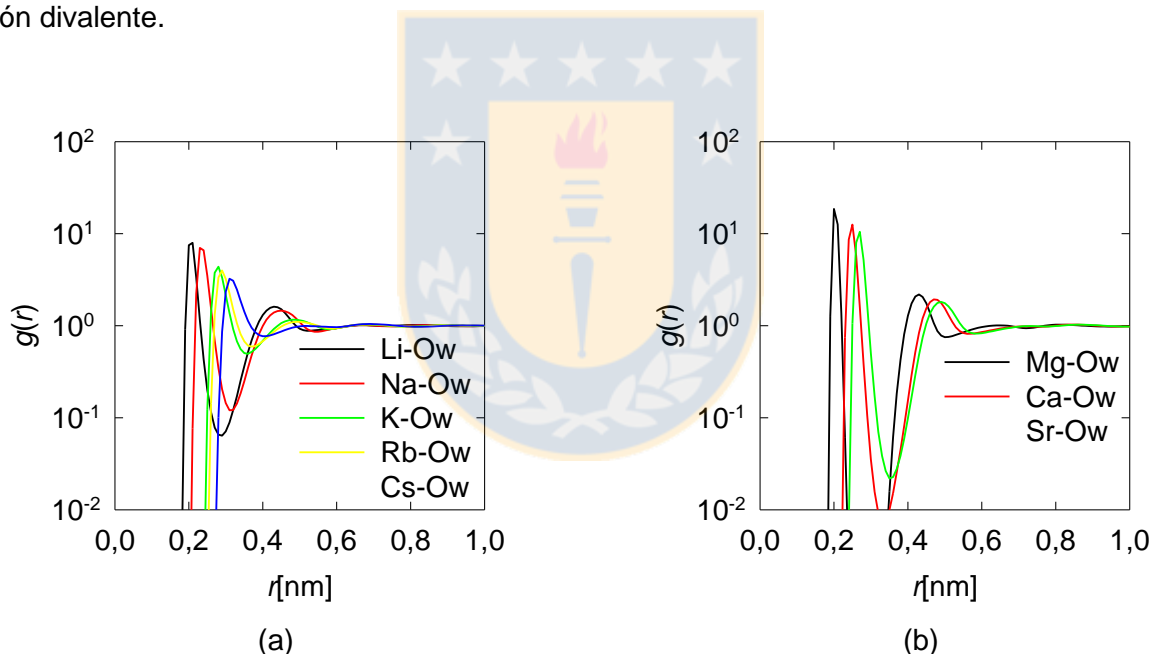


Figura 2-1 Curvas de funciones de densidad radial (RDF) entre catión (M)- oxígeno ( $O_w$ ) de agua. Fuente: elaboración propia

De las RDF se obtuvo la distancia promedio de cada *peak*, en este caso se consideran los dos primeros más prominentes. En la Figura 2-2 se muestran los resultados, en donde el primero corresponde a la adsorción de la primera capa hidratada, mientras que el segundo a la segunda capa hidratada. La diferencia entre el primer peak y el radio del catión (Marcus, 2009) tiene un valor aproximado de 0.14 [nm], que representa el radio del oxígeno vdW con el que interacciona el catión. Si bien los parámetros LJ provenientes del grupo de Mertz son ajustados para valores estándar de IOD (*ion-oxygen-distance*) y CN (*coordination number*) experimentales (Li y Mertz 2014, Li et al.



2015) se puede comparar su implementación con respecto a valores provenientes de trabajos relacionados a radios iónicos y de solvatación.

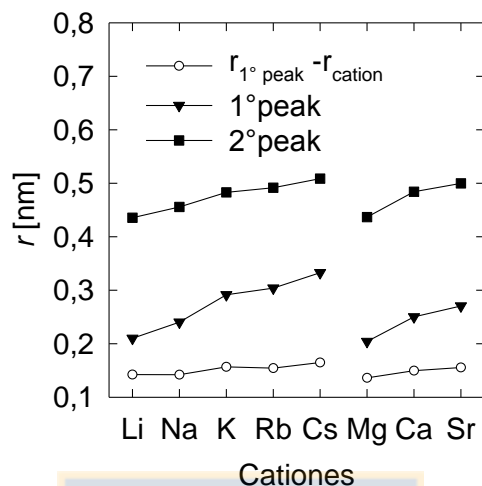


Figura 2-2 Posición de los peaks en las RDF M-Ow. Fuente: elaboración propia

En la Tabla 2-1 se ha comparan los resultados de la Figura 2-2 con datos obtenidos de el trabajo de Marcus (2009) y Ohtaki y Radnai (1993). Se observa que la gran mayoría de los cationes se ajustan acorde a los valores reportados en literatura. Para  $\text{Cs}^+$  se observa la mayor diferencia pero aun así es bastante baja, con solo un 6% de diferencia respecto a el valor reportado por Marcus (2009). Principalmente las diferencias mayores ocurren para la segunda capa de hidratación, lo cual es entendible debido a que esta segunda capa es en general más difusa que la primera.

Tabla 2-1 Sumario de los radios iónicos,  $r_M$ , radio con primera capa hidratado,  $r_{M-O(1)}$ , y segunda capa hidratado  $r_{M-O(2)}$ , las distancias están entre centro a centro para todos los casos. (i) data experimental de Ohtaki y Radnai (1993) (ii) experimental de Marcus (2009) (iii) simulación computacional de Ohtaki y Radnai (1993) (iv) simulación computacional de Marcus (2009)

Ion	$r_M$ , nm Marcus, 2009	$r_{M-O(1)}$ , nm Marcus, 2009	$r_{M-O(2)}$ , nm varios	$r_{M-O(1)}$ , nm de $g_{M-O_w}(r)$	$r_{M-O(2)}$ , nm de $g_{M-O_w}(r)$
$\text{Li}^+$	0.071	0.208	0.441 <sup>(i)</sup>	0.210	0.436
$\text{Na}^+$	0.097	0.236	0.448 <sup>(iii)</sup>	0.240	0.455
$\text{K}^+$	0.141	0.280	0.485 <sup>(ii)</sup>	0.291	0.483
$\text{Rb}^+$	0.150	0.289	-	0.304	0.491
$\text{Cs}^+$	0.173	0.314	0.520 <sup>(iv)</sup>	0.333	0.509
$\text{Mg}^{2+}$	0.070	0.209	0.410 <sup>(i)</sup>	0.204	0.437
$\text{Ca}^{2+}$	0.103	0.242	0.460 <sup>(i)</sup>	0.250	0.484
$\text{Sr}^{2+}$	0.125	0.264	0.480 <sup>(ii)</sup>	0.270	0.500

También se obtuvo a partir de las RDF el número de coordinación (número de átomos o moléculas promedios en una capa) para cationes monovalentes tanto del primer peak como del segundo. En la Figura 2-3 se observa como aumentan con el tamaño del catión, esto se debe a que con el aumento del tamaño del catión mayor área para adsorberse tienen las moléculas de agua. Similar ocurre para cationes divalentes, sin embargo, para  $Mg^{2+}$  se observa una menor adsorción en la segunda capa, esto se debe a que la primera capa es bastante rígida, esto evita que las moléculas de agua de la segunda capa formen una mayor adsorción en torno a la primera. Se observa también el efecto de la valencia del catión, al comparar  $Li^+$  y  $Mg^{2+}$  que poseen un radio iónico similar, se observa una mayor adsorción para  $Mg^{2+}$  debido a que puede mantener más moléculas de agua cerca de él, a diferencia del  $Li^+$  donde vence los efectos estéricos entre las moléculas de agua de su capa de hidratación primaria. En la Tabla 2-2 se han compilado resultados provenientes de otros trabajos experimentales (Ohtaki y Radnai, 1993) y de simulación (Marcus, 2009), comparándolos con el número de coordinación obtenido en este trabajo, los resultados muestran estar acorde a los presentado en otros trabajos para los cationes  $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$ , mientras que para  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  los resultados muestran valores ligeramente mayores a los de literatura, aun así estos iones son débiles o *breaker* por lo que la estimación del número de coordinación experimental presenta mayores dificultades en su determinación. Se ha obtenido tanto la IOD y CN para las sales simuladas, obteniendo buena correspondencia entre los IOD y CN experimentales (Li y Mertz 2014, Li et al. 2015), por lo que la implementación de las sales monovalentes y divalentes en este trabajo ha sido validada.

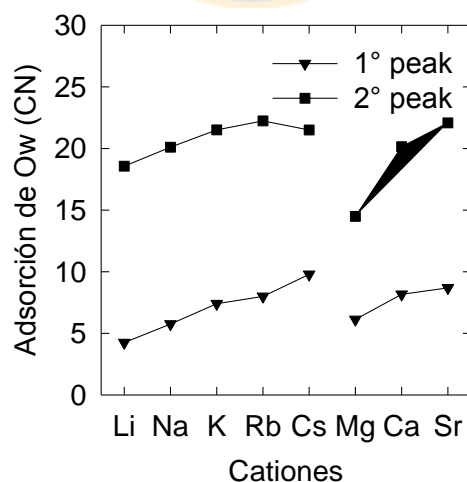


Figura 2-3 Número de coordinación primario y secundario de moléculas de agua sobre cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia

Tabla 2-2 Sumario de los números de coordinación,  $nc$ , primario y secundario para las sales estudiadas. (i) data experimental de Ohtaki y Radnai (1993) (ii) simulación computacional de Marcus (2009)

Ion	$nc_1$ , nm Marcus, 2009	$nc_2$ , nm	$nc_1$ , nm de $g_{M-O_w}(r)$	$nc_2$ , nm de $g_{M-O_w}(r)$
Li <sup>+</sup>	4.20	12.00 <sup>(i)</sup>	4.25	18.56
Na <sup>+</sup>	5.30	-	5.75	20.11
K <sup>+</sup>	7.15	-	7.40	21.51
Rb <sup>+</sup>	7.40	-	7.99	22.24
Cs <sup>+</sup>	8.70	18.00 <sup>(ii)</sup>	9.79	21.50
Mg <sup>2+</sup>	6.00	12.00 <sup>(ii)</sup>	6.12	14.49
Ca <sup>2+</sup>	7.65	20.00 <sup>(ii)</sup>	8.16	20.15
Sr <sup>2+</sup>	8.02	-	8.69	22.08

### 2.3.2 Orientación de la capa de hidratación

La orientación de las moléculas de agua en torno a los cationes se lleva a cabo mediante la determinación de los ángulos mostrados en la Figura 2-4, para cada catión estudiado. El primer ángulo se mide entre el vector inverso del dipolo de agua respecto al vector normal entre el catión y el oxígeno de la molécula de agua. El segundo ángulo se mide entre el vector normal que forman los tres átomos de la molécula de agua y el vector normal entre el catión y el oxígeno de la molécula de agua. Estos dos ángulos permiten describir completamente la orientación de la molécula de agua en torno a un átomo de referencia. Cabe señalar que estos dos ángulos son la descomposición de un ángulo general que puede ser descrito en coordenadas esféricas con el ángulo colatitud  $\theta$ .

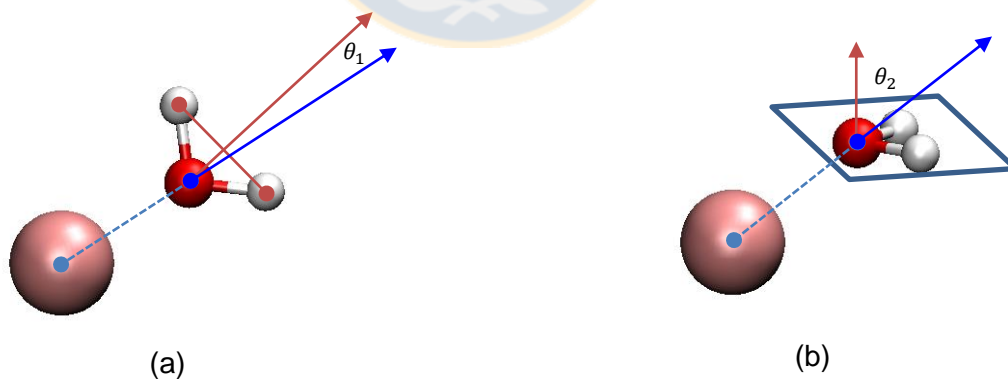


Figura 2-4 Ángulos de estudio: (a) ángulo formado por el vector (catión, oxígeno) y vector (oxígeno, punto medio hidrógenos), y (b) ángulo formado por vector (catión, oxígeno) y vector (normal plano oxígeno-hidrógenos). Fuente: elaboración propia

Luego en la Figura 2-5a se observan los resultados del ángulo  $\theta_1$ . Para cationes con alta densidad de carga este ángulo tiende al valor  $0^\circ$  ( $\cos \theta_1 = 1$ ), lo que significa que son altamente orientados y maximizan la distancia de los hidrógenos respecto al catión debido a la repulsión entre ellos. Para

cationes más grandes como  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  el ángulo se aleja de cero mostrando que, a medida que pierden densidad eléctrica, las moléculas de agua prefieren una orientación que busca formar puentes de hidrógenos con las moléculas de agua vecinas (Suresh et al. 2012). En el caso del ángulo  $\theta_2$ , mostrado en la Figura 2-5b, para cationes pequeños con alta densidad de carga se tiene nuevamente una alta capacidad de orientar el agua, donde el ángulo tiende a valores de  $90^\circ$  ( $\cos \theta_2 = 0$ ). Para cationes grandes la orientación muestra todo lo contrario, donde el ángulo tiende a valores de  $0^\circ$  ( $\cos \theta_2 = 1$ ) lo que muestra que para aumentar la formación de puentes hidrógenos con las demás moléculas de agua en la carcasa éstas deben adoptar una configuración recostada sobre la superficie del catión logrando enjaular al catión. Con estos resultados se describe cuantitativamente la capacidad de cada catión de ordenar las moléculas de aguas en su vecindad inmediata, la primera capa de hidratación.

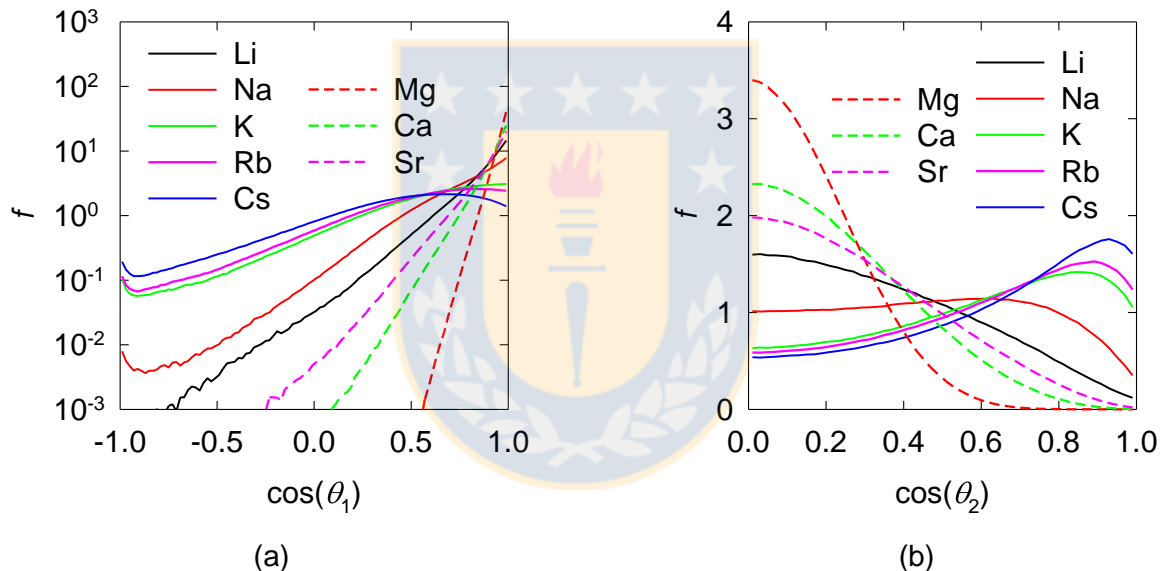


Figura 2-5 Orientación del solvente sobre los cationes para (a)  $\theta_1$  y (b)  $\theta_2$ . Fuente: elaboración propia

Finalmente se determinó el tiempo de residencia que poseen las moléculas de aguas en torno a los cationes, el cual se obtiene por medio del registro histórico promediado de los tiempos en que cationes y moléculas de agua se mantienen a una distancia dentro de la primera capa de hidratación, intervalo definido por los resultados de las RDF. En la Figura 2-6 se muestran los resultados para todas las sales estudiadas. Para  $\text{Mg}^{2+}$  no se obtuvo un tiempo de duración, incluso para simulaciones extensas de 300 ns, esto va acorde a lo que se obtiene en otros trabajos experimentales donde han estimado su tiempo de residencia alrededor de  $\sim 1000$  ns (Ohtaki y Radnai, 1993). Para todos los demás casos fue posible obtener el tiempo de residencia medio dentro de tiempos de simulación menores a 40 ns. Para el caso de cationes monovalentes los tiempos de residencia disminuyen con el aumento del tamaño del catión, esto va en directa relación a su

interacción efectiva con el agua donde cationes más pequeños orientan mejor el agua y por lo mismo mantienen por más tiempo las moléculas en su capa de hidratación, esta renovación va entre 30 ps para Litio a 7 ps para el Cs. Para cationes divalentes su capacidad de orientar el solvente es mucho mayor y por ende la duración de las capas de hidratación es mucho mayor que en monovalente, para los casos que si se pudieron documentar (Ca y Sr) se observa también la relación inversa entre el tamaño del ion con el tiempo de residencia de las moléculas de agua, dando un tiempo promedio de 550 ps para Ca y 150 ps para Sr.

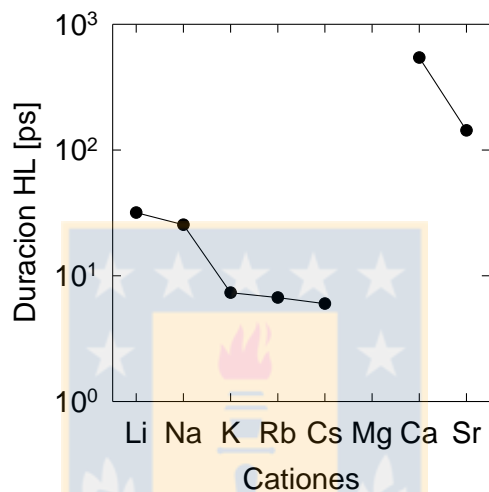


Figura 2-6 Tiempo de vida de las moléculas de agua entorno a cationes. Fuente: elaboración propia

### 2.3.3 Interacción par catión-anión

Se estudió también el comportamiento del anión que acompaña a los cationes estudiados en este trabajo. Se calcularon las RDF para el par catión-anión con el fin de ver cómo interactúan los iones en presencia del solvente. Los resultados de la RDF entre catión-anión están mostradas en la Figura 2-7, las curvas son similares a la Figura 2-1 excepto para  $Mg^{2+}$  donde aparece el primer resultado donde la hidratación es bastante fuerte para no permitir interacción con el anión cloro. Para el resto de las sales estudiadas se obtiene una curva con dos *peaks* prominentes que representan el primero el complejo par ion-ion, mientras que el segundo corresponde al par ion-ion separado parcialmente por el solvente.

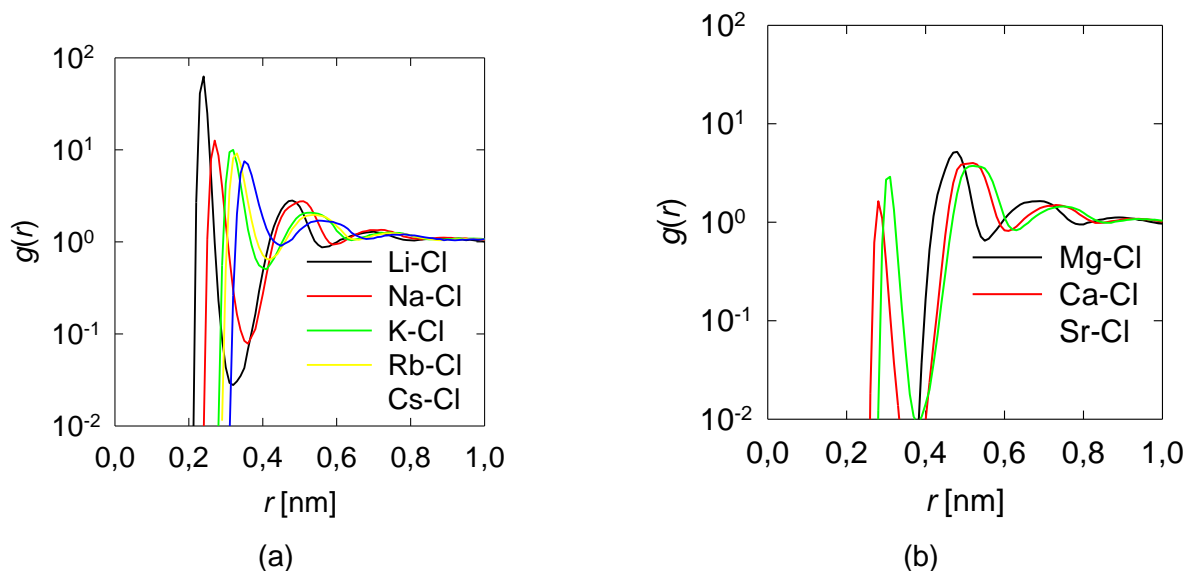


Figura 2-7 Curvas de función de densidad radial (RDF) entre catión - anión en agua. Fuente: elaboración propia

De la información de la Figura 2-7 se determina la posición de los *peaks* y el número de coordinación. Se puede ver en la Figura 2-8a que el primer *peak* observado, es decir el que ocurre a menor distancia de separación, muestra que los cationes y aniones interactúan directamente como par ion-ion, esto se comprueba sumando los radios iónicos de los cationes y aniones y su valor es similar al primer *peak*, en la Figura 2-8a se observa como se corresponde la suma de los radios con el radio del primer *peak*. El segundo *peak* tiene una diferencia de 0.2 nm con respecto al primer *peak* por lo que se infiere que esa distancia es debida a la capa hidratada. Existe similitud de estos resultados con la interacción de los cationes con los sitios cargados de HPAM y silanoles en cuarzo, tal como se mostrará en los Capítulos 3 y 4 de este trabajo, por ende se puede estimar que las interacciones entre sitios negativos ya sea inserto en una molécula o superficie poseen gran similitud con la interacción entre iones disueltos. En el caso del número de coordinación del anión sobre el catión se observa que es bajo en comparación al de las moléculas de agua (Figura 2-3) Sin embargo, para cationes divalentes aumenta considerablemente para la segunda capa, lo que significa que estos interactúan mejor cuando existe una capa de hidratación, debido a su densidad de carga mayor que tiene mayor rango para actuar.

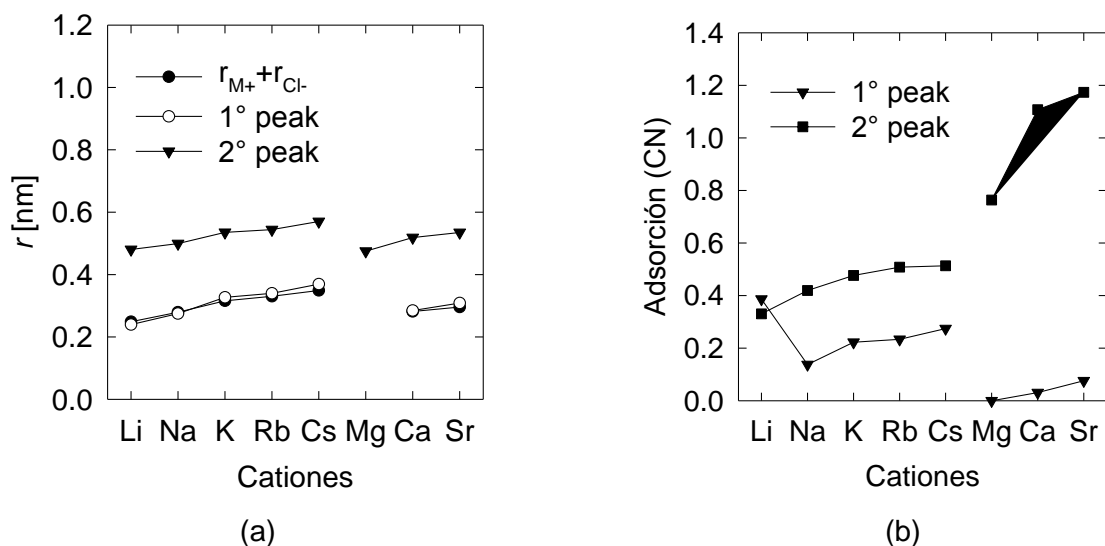


Figura 2-8 Curvas de (a) posición catión-anión en agua (b) número coordinación para catión-anión. Fuente: elaboración propia

A continuación se determinaron también las funciones radiales para catión-catión y anión-anión (Figura 2-9) para conocer la interacción entre iones iguales. Los resultados muestran que a diferencia de la RDF entre catión-anión los peaks ocurren más lejos, en el caso de catión-catión se observa que esta distancia incrementa con el tamaño del catión. Esto es concordante con el tamaño de ambos iones y debido a que solo el catión se varía. Se observa además que para cationes divalentes la distancia aumenta considerablemente, la repulsión mayor de sus cargas genera esta interacción más lejana. Los resultados de anión-anión muestran que es igual para todas las sales debido a que se utilizó el mismo anión en cada caso, aun así la presencia de distintos cationes no influye en la distancia de estos peaks. La distancia de los peaks del  $Cl^-Cl^-$  es similar al del  $Cs^+-Cs^+$ , debido a que tienen un tamaño iónico similar. Sin embargo, para el caso de Li existe un peak interno a 0.4 nm, al restar el diámetro del anión existe una distancia de 0.05 nm la cual es menor al diámetro del  $Li^+$ , por ende se infiere que hay un complejo tipo  $Li-Cl_2$  donde existe un ángulo entre  $100^\circ$  a  $120^\circ$  entre los iones  $Cl-Li-Cl$  que forman este complejo.

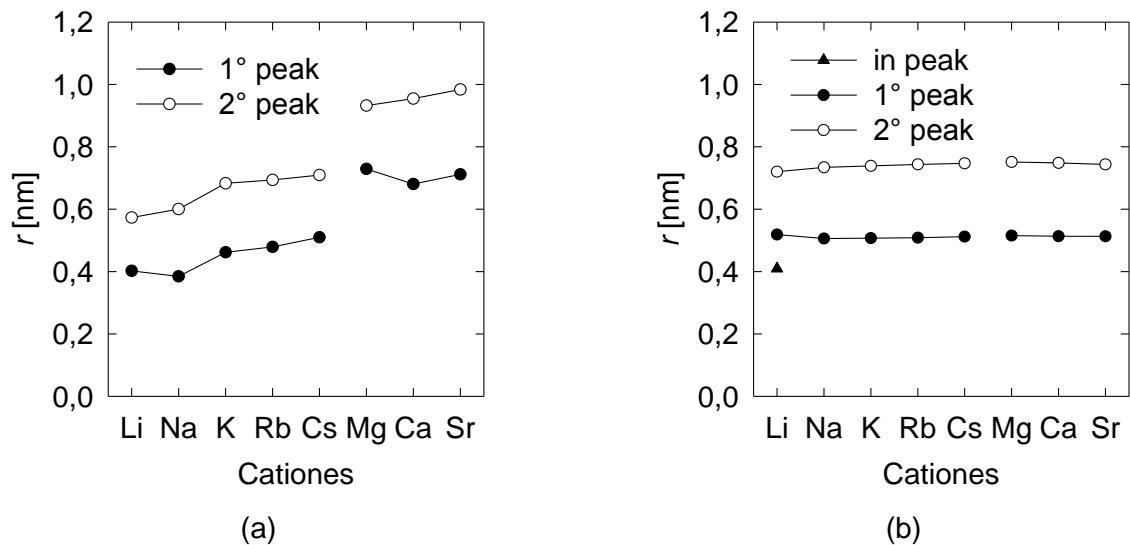


Figura 2-9 Curvas de funciones de densidad radial (RDF) para (a) catión-catión y (b) anión-anión en agua. Fuente: elaboración propia

### 2.3.4 Difusión de cationes en agua

Se ha determinado el coeficiente de difusión de los cationes y aniones en agua pura (Figura 2-10). Se procuró tomar solo la pendiente de la región difusiva en las curvas de desplazamiento cuadrático medio, eliminando el intervalo inicial que corresponde al régimen balístico. Los resultados muestran que al aumentar el tamaño del catión los cationes difunden más veloz que cationes pequeños, esto debido a que tienen menor interacción efectiva con las moléculas de agua en su vecindad. Esto implica que cationes de mayor tamaño como  $\text{Rb}^+$  o  $\text{Cs}^+$  no son frenados por la adsorción de moléculas de aguas en su capa de hidratación, y aunque se adsorbieran, este efecto es bastante débil por lo que se liberan rápidamente. Para iones divalentes su movimiento es aún más lento porque poseen mayor interacción con el solvente, y por generar capas hidratadas estos rigidizan el medio. En el caso de aniones se observa que sigue la tendencia para cationes monovalentes, donde incrementa al aumentar el tamaño del catión, implicando que su difusión es influenciada por la presencia de los cationes. La difusión de aniones es distinta para divalentes debido a que no son influenciados por los cationes, ya que estos interaccionan en mayor medida con las moléculas de agua que los aniones. Sin embargo, la difusión de cloruros en presencia de cationes divalentes es menor que en el caso de monovalentes, debido a la mayor rigidización del medio. Estos resultados muestran las mismas tendencias presentadas en el trabajo de Ohtaki y Radnai (1993).



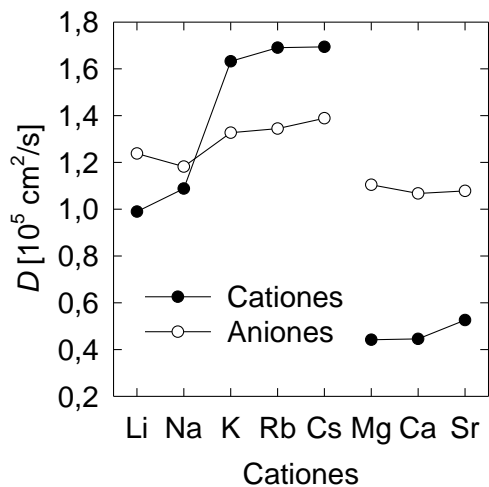


Figura 2-10 Coeficiente de difusión de cationes y aniones en agua a 300 K. Fuente: elaboración propia

### 2.3.5 Hidróxidos en solución

Se investiga la presencia de hidróxidos para la sal de  $\text{MgCl}_2$  a pH 11 que según los diagramas de solubilidad (Figura 1-4) todo el magnesio se ha convertido en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y precipita en el sistema. Sin embargo, la precipitación del hidróxido no es posible simularla por dinámica molecular debido a la ausencia de efectos gravitatorios y ruptura de enlaces, por ende se estudió la interacción de los hidróxidos en el agua con el fin de ver el fenómeno de agregación entre estos compuestos y evaluar el alcance del *forcefield* utilizado sin el efecto del tercer parámetro  $\kappa$  en la expresión de LJ proveniente del trabajo de Li y Mertz (2014). Para mantener electroneutralidad en la caja de simulación se utilizaron contraiones de Sodio, tal como se efectuaría experimentalmente para elevar el pH de la solución al agregar NaOH. En la Figura 2-11 se observa la comparación de las RDF para los pares catión-catión y catión-oxígeno (agua), las RDF de catión-anión y anión-anión son muy similares a las obtenidas para  $\text{MgCl}_2$  soluble por lo que no se muestran en las figuras. En primer lugar existe una gran diferencia para la RDF de catión-catión entre Mg soluble (ion) y Mg como hidróxido, donde los compuestos de hidróxidos provocan un acercamiento mayor entre los átomos de magnesio. Por otro lado las curvas de catión-agua muestran una disminución del peak de adsorción de agua por la presencia de los hidróxidos, y reducen al número de coordinación de 6 a 4 moléculas, claramente por la sustitución de dos moléculas de agua por dos hidróxidos.

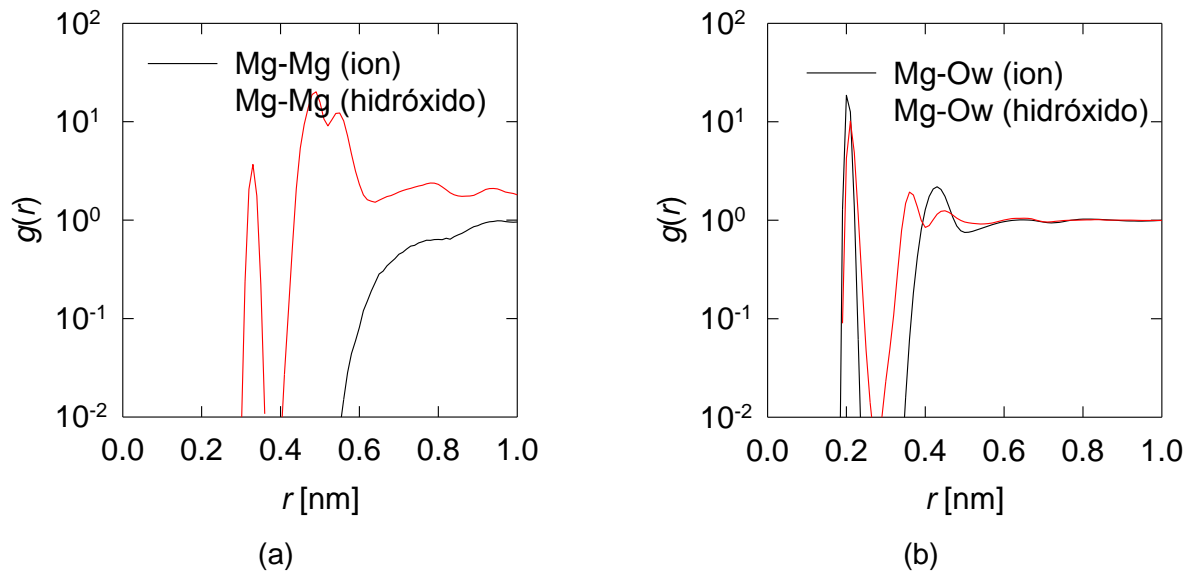


Figura 2-11 Comparación de Mg soluble e hidróxido (a) RDF catión-catión (b) RDF catión-oxígeno agua. Fuente: elaboración propia

A raíz de la alta interacción de los hidróxidos se determinó el tamaño del clúster mayor y la cantidad de clústers que se forman (Figura 2-12), utilizando solo los átomos de  $Mg^{2+}$  y un radio de corte de 0.5 nm entre ellos como criterio para la formación de clúster. En este caso se extendió los resultados a sistemas más grandes, en la Figura 2-12 se muestran además de los resultados para una caja de simulación de 5 nm (45 átomos) los resultados para una caja de 7 nm (124 átomos) y 9 nm (272 átomos). La Figura 2-12a muestra el tamaño del clúster mayor, se observa que a mayor cantidad de átomos de  $Mg^{2+}$  aumenta el tamaño del cluster máximo pero aún así se estabiliza. En el caso de la cantidad de clusters también aumentan a medida que aumenta la cantidad de átomos de  $Mg^{2+}$ . Para ver el escalamiento de estas propiedades se determinó la cantidad promedio del cluster máximo y el promedio del número de clusters normalizados por la cantidad de átomos de  $Mg^{2+}$ . Estos resultados están graficados en la Figura 2-13, se observa que el número de átomos del cluster máximo disminuye con el tamaño del sistema estabilizándose en 272, esto significa que el tamaño del cluster no puede crecer infinitamente, la fortaleza de la interacción entre los hidróxidos se debilita en este punto. Por otro lado la cantidad de clusters se estabiliza rápidamente con el tamaño del sistema por lo que no depende de esta variable en los distintos tamaños de caja de simulación estudiados. Si bien el hidróxido puede estar influenciado por la presencia de los contraiones de  $Na^+$ , la formación de agregados demuestra que existe una alta preferencia de los hidróxidos a agregarse entre ellos e incluso la capa de hidratación parcial es bastante débil lo cual permite esta agregación. Esto muestra la capacidad del *forcefield* de poder generar agregados con hidróxidos con interacciones no covalentes, estos resultados podrían explicar cómo se forma el precipitado de hidróxidos observado experimentalmente.

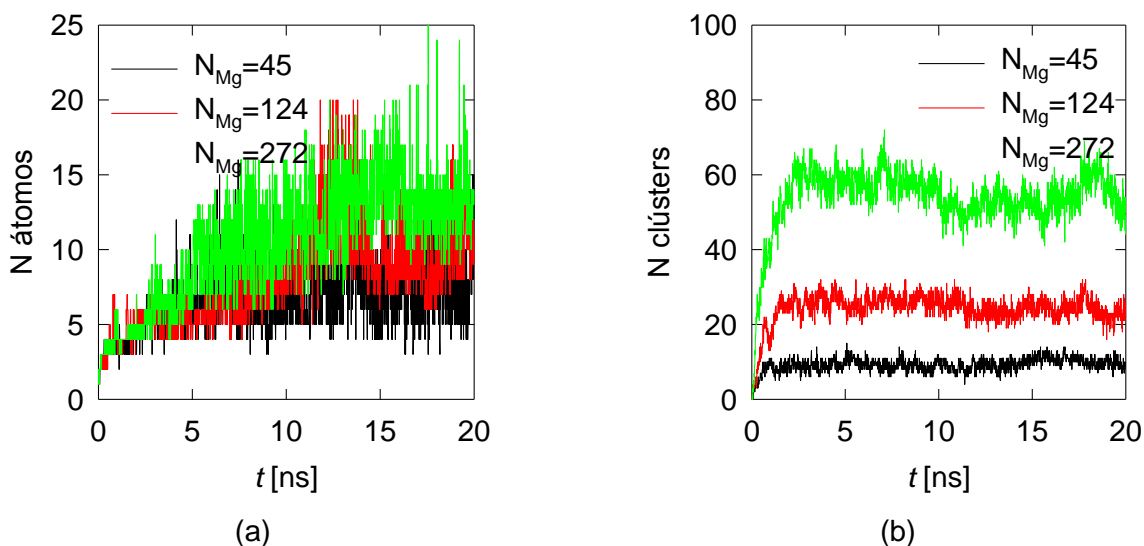


Figura 2-12 Determinación del (a) clúster mayor y (b) cantidad de clúster de hidróxido de magnesio en función del tiempo de simulación. Fuente: elaboración propia

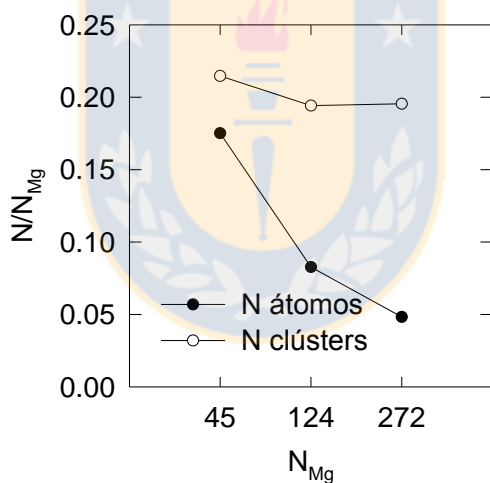
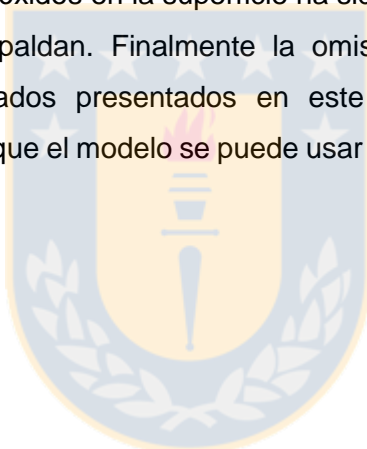


Figura 2-13 N° de átomos de cluster máximo y N° de clusters promedio normalizado por la cantidad de átomos de  $Mg^{2+}$ . Fuente: elaboración propia

## 2.4 Conclusiones

Los resultados han demostrado la especificidad de los cationes y aniones con el medio acuoso dado que muestran claramente los efectos distintos de cationes *maker* y de cationes *breaker*. Los resultados han sido analizados a la luz de las conformaciones adoptadas por el agua en capas de hidatación de iones. Se ha observado que el índice que mejor relaciona la clasificación *maker/breaker* es el ángulo que forma la molécula de agua (su dipolo) con el ion que rodea. En el caso de  $\theta_2$  se observa que cationes que posean un máximo cercano a 0 son *maker* mientras que lo

que estén cercano a 1 son *breaker*. También se ha comprobado que los parámetros utilizados para los cationes son correctos en presencia de agua con el modelo SPC/E. Los coeficientes de difusión muestran las consecuencias de la capa hidratada, donde una capa hidratada más orientada provoca una disminución en la movilidad del ion. Los efectos entre el catión y anión son pequeños en relación a la capa hidratada pero es posible encontrar complejos de  $\text{LiCl}_2$  debido a su fuerza eléctrica. Los coeficientes de difusión de los cationes en agua también sirven para caracterizar el medio *maker/breaker* dependiendo del coeficiente de difusión obtenido. Esto debido a que la difusión está relacionada con la viscosidad del medio. Finalmente se ha incluido un estudio de hidróxidos de Mg mediante la base de NaOH que provoca la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y NaCl disuelto, los resultados de simulación muestran que existe una alta tendencia de agregación de los hidróxidos. Esto implica que la formación de hidróxidos y la eventual precipitación de estos pueden deberse a esta agregación fuerte entre los compuestos. En la literatura un mecanismo de agregación de partículas por medio de la formación de hidróxidos en la superficie ha sido propuesto (Zhu et al. 2016) y estos resultados de simulación lo respaldan. Finalmente la omisión del parámetro  $\kappa$  para cationes divalentes no afecta los resultados presentados en este capítulo al compararlos con data experimental y simulación, por lo que el modelo se puede usar de manera segura sin ese parámetro.



## Capítulo 3

# Conformación y difusión de cadenas de poliacrilamida en agua salada mediante simulaciones de dinámica molecular

Poliacrilamida hidrolizada (HPAM) en solución es de interés en un gran número de procesos productivos en algunos de los cuales se utiliza como agente floculante. Aquí, se estudia la conformación y transporte de una cadena de HPAM en soluciones salinas mediante simulaciones de dinámica molecular (MD). Resultados para distintas sales, donde el anión es cloruro y el catión un metal alcalino o alcalinotérreo, revelan que los cationes no hidratados son adsorbidos preferentemente sobre el oxígeno aniónico de los grupos acrilato de la cadena polimérica. El grado de adsorción de los cationes monovalentes sigue la serie  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  mientras que la adsorción de cationes divalentes sigue la serie  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ . De todos los cationes considerados solo  $\text{Mg}^{2+}$  es adsorbido completamente hidratado. Resultados de simulación indican que la repulsión electrostática entre las unidades de acrilato causa que el polímero adopte conformaciones terciarias extendidas diversas y complejas, sin embargo en presencia de cationes, esta repulsión es apantallada causando que el polímero se enrolle en conformaciones ovilladas. La estructura adoptada por la cadena HPAM depende ligeramente del tipo de catión en solución y más en el entrelazamiento intramolecular. También se calcula el tiempo de vida de las diversas interacciones. La interacción menos durable corresponde a los puentes de agua y puentes hidrógeno, mientras que los puentes salinos no hidratados, que son menos frecuentes que puentes hidrógenos, son órdenes de magnitud más durables. El radio de giro de la HPAM en agua pura es mayor que en presencia de sales, sin embargo la difusión de la cadena en agua pura es mayor que en presencia de sales. Los cationes influyen en el orden del agua y en la orientación de sus dipolos reduciendo la movilidad de agua, iones y cadena de HPAM. Los resultados aquí se espera sirvan para mejorar el conocimiento actual de procesos de floculación de partículas empleando polielectrolitos en soluciones salinas.

### 3.1 Introducción

Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es el polímero no tóxico soluble en agua más utilizado en tratamiento de agua, industria del papel, procesamiento de minerales y procesos de recuperación de petróleo, también se utiliza en agua de riego como agente estabilizador de suelos,

formulación de pesticidas, aditivos cosméticos y lentes de contacto, síntesis de colorantes, emulsiones fotográficas, manufactura de adhesivos, y procesamiento de alimentos. En laboratorios de biología molecular la HPAM se utiliza en la separación e identificación de moléculas biológicas tales como componentes de ácido nucleico en el análisis secuencial de ADN. Más recientemente existe un gran interés en explorar aplicaciones potenciales de la poliacrilamida como biomateriales (Yang, 2008). La HPAM es un polímero compuesto por  $n$  subunidades de las cuales  $n - m$  son acrilamida ( $-\text{CH}_2 - \text{CHCONH}_2$ ) y  $m$  son aniones acrilato ( $-\text{CH}_2 - \text{CHCOO}^-$ ). Las aplicaciones de la HPAM pueden ser severamente afectadas por altas temperaturas, degradación mecánica y presencia de sales. El impacto de las sales en la HPAM es de particular interés en la industria minera, donde es utilizada para clarificar aguas, especialmente si se considera que el uso de agua de mar tal cual o parcialmente desalada parece ser la única solución sustentable en el procesamiento de minerales en regiones áridas y con recursos hídricos limitados (Castro y Laskowski, 2015). A primera vista el uso de agua de mar parece favorable debido a que sus cationes pueden apantallar la carga negativa de las partículas minerales favoreciendo la formación de flocúlos densos de gran tamaño que sedimentan con facilidad dejando un sobrenadante de agua clara. El mecanismo de floculación de partículas sólidas aniónicas en procesos de clarificación de agua ha demostrado ser un mecanismo de puente entre partículas en vez de uno de neutralización de carga, esto debido a que se utilizan HPAM débilmente aniónicas con menos de 35% de grupos ionizados (Michales, 1954; Caskey y Primus, 1986; Smith-Palmer y Wentzell, 1990; Kurenkov et al., 2001). Una fuerte aglomeración de partículas aniónicas mediante polímeros catiónicos, que puede ser muy deseable en algunas aplicaciones, es perjudicial para la descarga de clarificadores y por eso es evitada (Nasser y James, 2006). En presencia de sales no es fácil anticipar la eficiencia de polímeros HPAM aniónicos debido a diversos factores: (i) electrolitos catiónicos con distintos grados de hidratación compiten por los sitios activos disponibles, en presencia de partículas sólidas y floculante algunos de los cationes son adsorbidos completamente hidratados, otros solo parcialmente e incluso algunos completamente deshidratados (Ran et al. 2015; Greenwell et al. 2006, Jeldres et al. 2014, Goñi et al. 2015, Quezada et al. 2017b), (ii) una cierta concentración de sal es necesaria para iniciar la adsorción de polímeros aniónicos sobre los sitios negativos de las partículas sólidas (Gregory y Barany, 2011), (iii) sales con cationes divalentes como magnesio y calcio son especialmente efectivas en promover la adsorción, y por ende la floculación, porque los cationes se adhieren fuertemente a las unidades de acrilato formando puentes entre estos y los sitios negativos de las partículas (Gregory y Barany, 2011; Berg et al., 1993), (iv) en algunos casos calcio y aluminio suprimen el proceso de floculación, la adsorción específica de estos cationes y la formación de hidrocomplejos sobre el floculante y/o los sitios activos en las partículas conducen a una baja

velocidad de floculación (Peng y Di, 1994). Existe una amplia literatura sobre floculación con HPAM, tanto experimental como computacional, esta última casi exclusivamente con un enfoque macroscópico (por ejemplo el trabajo de Jeldres et al. 2015). Ahora, si agua de mar debe ser utilizada en los procesos de recuperación de minerales al menos se necesita un estudio para ver el efecto de las sales de agua de mar en HPAM con atención a las interacciones moleculares involucradas. Un estudio importante en esta dirección es el de Chen et al. (2012) que utiliza dinámica molecular para estudiar el efecto de NaCl en la conformación de PAM y HPAM. Sin embargo, es importante mencionar que si bien NaCl es el más abundante en el agua de mar, definitivamente no es el que más afecta los procesos de separación (Laskowski y Castro, 2012). Wang utiliza simulaciones dinámica molecular de grano grueso para estudiar el auto ensamblaje y conformación de poliacrilamida en presencia de sodio y surfactante aniónico en soluciones acuosas (Wang et al. 2012), sin embargo el polímero utilizado era no hidrolizado. La condensación de contraiones monovalentes y trivalentes sobre polielectrolitos genéricos fuertemente cargados ha sido estudiada por Carnal y Stoll (2012) mediante simulaciones de Monte Carlo. Finalmente el efecto de sales tetravalentes sobre la sobrecarga, inversión de carga y recondensación de polielectrolitos altamente cargados ha sido estudiado por Stevens (2001) mediante dinámica molecular y Hsiao (2008) mediante simulación molecular. En este trabajo estudiamos la adsorción de cationes monovalentes alcalinos,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y cationes divalentes alcalinotérreos,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , sobre una cadena flexible de HPAM en soluciones acuosas, y la conformación resultante, radio de giro y coeficiente de difusión de la cadena de HPAM. En particular examinamos el enlace intermolecular con contraiones y el enlace intramolecular cruzado vía puentes hidrógeno.

### **3.2 Metodología**

El comportamiento de una sola cadena de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) en soluciones salinas concentradas ha sido estudiada aquí mediante simulaciones de dinámica molecular con el paquete de simulación Gromacs versión 5.0.2 (Berendsen et al., 1995). Para modelar la cadena HPAM se utilizó el campo de fuerza AMBER 99sb (Sorin y Pande, 2005) que es utilizado comúnmente para biomoléculas. La caracterización de las cargas parciales fue obtenida a partir de la topología de aminoácidos y verificación por el software Gaussian utilizando calculos NBO a cadenas de HPAM, los parámetros utilizados están definidos en la Tabla 3-1. Los parámetros 12-6 de Lennard-Jones considerados aquí fueron obtenidos desde Li y Mertz (2013) para cationes divalentes y de Li et al. (2015) para cationes y aniones monovalentes que fueron parametrizados para el modelo de agua SPC/E (Berendsen, 1987). Las reglas de mezclado Lorentz-Berthelot fueron usadas para estimar los parámetros LJ de interacciones cruzadas. Los iones utilizados en este

estudio fueron 8 positivos y 1 negativo, todos constituyentes en el agua de mar. Los iones positivos corresponden a la serie de metales alcalinos, esto es,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y los alcalinotérreos,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , el ion negativo fue el anión  $\text{Cl}^-$ . El paso de integración utilizado en todas las simulaciones fue de 2 fs, y los datos fueron registrados cada 1 ps. El control de la temperatura y presión se logró acoplando el termostato y baróstato de Berendsen (1984) con tiempos de relajación de 0.1 ps y 2.0 ps respectivamente. La configuración inicial del sistema fue obtenida a partir de una secuencia de pasos de preparación. Primero, una molécula de HPAM fue preparada con un grado de ionización 25% con 54 monómeros de acrilamida no ionizada y 18 monómeros de acrilato ionizados, luego la molécula se colocó en una caja cubica de 7.2 nm de lado. La sal fue añadida hasta alcanzar una concentración de 0.6 M, que es similar a la fuerza iónica del agua de mar. Para que el contenido de la caja de simulación fuera neutra, se agregaron suficientes cationes de la misma sal para neutralizar la carga negativa de las unidades de acrilato de la molécula de HPAM. Se definió una distancia mínima de separación de iones de 0.8 nm durante la colocación de los iones. Finalmente 11000 a 12000 moléculas de agua fueron añadidas al sistema usando la rutina de solvatación de agua de GROMACS que expresamente evita el solapamiento de moléculas de agua con las de otros componentes del sistema. La configuración inicial fue relajada en una simulación para minimizar grandes fuerzas repulsivas. Luego se corrió una simulación *NVT* durante 100 ps a 300 K manteniendo el polímero y la sal congelados en sus posiciones y dejando a las moléculas de agua que formaran capas de hidratación en equilibrio alrededor de cada ión y polímero del sistema. Para relajar la configuración inicial del polímero se efectuó un recocido simulado *NpT*. En este paso, la temperatura fue incrementada a 418 durante 60 ps y luego disminuida a 300 K durante 60 ps. Luego se efectuó el paso de producción en una simulación *NVT* durante 40 ns a 300 K. Los datos fueron colectados después de 10 ns, cuando la adsorción de iones sobre el polímero se estabilizó. Condiciones de contorno periódicas se utilizaron en todas las direcciones. En este capítulo informamos resultados para una cadena de HPAM de 72 monómeros, el tamaño fue seleccionado luego de estudiar varios tamaños con el mismo grado de ionización.



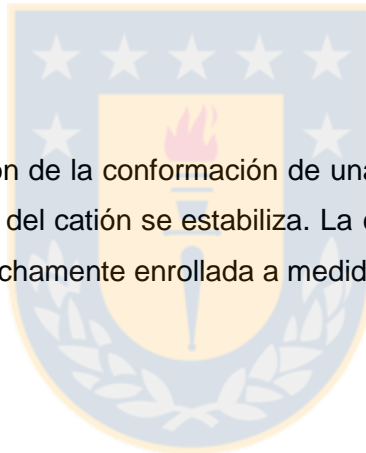
Tabla 3-1 parametros AMBER para HPAM, las cargas parciales fueron recalculadas con Gaussian para una moléculas de HPAM. Fuente: elaboración propia

	átomo	$m$	$q$	$\sigma$ Nm	$\epsilon$ kJ/mol
Alcanos	CH3	12.0110	-0.1800	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	CH2	12.0110	-0.1200	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	CH	12.0110	-0.0600	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	HC	1.0080	+0.0600	$2.65 \cdot 10^{-1}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$
Amida	C	12.0110	+0.5700	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$3.60 \cdot 10^{-1}$
	O	15.9994	-0.5700	$2.96 \cdot 10^{-1}$	$8.79 \cdot 10^{-1}$
	N	14.0067	-0.8000	$3.25 \cdot 10^{-1}$	$7.11 \cdot 10^{-1}$
	H	1.0080	+0.4000	$1.07 \cdot 10^{-1}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$
Acrilato	CP	12.0110	-0.7000	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$3.60 \cdot 10^{-1}$
	OP	15.9994	-0.8500	$3.07 \cdot 10^{-1}$	$8.80 \cdot 10^{-1}$

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Adsorción de cationes

La Figura 3-1 muestra la evolución de la conformación de una cadena de HPAM en  $\text{CaCl}_2$  0.6 M a 300 K a medida que la adsorción del catión se estabiliza. La conformación del polímero cambia de completamente extendida a estrechamente enrollada a medida que se alcanza el equilibrio.



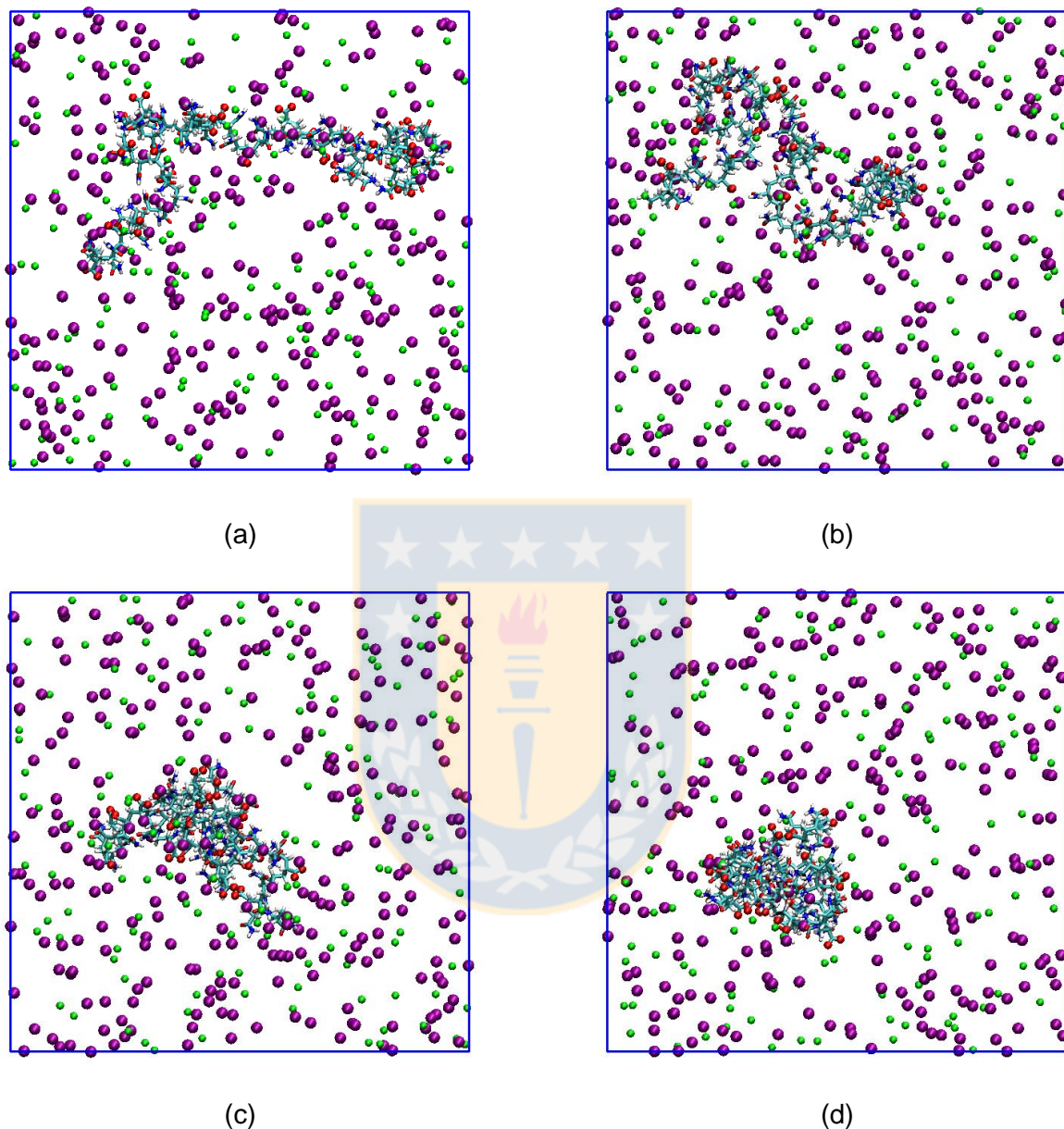


Figura 3-1 Conformación de HPAM en una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.6 M después de (a) 8 ns (b) 14 ns (c) 20 ns y (d) 40 ns. Iones:  $\text{Ca}^{2+}$  (esferas verdes) y  $\text{Cl}^-$  (esferas purpuras), HPAM: esqueleto hidrocarbonado (segmentos celestes), enlaces sueltos oxígeno (rojo), nitrógeno (segmentos azules), átomos de hidrógeno (segmentos blancos). Moléculas de agua son omitidas por claridad. Fuente: elaboración propia

La adsorción de cationes sobre la HPAM es estudiada a través de funciones de distribución radial parcial (RDF) para los cationes de las diversas soluciones saladas y el oxígeno de los aniones acrilatos de la cadena HPAM,  $g_{\text{M-O}^-}(r)$ , donde M representa un catión monovalente o divalente y  $\text{O}^-$  el oxígeno de iones acrilato. La concentración de cationes es 0.6 M, la fortaleza iónica del agua de mar, y la temperatura es 300 K. En todos los casos como muestra la Figura 3-2, aparecen dos

picos pronunciados correspondientes a la primera y segunda carcaza de cationes que rodean al oxígeno del acrilato. Solo se muestran las RDF entorno al oxígeno del acrilato debido a que posee la mayor adsorción de cationes sobre el polímero. Luego la Figura 3-3 muestra las distancias  $M - O^-$  de cada peak calculado a partir de la  $g_{M-O^-}(r)$ .

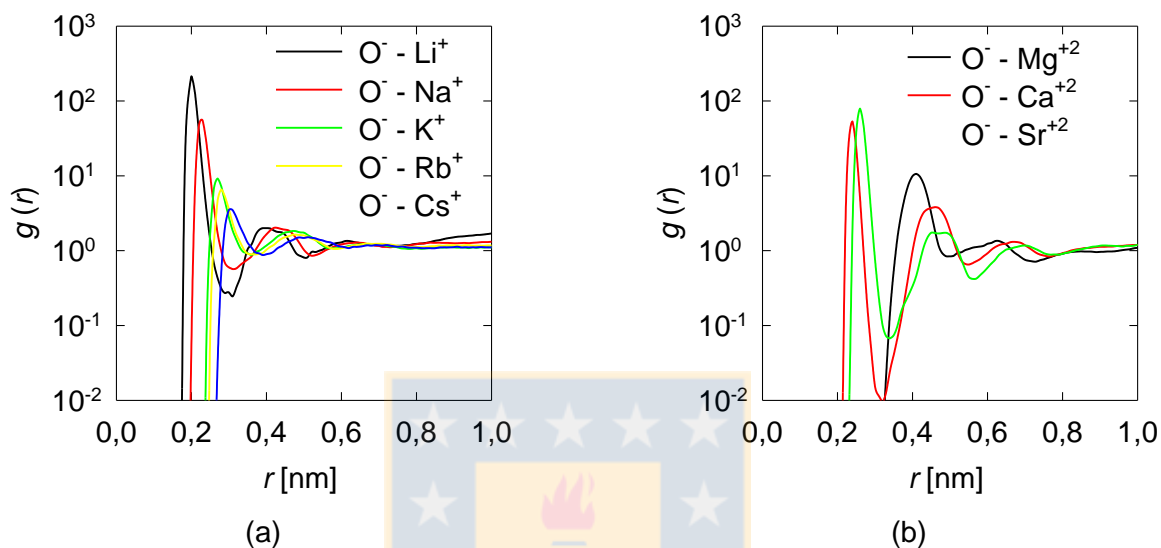


Figura 3-2 Funciones de distribución radial parcial (RDF) entre el oxígeno del acrilato de la HPAM ( $O^-$ ) y cationes metálicos ( $M$ ) para diferentes soluciones,  $g_{M-O^-}(r)$ , donde  $M$  corresponde a cationes monovalentes (a) y divalentes (b). Fuente: elaboración propia

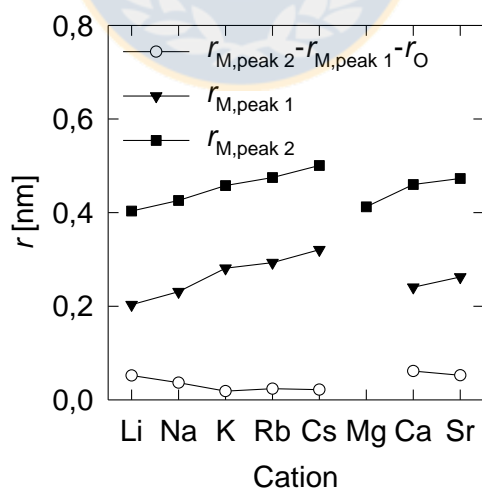


Figura 3-3 Posiciones del primer y segundo picos obtenido de las RDF entre el oxígeno del acrilato de la HPAM y los cationes (Figura 3-1). Fuente: elaboración propia

A partir de los resultados de la Figura 3-2 se obtuvo la Figura 3-3 que muestra un resumen de distancias centro a centro entre los oxígenos del ion acrilato y los cationes en las dos primeras

carcazas,  $r_{M-O(1)^-}$  y  $r_{M-O(2)^-}$ , junto con valores ampliamente aceptados de radios iónicos  $r_M$ , radios de hidratación primaria  $r_{M-O(1)}$  y radios de hidratación secundaria  $r_{M-O(2)}$ . Es importante notar que las diferencias entre ambas carcazas es en promedio 0.21 nm para todos los cationes en la Tabla 3-2 y no 0.28 nm como sería si las moléculas de agua de la segunda capa estuvieran localizadas sobre la primera capa de agua, lo que significa que las moléculas de agua de la segunda capa están parcialmente penetrando la primera capa de hidratación para estar más cerca del catión. La Tabla 3-2 revela varios aspectos de la adsorción de cationes sobre los grupos acrilato de la HPAM. El  $r_{M-O(1)^-}$  derivado de la RDF es totalmente coincidente con el radio de hidratación primaria  $r_{M-O(1)}$  obtenido de datos experimentales y MD. El hecho de que estos radios sean ligeramente menor a  $r_M + r_{O^-}$  muestra además que los cationes son adsorbidos desprovistos de sus capas de hidratación. Para todos los cationes, la suma simple  $r_M + r_{O^-}$  conduce a valores un poco más grandes de  $r_{M-O^-}$  que los experimentales y de simulación; debido a que estos cationes producen arreglos M-O más apretados. La atracción electrostática entre  $O^-$  y M es tan intensa que las capas de hidratación tanto de  $O^-$  como M son destruidas. La excepción es el catión  $Mg^{2+}$  que se adsorbe hidratado pero no directo en la primera carcaza sobre los aniones acrilato. La Figura 3-4 muestra al Litio adsorbido sin su capa de hidratación sobre los oxígenos de un grupo acrilato a distancias  $M - O^-$  de 0.200 y 0.210 nm, bastante cercanas a la suma de radios de M y  $O^-$ , la figura también muestra otro  $Li^+$  adsorbido de manera hidratada a distancias  $M - O^-$  de 0.403 y 0.392 nm. La Figura 3-4 es muy reveladora de como se adsorbe el  $Li^+$  sobre los sitios aniónicos de la cadena de HPAM, esto es, cationes de litio no hidratados se adsorben en la primera capa a aproximadamente  $r_M + r_{O^-}$  y cationes de  $Li^+$  hidratado se adsorben interpenetrando la primera carcaza a una distancia de 0.441 nm que es algo menor que  $r_{O^-} + r_{M-O(2)^-}$ , implicando que en la zona de máxima atracción coulombica M-O el catión  $Li^+$  hidratado acomoda sus moléculas de agua para estar más cerca del catión. Los resultados de la Tabla 3-2 muestran que este comportamiento del cation  $Li^+$  es imitado por los demás cationes.

Tabla 3-2 Resumen de radios iónicos,  $r_M$ , radios con primera capa hidratada,  $r_{M-O(1)}$ , y segunda capa hidratada  $r_{M-O(2)}$ ,  $r_M + r_{O^-}$ ,  $r_{M-O(1)}$  y  $r_{M-O(2)}$  a partir de las RDF obtenidas aquí mediante dinámica molecular. Las distancias son centro a centro en todos los casos. El radio de Pauling del  $O^-$  es 0.176 nm (Spencer et al. 2011). Los datos de Marcus (2009) corresponden al promedio de todos los datos disponibles tanto experimentales como computacionales, el error en cada dato es menor en dos órdenes de magnitud, (i) datos experimentales de Ohtaki y Radnai (1993), (ii) datos experimentales de Marcus (2009), (iii) datos de simulación computacional de Ohtaki y Radnai (1993), (iv) datos de simulación computacional de Marcus (2009).

Ion	$r_M$ , nm (Marcus 2009)	$r_{M-O(1)}$ , nm (Marcus 2009)	$r_{M-O(2)}$ , nm varias fuentes	$r_M + r_{O^-}$ , nm	$r_{M-O(1)}$ , nm de $g_{M-O^-}(r)$	$r_{M-O(2)}$ , nm de $g_{M-O^-}(r)$
Li <sup>+</sup>	0.071	0.208	0.441 <sup>(i)</sup>	0.247	0.203	0.403
Na <sup>+</sup>	0.097	0.236	0.448 <sup>(iii)</sup>	0.273	0.231	0.426
K <sup>+</sup>	0.141	0.280	0.485 <sup>(ii)</sup>	0.317	0.281	0.458
Rb <sup>+</sup>	0.150	0.289	-	0.326	0.293	0.475
Cs <sup>+</sup>	0.173	0.314	0.520 <sup>(iv)</sup>	0.349	0.321	0.501
Mg <sup>2+</sup>	0.070	0.209	0.410 <sup>(i)</sup>	0.246	-	0.412
Ca <sup>2+</sup>	0.103	0.242	0.460 <sup>(i)</sup>	0.279	0.241	0.460
Sr <sup>2+</sup>	0.125	0.264	0.480 <sup>(ii)</sup>	0.301	0.262	0.473

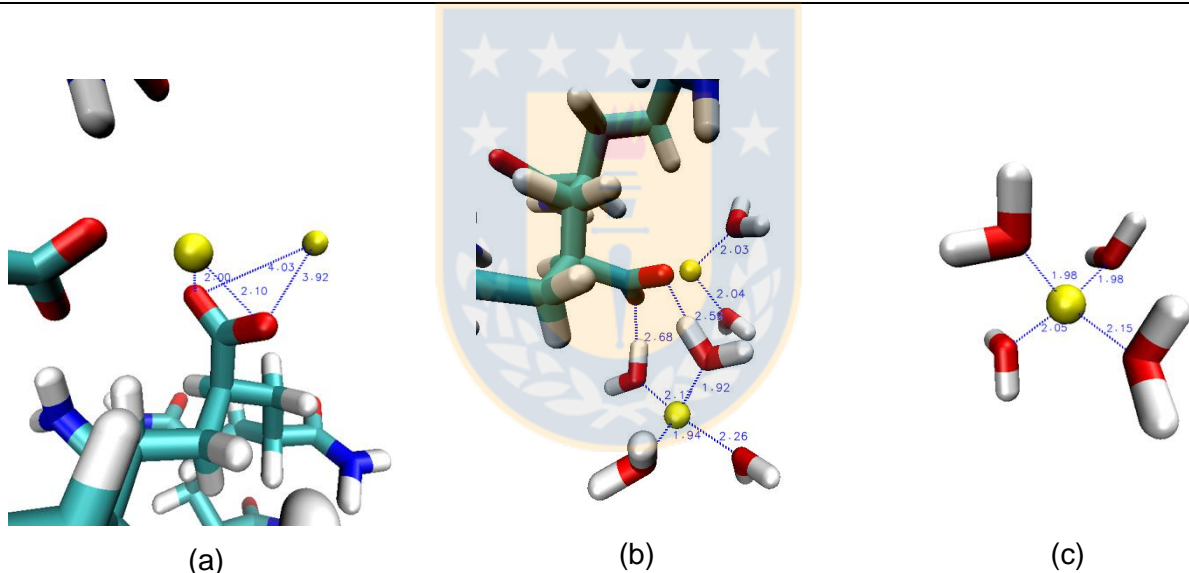


Figura 3-4 Mecanismo de adsorción de litio en poliacrilamida: (a) Li<sup>+</sup> (esferas amarillas) adsorbido sobre los oxígenos de un anión acrilato de HPAM (segmento rojo). Moléculas de agua se omiten para claridad. Un catión de Li<sup>+</sup> es adsorbido sin sus capas de hidratación a distancias M – O<sup>-</sup> iguales a 0.210 y 0.200 nm, que son algo menores a la suma de los radios de M y O<sup>-</sup>, otro catión de Li<sup>+</sup> es adsorbido hidratado a distancias M – O<sup>-</sup> iguales a 0.403 y 0.392 nm y ortogonal al eje de adsorción del primer catión de Li<sup>+</sup>. La concentración de cationes es 0.6 M y la temperatura 300K. (b) Igual que en (a) pero con las capas de hidratación del catión de Li<sup>+</sup>, también se indican las distancias M-agua y O-agua. (c) Un catión de Li<sup>+</sup> en solución con su capa de hidratación normal de 4 moléculas de agua, la capa de agua como se espera es de aproximadamente 0.280 nm de espesor. (Las distancias en las figuras están en Angstrom). Fuente: elaboración propia

Finalmente se muestra la Figura 3-5 que muestra el primer y segundo número de coordinación derivado de la  $g_{M-O^-}(r)$ . Para cationes monovalentes no hidratados la adsorción sobre el O<sup>-</sup> sigue la serie inversa de Hofmeister, Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>, con la adsorción decreciendo a medida que aumenta el tamaño del catión llegando a valores constantes en K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>. Para cationes divalentes inesperadamente se observa que sigue la serie de Hofmeister Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> con la adsorción

incrementando con el tamaño del catión. Por otro lado la adsorción de cationes hidratados incrementa bastante uniforme para cationes monovalentes pero para divalentes siguen una marcada tendencia que sigue la serie de Hofmeister,  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$ , con  $Mg^{2+}$  adsorbiéndose en mayor cantidad. La Figura 3-5 también muestra el número total de vecinos M al oxígeno  $O^-$ , en este caso la serie monovalente sigue la serie inversa Hofmeister,  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  y la serie divalente sigue la serie directa  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ . Este resultado es nuevo para floculantes en presencia de sales y puede tener importantes implicancias para entender el proceso de floculación de partículas usando polielectrolitos como la HPAM estudiada aquí. Siempre se ha asumido que cationes maker se adsorben en grandes cantidades sobre el floculante aniónico que cationes breaker, la Figura 3-5 muestra que no siempre es así. Es interesante notar que aproximadamente por cada grupo carboxílico un catión  $Li^+$  directo es adsorbido en la primera capa y por cada tres grupos carboxílicos un catión  $Li^+$  hidratado se adsorbe. Por otro lado por cada diez grupos carboxílicos un  $Cs^+$  se adsorbe directamente y por cada cuatro  $Cs^+$  un  $Cs^+$  se adsorbe hidratado. En el caso de  $Mg^{2+}$  solo se adsorbe de manera hidratada y cada 6 de cada diez se adsorbe hidratado.

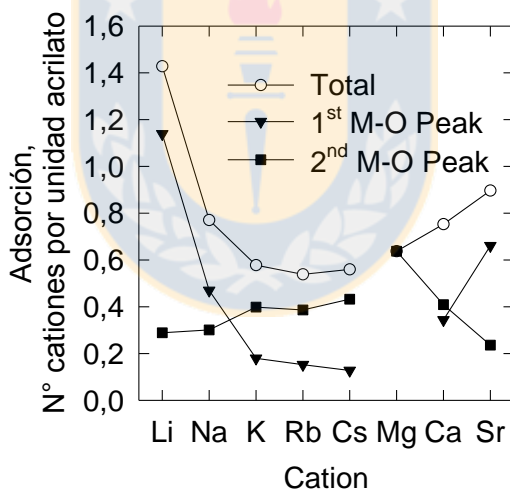


Figura 3-5 Primer, segundo y total Números de coordinación 1ro, 2do y total de cationes sobre el oxígeno de acrilato de la HPAM. Fuente: elaboración propia

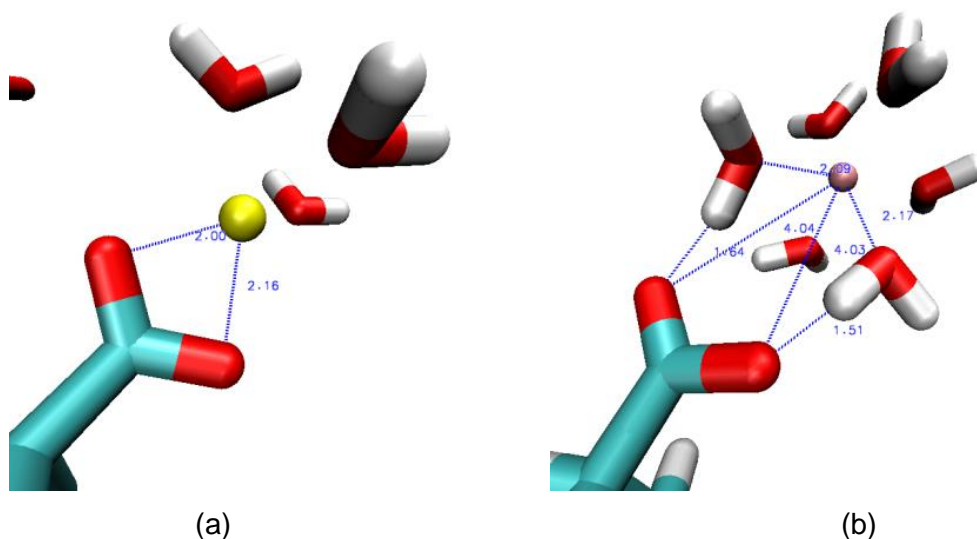


Figura 3-6 Configuraciones de la adsorción de cationes en las unidades de acrilato cargadas, las distancias están en Å, (a)  $\text{Li}^+$  no hidratado (b)  $\text{Mg}^{2+}$  hidratado. Fuente: elaboración propia

### 3.3.2 Conformación de HPAM

Los resultados de MD también son utilizados para inferir la conformación molecular de la cadena flexible de HPAM en solución acuosa en función de los diversos cationes considerados. La repulsión electrostática entre unidades aniónicas de acrilato de la HPAM provoca que el polímero adopte conformaciones terciarias expandidas diversas y complejas, sin embargo en presencia de cationes la repulsión es apantallada provocando que el polímero se enrolle en estructuras más compactas adoptando conformaciones ovilladas. La estructura que adopta el polímero HPAM depende algo de los cationes involucrados y mucho de las interacciones intramoleculares cruzadas. Estructuras extendidas mejoran la viscosidad de la solución polimérica pero pueden ser demasiado iónicas para algunas aplicaciones. A continuación se analiza el tipo de interacciones y sus correspondientes ocurrencias mostradas por el polímero HPAM en soluciones salinas.

**Puentes catiónicos no hidratados e hidratados.** Las Figura 3-7 y Figura 3-8 muestran ejemplos respectivamente de cationes de  $\text{Na}^+$  no hidratados y de  $\text{Rb}^+$  hidratados adsorbidos simultáneamente sobre dos unidades de acrilato vecinas (formando respectivamente puentes de catión no hidratado NHCb y puente de catión hidratado HCB), esto puede no ser favorable para mejorar la viscosidad de la solución pero facilita el anclaje de la cadena de HPAM sobre partículas aniónicas, así favoreciendo la floculación. La Figura 3-7b y Figura 3-8b muestran respectivamente la ocurrencia promedio de NHCb y HCB normalizada por el número total de unidades de acrilato que posee la cadena HPAM. La ocurrencia de NHCb cuando cationes monovalentes están involucrados decrece

brúscamente con el tamaño del catión, siendo importante solo para  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$ . Cuando cationes divalentes están presentes la ocurrencia de puentes NHCB aumenta fuertemente con el tamaño del catión siendo importante solo para  $\text{Sr}^{2+}$ . La ocurrencia de HCB aumenta con el tamaño del catión para monovalentes y disminuye para divalentes, sin embargo ambas ocurrencias son despreciables.

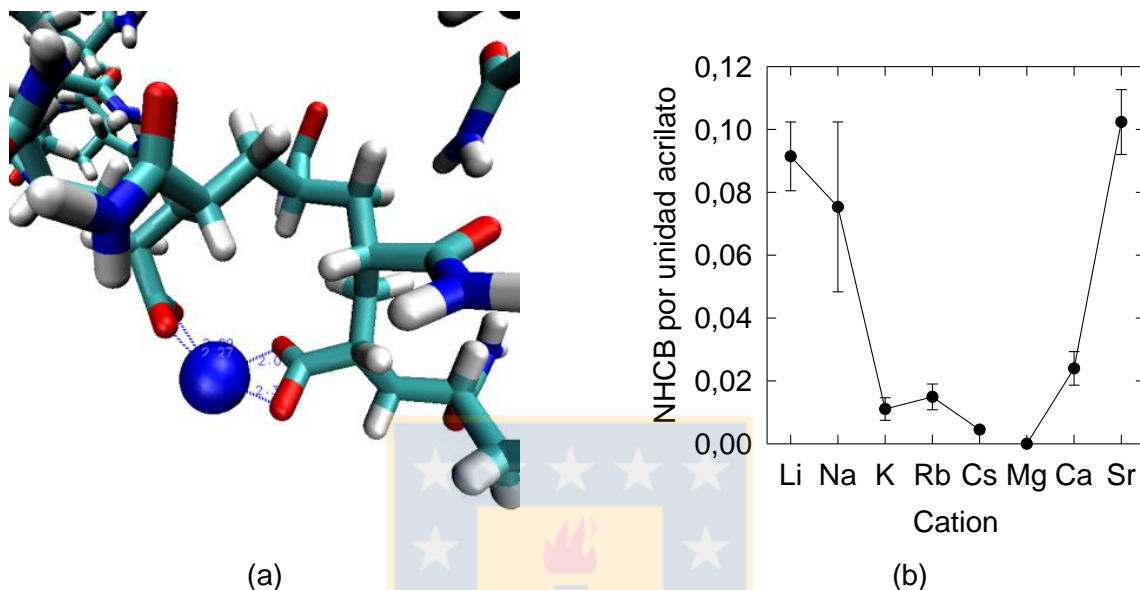


Figura 3-7 (a) Puente no hidratado de  $\text{Na}^+$  entre los oxígenos de dos unidades de acrilato.  $\text{Na}^+$  (esfera azul),  $\text{O}^-$  (segmento rojo) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de cationes no hidratados (NHCB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia

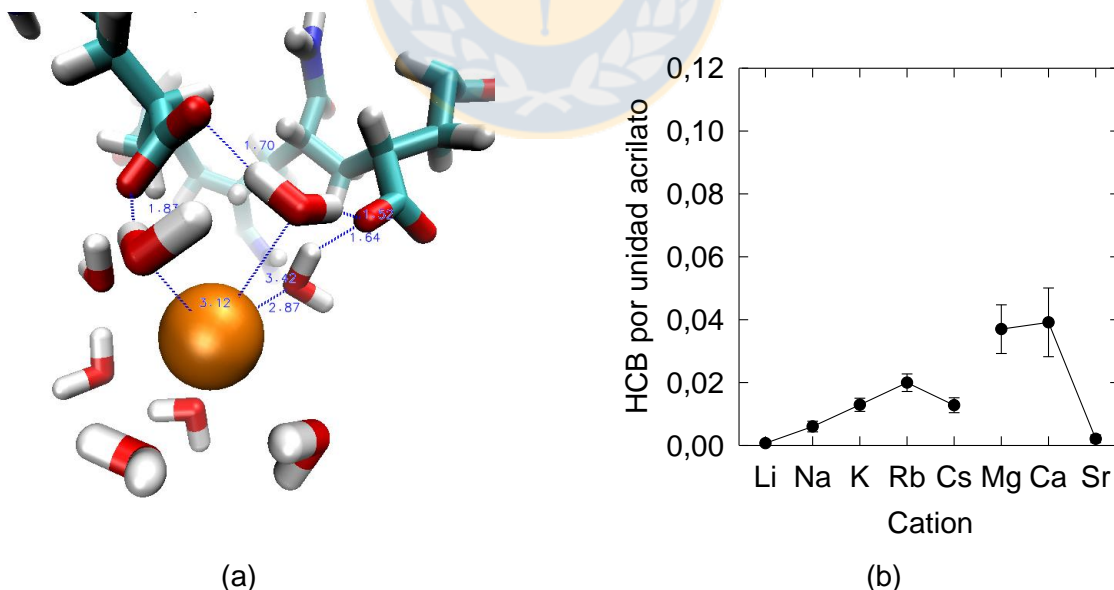


Figura 3-8 (a) Puente hidratado de  $\text{Rb}^+$  entre los oxígenos de dos unidades de acrilato.  $\text{Rb}^+$  (esfera naranja),  $\text{O}^-$  (segmento rojo) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de cationes hidratados (HCB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia



**Reticulación por puentes hidrógeno.** Otra interacción ocurre entre aniones acrilato de la HPAM mediada por moléculas de agua como se muestra en la Figura 3-9a (puentes de agua WB). La Figura 3-9b muestra la ocurrencia promedio de los WB normalizada por el número de acrilatos de la HPAM. El número de puentes de agua aumenta con el tamaño de los cationes monovalentes, tendencia inversa a la NHCB. Para cationes divalentes el número de WB disminuye con el aumento del tamaño del catión, también contrario al comportamiento de NHCB. Comparando con HBC, el número WB sigue la misma tendencia respecto al tamaño del catión. Por otro lado la interacción más abundante es el reticulado por puentes hidrogeno (HB) entre los hidrógenos de la amina y los oxígenos en grupos carbonilos (acrilato y acrilamida) en la cadena de HPAM, ver Figura 3-10, tal como ocurre en la definición de la estructura secundaria de proteínas (Baldwin y Rose, 1999). En la Figura 3-10b la ocurrencia promedio de los HB normalizados por el número de acrilatos en la HPAM muestra un leve aumento con el tamaño de cationes monovalentes, alcanzando un máximo, pero luego decrece para el catión monovalente más grande ( $\text{Cs}^+$ ). La Figura 3-10b muestra una tendencia similar para divalentes aunque la ocurrencia de HB es notablemente menor que para cationes monovalentes.

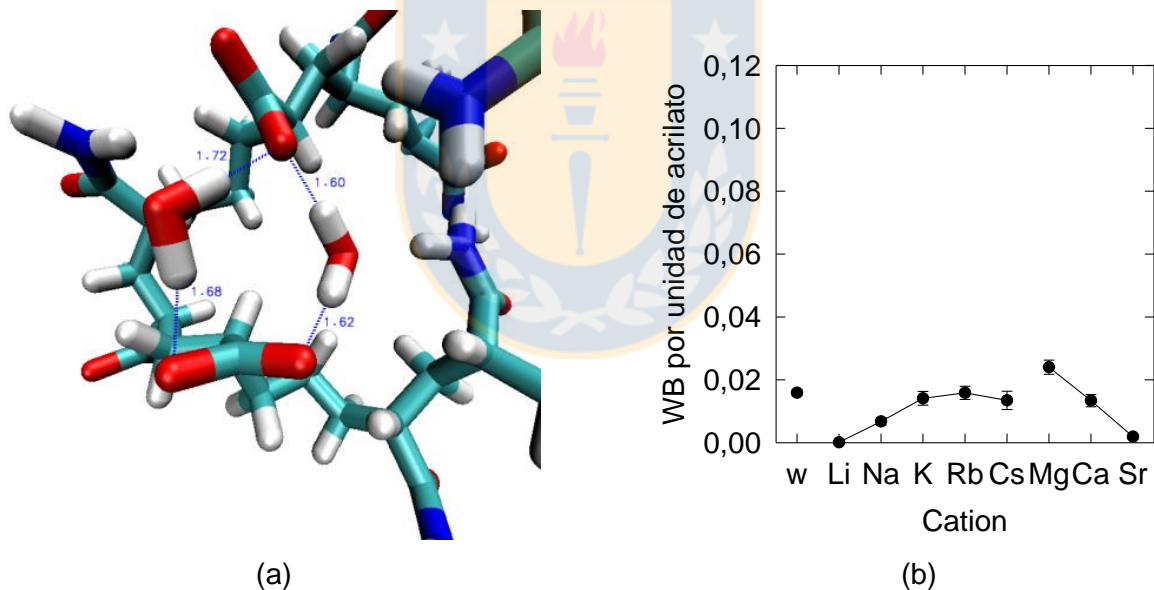


Figura 3-9 (a) Puente de agua entre los oxígenos de dos unidades de acrilato (segmentos rojos) (b) Probabilidad de ocurrencia de puentes de agua (WB) entre los oxígenos de dos unidades de acrilato aniónico. Fuente: elaboración propia

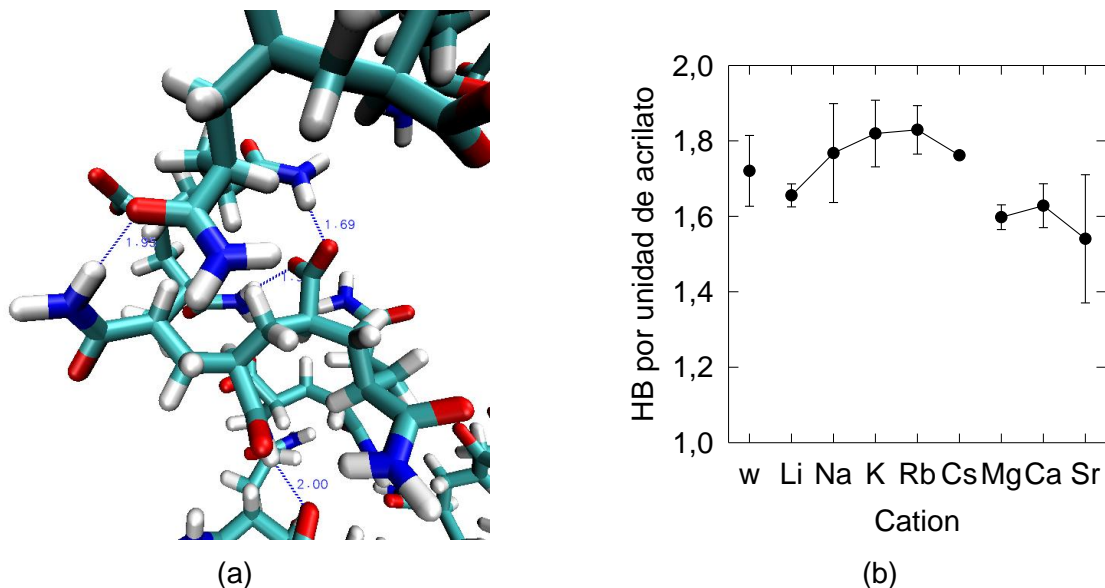


Figura 3-10 (a) Reticulado por puente hidrógeno entre un acrilato (segmento rojo) y una acrilamida (segmento blanco) (b) Probabilidad de ocurrencia de reticulado por puente hidrogeno (HB) entre unidades de acrilato y acrilamida. Fuente: elaboración propia

La presencia de cationes como  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sr}^{2+}$  no solo conducen a una alta adsorción de estos cationes sobre la HPAM, sino también a la formación de NHCB entre los oxígenos de dos unidades de acrilato. En estos casos la formación de HCB, WB y HB se mantiene baja. En presencia de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  ocurre lo opuesto, no existe formación de NHCB apreciable por lo que los sitios activos en unidades de acrilato están disponibles para la formación de HCB, WB y HB.

### 3.3.3 Tiempo de vida de las interacciones

Para comparar la estabilidad de todas estas interacciones o puentes entre los grupos cargados de la HPAM en presencia de cationes, se determinó el tiempo de vida de cada interacción. Los tiempos de vida promedio se muestran en la Figura 3-11. La más corta de estas interacciones corresponde a los WB, su tiempo de vida promedio es de 2.4 ps independiente del tipo de catión presente. El tiempo de vida de los HB es el doble que el de WB que tampoco depende del tipo de catión presente. El tiempo de vida de los HB en presencia de cationes es más del doble, aproximadamente 10 ps, comparado con el tiempo de vida de los HB en agua líquida, aproximadamente 3 a 6 ps (Voloshin y Naberukhin, 2009; Antipova y Petrenko, 2013). El tiempo de vida de los HCB es muy similar a los HB, aproximadamente 10 ps para cationes monovalentes, sin embargo el tiempo de vida de los HCB en presencia de cationes divalentes es notoriamente mayor mostrando mayor estabilidad que los WB y los HB, aunque su tiempo de vida decrece al aumentar el tamaño del catión. Finalmente, el tiempo de vida de NHCB en presencia de cationes monovalentes no hidratados muestra una fuerte tendencia inversa respecto al tamaño del catión. Notablemente el tiempo de vida de los NHCB

mediados por  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  es órdenes de magnitud mayor que los HCB y HB, aproximadamente 200 ps y 100 ps respectivamente. Los puentes mediados por  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  son mucho menos estables que los HCB y HB. Más notablemente aún,  $\text{Mg}^{2+}$  no forma NHCB, pero  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  si lo hacen. El tiempo de vida de estos últimos dos es el mayor de todos los puentes, sobre 1000 ps. Puede deducirse que los HB son los más frecuentes pero los menos duraderos, en cambio los NHCB que son mucho menos frecuentes que los HB son órdenes de magnitud más durables, en particular los puentes mediados por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ .

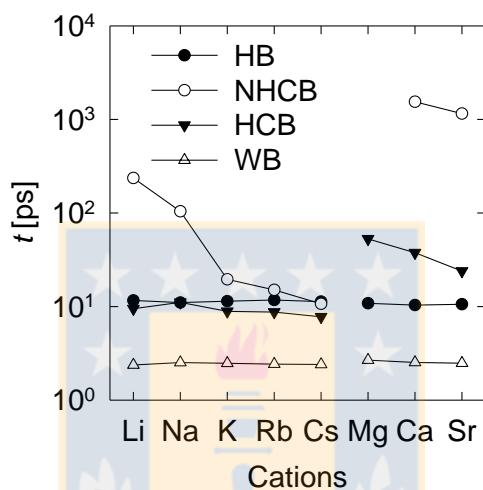


Figura 3-11 Tiempo de vida de todas las interacciones manifestadas por el polímero HPAM en soluciones acuosas de cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia

### 3.3.4 Radio de giro

En este trabajo usamos el radio de giro para evaluar la conformación de la cadena de HPAM en agua y en presencia de cationes monovalentes y divalentes como se muestra en la Figura 3-12. El radio de giro en agua pura es aproximadamente 1.8 nm y como se espera es mayor que en presencia de sales, este radio corresponde a la conformación más estirada de la cadena de HPAM. Como se espera el radio de giro sigue la serie  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ , sin embargo el  $\text{Li}^+$  se escapa de esta tendencia. En cationes monovalentes, el  $\text{Li}^+$  es el que tiene menor número de HB (Figura 3-10), incluso menor que en agua. Esto indica que los HB son necesarios para el enrollamiento de la HPAM, y por lo tanto con  $\text{Li}^+$  se obtiene un mayor radio de giro que con los otros cationes monovalentes. Adicionalmente, en presencia de  $\text{Li}^+$  el radio de giro decrece ligeramente (respecto a agua pura) debido a que este catión en estado no hidratado es el más adsorbido sobre los aniones acrilato y es el más estable comparado con los demás cationes monovalentes, el apantallamiento de la carga de los acrilatos por los cationes de  $\text{Li}^+$  provoca que la repulsión entre acrilatos decrezca y por lo tanto

la cadena tiende a enrollarse. En presencia de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  el radio de giro aumenta un poco simplemente debido a que estos cationes se adsorben muy poco sobre los aniones acrilato formando menos puentes con la HPAM, de modo que en presencia de estos cationes la repulsión entre acrilatos aumenta y como consecuencia la cadena se estira. Para cationes divalentes el radio de giro sigue  $\text{Mg}^{2+} \sim \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  con  $\text{Ca}^{2+}$  siendo el catión con el mayor número de HB intramoleculares (Figura 3-10), aunque menor que el agua pura, y por tanto el más efectivo en la promoción de enrollamiento de la HPAM. Además, el  $\text{Mg}^{2+}$  es el catión que menos se adsorbe de los divalentes,  $\text{Mg}^{2+}$  solo forma puentes en estado hidratado con la HPAM y muy pocos, de modo que la repulsión entre acrilatos es muy similar a la que ocurre en agua pura y por lo tanto el radio de giro de la HPAM es como en agua sin iones. El catión  $\text{Ca}^{2+}$  se adsorbe considerablemente más que el  $\text{Mg}^{2+}$  y lo hace tanto hidratado como no hidratado formando puentes muy estables, por lo tanto la repulsión entre los acrilatos disminuye, la cadena se enrolla y el radio de giro decrece. El catión divalente  $\text{Sr}^{2+}$  es el que más se adsorbe sobre la HPAM, y también el que forma mayor número de puentes con los acrilatos de la HPAM, y estos puentes son más estables, sin embargo el radio de giro es similar al de agua pura, la explicación es sencilla, la densidad de carga del catión  $\text{Sr}^{2+}$  es muy baja y por tanto aunque sea adsorbido no es capaz de bloquear completamente la carga de los acrilatos, el resultado es una cadena más extendida con un radio de giro mayor que en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ .

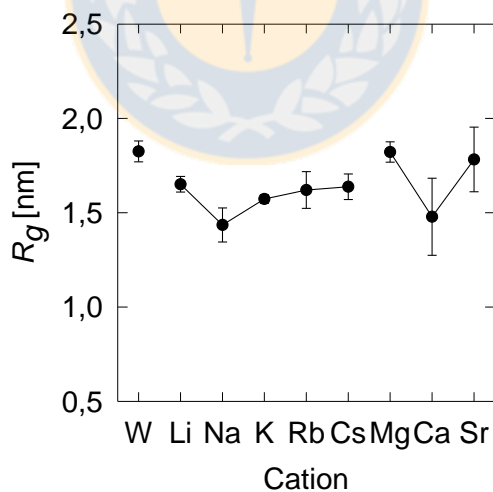


Figura 3-12 Radio de giro de una cadena de HPAM en agua pura (W) y en presencia de cationes monovalentes y divalentes. Fuente: elaboración propia

### 3.3.5 Desplazamiento cuadrático medio

Se calcula el desplazamiento cuadrático medio (MSD) del centro de masa de una cadena de HPAM, en agua y soluciones acuosas de sales monovalentes y divalentes, los resultados se muestran en

la Figura 3-13. Se considera un promedio sobre 1750 reinicios de tiempo. Las curvas MSD exhiben un régimen de transporte balístico a tiempos cortos y un régimen de transporte difusivo a tiempos más largos, en este se estima el coeficiente de difusión. Para el cálculo del coeficiente de difusión se considera el intervalo 100 a 1000ps. La Figura 3-14 muestra el coeficiente de difusión para la HPAM en agua pura y soluciones salinas para todas las sales consideradas en este estudio. La cadena de HPAM se mueve más fácilmente en agua que en presencia de electrolitos en el agua. Este resultado es algo intrigante si se considera que la cadena de HPAM está más neutralizada en presencia de sales y por ende es menos extendida, lo que se refleja en radios de giro más pequeños, y por tanto el desplazamiento de la HPAM debería ser más fácil en presencia de sales pero no lo es. La conformación menos extendida de HPAM probablemente contribuye a la difusión, sin embargo los resultados sugieren que el efecto de las sales sobre la estructura del agua fuera de la capa de hidratación de los grupos carboxilatos de las unidades de acrilato de la HPAM y los cationes pueden ser el efecto dominante. Verificación directa es proporcionada por la auto-difusión del agua, con y sin sales. La Figura 3-15a muestra los resultados, aunque el impacto de la sal en la auto-difusión del agua es modesto, su decrecimiento en presencia de cationes es real, incluso más cuando la valencia del catión es mayor. Los iones comúnmente son clasificados como constructores (maker) y destructores (breaker) de la estructura del agua de acuerdo a la viscosidad de sus soluciones, sugiriendo un efecto de largo rango en la estructura de la red de puentes hidrogeno del agua más allá de las respectivas capas de hidratación de cada ion (Marcus, 2009; Bakker, 2009). La Figura 3-15a demuestra que este efecto es real, los cationes en general limitan la difusión del agua siendo los más pequeños y altamente hidratados como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que son fuertes maker, los más limitantes. La Figura 3-15b muestra que los cationes mismos, y también el anión cloruro, son limitados en su difusión en proporción al grado de estructuración que imponen en el agua.

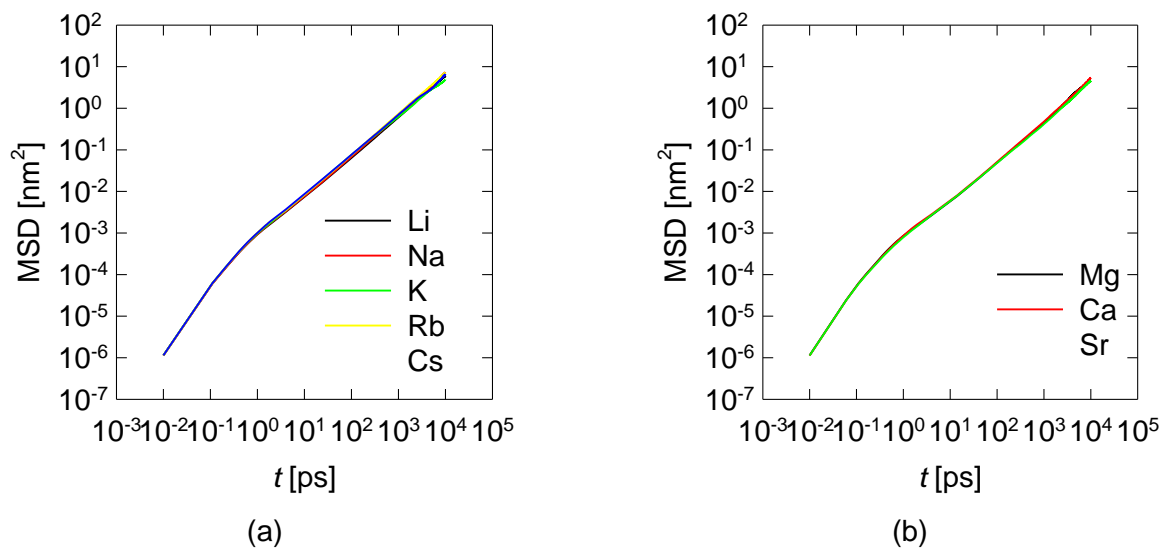


Figura 3-13 Curvas MSD de HPAM en (a) cationes monovalentes de metales alcalinos y (b) cationes divalentes de metales alcalinotérreos a 300 K. Fuente: elaboración propia

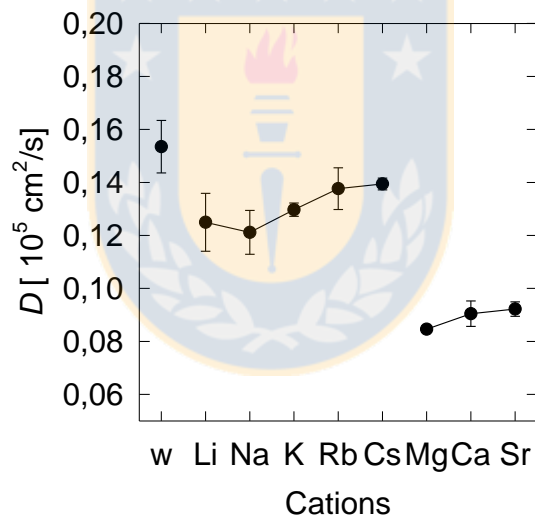


Figura 3-14 Coeficiente de difusión de HPAM en soluciones salinas a partir de las curvas MSD de la Figura 3-13. Fuente: elaboración propia

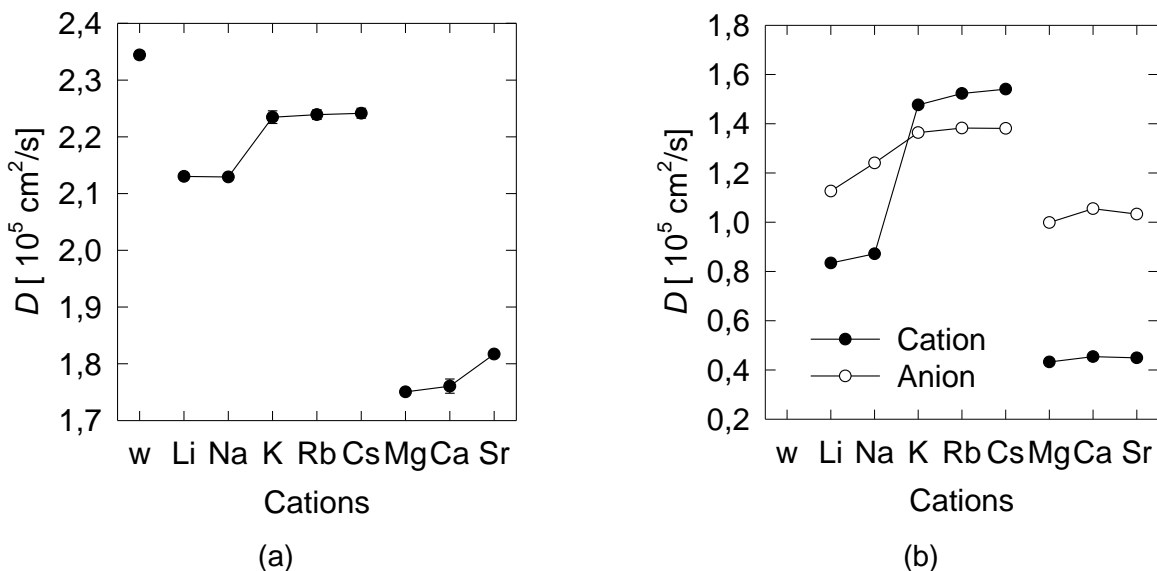


Figura 3-15 Coeficiente de difusión de agua (a) y de cationes y aniones (cloruro) (b) en soluciones salinas a 300 K. Fuente: elaboración propia

### 3.3.6 Orientación del agua

Adicionalmente se calcula el efecto de los cationes en la orientación de las moléculas de agua en la primera capa de la interfaz  $\text{O}^-$  (acrilato)-agua. La orientación es dada por  $\cos \phi$  donde  $\phi$  es el ángulo entre el vector opuesto al dipolo de agua y la normal a la interfaz. Valores de  $-1$  indican que el dipolo de agua apunta desde la superficie de la HPAM, ósea los hidrógenos del agua apuntan hacia la superficie, y lo opuesto cuando se obtienen valores de  $+1$ . Valores entre  $-1$  y  $+1$  indican una orientación parcial de las moléculas de agua. Para cada  $\text{O}^-$  el ángulo es evaluado en todas las direcciones, los resultados para todos los  $\text{O}^-$  de la cadena de HPAM se muestran en La Figura 3-16a. A alta concentración de sales, 0.6 M, el  $\text{Li}^+$  es muy efectivo en apantallar la carga negativa de las unidades de acrilato de la HPAM, debido a su alta densidad de carga y el hecho que se adsorbe principalmente en estado no hidratado (ver Figura 3-5), tal densidad de carga es suficiente también para atraer y reorientar un gran número de moléculas de agua en la primera capa alrededor de cada  $\text{O}^-$ ,  $\cos \phi > 0$ , con hidrógenos del agua apuntando desde desde los cationes adsorbidos y los  $\text{O}^-$  de la HPAM hacia el agua bulto, con la mayor fracción de moléculas de agua orientadas  $\cos \phi = +1$ . Hay también una fracción importante de dipolos de agua, de acuerdo a la Figura 3-16, que apuntan desde los  $\text{O}^-$ , con los hidrógenos del agua apuntado hacia los  $\text{O}^-$ , en realidad hacia las superficies de los grandes grupos carboxilato que no son cubiertos por cationes pequeños de Li, en estos casos  $\cos \phi = -0.6$ . En el otro extremo,  $\text{Cs}^+$  tiene la densidad de carga más baja de todos los cationes monovalentes, es poco lo que se adsorbe sobre la HPAM y por tanto su apantallamiento a los aniones acrilato es mínimo (ver Figura 3-5). La presencia de  $\text{Cs}^+$  aún a alta concentración, 0.6 M,

no es suficiente para orientar los dipolos de agua hacia el catión sino para influir en tal orientación hacia los aniones acrilato, de hecho los resultados con  $\text{Cs}^+$  son los mismos que se obtienen con agua pura. La Figura 3-16a muestra que en presencia de  $\text{Cs}^+$ , las moléculas de agua son orientadas preferentemente con los hidrógenos apuntando hacia los aniones acrilato, con  $\cos \phi = -0.6$ . El impacto de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , aún a concentraciones tan altas como 0.6 M, es intermedio entre los dos extremos de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Estos resultados para cationes monovalentes están en buena concordancia con los resultados de MD de Dewan et al. (2014). El efecto de los cationes divalentes sigue un comportamiento inverso al de los cationes monovalentes.  $\text{Mg}^{2+}$  es el catión divalente menos adsorbido sobre la HPAM y solamente en estado hidratado (ver Figura 3-5), su efecto es orientar moléculas de agua fuera de su capa de hidratación con los hidrógenos apuntando hacia los aniones acrilato en áreas superficiales no cubiertas por el catión. La Figura 3-16b muestra que a alta concentración de  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.6 M, la población de dipolos de agua más grande es orientada desde los  $\text{O}^-$  de la HPAM con  $\cos \phi = -0.6$ . En el otro extremo está el  $\text{Sr}^{2+}$ , el más adsorbido de los cationes divalentes sobre la HPAM tanto en estado no hidratado como en estado hidratado. La Figura 3-16b muestra que a alta concentración de iones de  $\text{Sr}^{2+}$ , 0.6 M, una gran población de dipolos de agua en la primera capa sobre los  $\text{O}^-$  de la HPAM se orientan hacia el catión y la superficie de HPAM con  $\cos \phi \approx +1$  y otra población de dipolos de tamaño similar se orienta desde los  $\text{O}^-$  en áreas no cubiertas por el catión con  $\cos \phi = -0.6$ . El efecto de  $\text{Ca}^{2+}$  es intermedio entre estos dos extremos. De acuerdo a estos resultados es clara la influencia del catión sobre el ordenamiento de la estructura y orientación de los dipolos de agua con respecto a la cadena de HPAM, reduciendo la movilidad de la HPAM como se observa en la Figura 3-14.



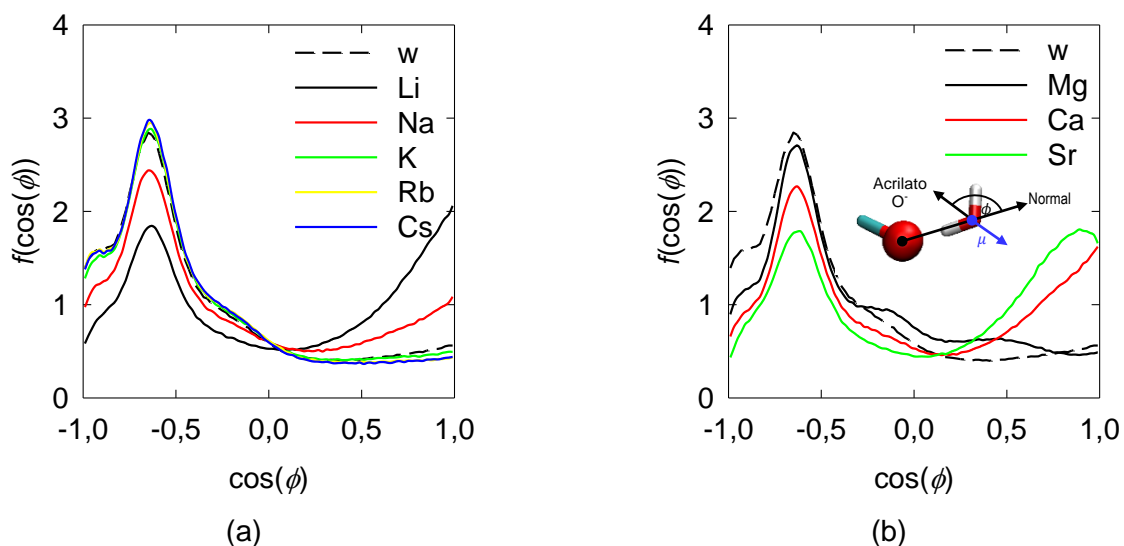


Figura 3-16 Distribución de la orientación de moléculas de agua en la interfaz HPAM(acrilato)-agua en agua y en presencia de (a) cationes monovalentes y (b) cationes divalentes a 300 K. El diagrama en (b) muestra la definición del ángulo  $\phi$  entre el vector opuesto al dipolo de agua y el vector normal al oxígeno del grupo carboxilato de una unidad de acrilato. Fuente: elaboración propia

### 3.4 Conclusiones

La adsorción de cationes monovalentes alcalinos y divalentes alcalinotérreos sobre una cadena flexible de HPAM en solución acuosa ha sido estudiada mediante simulaciones de dinámica molecular. La adsorción de cationes monovalentes sigue la serie  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  pero la adsorción de cationes divalentes sigue la serie  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ . La adsorción de cationes ocurre de preferencia en estado no hidratado sobre los oxígenos aniónicos de las unidades de acrilato. De todos los cationes considerados,  $\text{Mg}^{2+}$  es el único que se adsorbe permanentemente hidratado. Esto revela que cationes, aún algunos con una baja tasa de renovación de su capa de hidratación, debido a la fuerte interacción con los aniones acrilato son capaces de desplazar sus capas de hidratación (en el punto de contacto) para ser adsorbidos directamente. Resultados de simulación se usaron también para inferir la conformación molecular de la cadena de HPAM en solución acuosa en presencia de cationes. La repulsión electrostática entre acrilatos aniónicos provoca que el polímero adopte conformaciones terciarias extendidas, diversas y complejas, sin embargo en presencia de cationes esta repulsión es apantallada provocando un plegado del polímero en estructuras más compactas. La estructura que adopta el polímero de HPAM depende algo del catión involucrado y mucho del reticulado intramolecular. La presencia de cationes como  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sr}^{2+}$  no solo conduce a una mayor adsorción de estos cationes sino también a la formación de puentes mediados por cationes no hidratados entre los oxígenos de dos unidades de acrilato. En presencia de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  los sitios aniónicos de la HPAM son ocupados por puente mediados por cationes hidratados,

puentes de agua y puentes hidrogeno. La interacción más corta de todas es el puente de agua, Los puentes de hidrogeno son los más frecuentes pero solo más duraderos que los puentes de agua. Los puentes de cationes no hidratados que son mucho menos frecuentes que los puentes hidrógeno son órdenes de magnitud más durables, en particular los puentes mediados por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ . La duración de los puentes de cationes monovalentes hidratados es bastante similar al tiempo de vida de los puentes hidrógeno. El radio de giro de la HPAM de 72 monómeros de longitud en agua es 1.8 nm, y como es esperable es mayor que en presencia de sales. El coeficiente de difusión de la cadena de HPAM es mayor en agua pura que en soluciones salinas. Los cationes influyen la estructura del agua y la orientación de los dipolos de agua disminuyendo la movilidad del agua, iones y en particular el desplazamiento de las cadenas de HPAM. Cationes divalentes son maker fuertes y son los que más limitan la difusión de cadenas de HPAM. Los resultados presentados aquí son nuevos y se espera que ayuden a entender mejor los procesos de floculación de partículas usando polielectrolitos en agua de mar.



## Capítulo 4

# Simulaciones de dinámica molecular de interfases cuarzo(101)-agua y corindón(001)-agua: Efecto de carga superficial y iones sobre la adsorción de cationes, orientación del agua, e inversión de carga superficial

Superficies de cuarzo y corindón en agua son capaces de adsorber y liberar protones, comportamiento atribuido al carácter anfótero de sus grupos superficiales silanol y aluminol respectivamente. Aquí se usan cálculos *ab initio* para obtener distintas densidades superficiales de carga en cuarzo (101) y corindón (001) cristalino, y la correspondiente deslocalización de la carga luego de la ionización de los grupos silanol y aluminol respectivamente. Luego, se usan simulaciones clásicas de dinámica molecular para estudiar la interacción del agua con las superficies cargadas de cuarzo y corindón en presencia de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos monovalentes y alcalinotérreos divalentes. Los resultados incluyen perfiles de densidad de adsorción de cationes, y el efecto de cationes sobre los perfiles de orientación de moléculas de agua cerca de las superficies sólidas y la distancia a la cual tales superficies se hacen neutras o invierten sus cargas. En todos los casos en que hay datos experimentales o de simulación, los resultados aquí comparan muy bien. La densidad de adsorción de cationes en cuarzo aumenta con el tamaño de los cationes, tanto monovalente y divalente. La densidad de adsorción de cationes monovalentes en corindón sigue una tendencia opuesta a la del cuarzo, el número de cationes adsorbidos decrece con el tamaño de los cationes y este efecto es pronunciado a medida que la carga superficial aumenta. La adsorción en corindón es más extensa comparada con cuarzo para todas las cargas superficiales y cationes. Las secuencias de la adsorción de cationes en sílice y alúmina provee respaldo molecular a la idea que materiales con alto punto isoeléctrico adsorben preferentemente iones fuertemente hidratados y materiales de bajo punto isoeléctrico adsorben preferentemente iones débilmente hidratados. Los resultados de este trabajo se espera que contribuyan a mejorar el conocimiento actual sobre la interacción de óxidos minerales con macromoléculas, tales como polielectrolitos en procesos de separación sólido-líquido y biomoléculas en procesos inflamatorios de pulmones.

## 4.1 Introducción

Silicatos y alúminas son los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Cuarzo, el segundo más abundante, es un silicato derivado de sílice pura y corindón es la forma más común de alúmina pura. La fisicoquímica de la interfaz entre estos óxidos minerales y agua es de gran interés para un número importante de aplicaciones como geológica (Yang 2001, Newton y Manning 2008, Koretsky et al. 1997, Schulz y White 1999), biológica (Tamerler et al. 2007, Sano et al. 2005) y tecnológica (Papakonstantinou et al. 1999, Pinto et al. 2009). Ambos minerales en agua son capaces de adsorber y liberar protones, un comportamiento atribuido al comportamiento anfótero de sus grupos superficiales silanol y aluminol. Así, grupos silanol pueden existir en estados desprotonado ( $\text{Si} - \text{O}^-$ ), no protonado ( $\text{Si} - \text{OH}$ ) y protonado ( $\text{Si} - \text{OH}_2^+$ ). Por otro lado los aluminoles pueden existir en estados desprotonado ( $\text{Al} - \text{O}^-$ ), no protonado ( $\text{Al} - \text{OH}$ ) y protonado ( $\text{Al} - \text{OH}_2^+$ ). Los grupos silanoles se protonan parcialmente a pH bajo el correspondiente al punto de carga cero (pzc) y se desprotonan a pH sobre dicho punto. A medida que el pH aumenta, el número de grupos silanoles y aluminoles desprotonados y la carga superficial negativa aumentan. A medida que el pH disminuye, el número de grupos silanoles y aluminoles protonados y la carga superficial positiva aumentan. El punto de carga cero ocurre a pH  $\sim 2$  para sílice (Iler 1979, Franks 2002) y pH  $\sim 5$  a 6 para alumina (Stack et al, 2001, Gulicovski et al, 2008). La fisicoquímica de las interfaces de cuarzo-agua y corindón-agua se torna más compleja aún en presencia de electrolitos, actualmente asunto de interés central en el procesamiento de minerales debido a que la escasez de agua fresca ha presionado a la industria minera a usar agua de mar sin desalar o parcialmente desalada (Castro 2012, Castro et al. 2012, Jeldres et al. 2014, Goñi et al. 2015). La mayoría de los estudios revelan que la adsorción de cationes monovalentes en sílice sigue la serie inversa de Hofmeister, que ordena los iones desde el menos hidratado (denominados iones braker) al más hidratado (denominados iones maker), con  $\text{Cs}^+$  adsorbiéndose en mayores cantidades que  $\text{Li}^+$  (Tadros y Lyklema 1968, Sonnefeld et al. 1995, Franks 2002). Las investigaciones han revelado que como se espera la magnitud del potencial zeta negativo, en electrolitos monovalentes concentrados a pH sobre el punto isoelectrico (iep) aumenta como la serie de Hofmeister (Depasse y Watillon 1970, Kosmulski y Matijevic 1992, Kosmulski 1998, Franks 2002). Por otra parte, la adsorción específica de contraiones en la superficie de sílice cambia o modifica el iep a valores mayores con consecuencias inesperadas. Por ejemplo, a concentraciones de sal tan altas como 1 M y debajo del iep modificado, el punto de fluencia y la viscosidad de suspensiones de sílice siguen la serie de Hofmeister, sin embargo sobre el iep modificado el esfuerzo de cedencia y la viscosidad siguen la serie inversa (Dumont et al. 1990, Colic et al. 1998, Franks 2002). Contrariamente, materiales con alto iep como la alúmina muestran que tanto la adsorción de iones (Tschapek et al. 1976, Sprycha 1989) como la magnitud del potencial

zeta negativo (Johnson et al. 1999, Franks et al. 1999) siguen la serie inversa de Hofmeister. Para explicar estos comportamientos (y otros), se han propuesto modelos de hidratación supramolecular para los iones y superficies que han demostrado ser respaldados por resultados experimentales (Colic et al. 1998, Parsons y Ninham 2010), incluyendo la inversión de carga a alta concentración de electrolitos (Parsons y Ninham 2010). Sin embargo, se necesita un enfoque molecular para obtener una descripción detallada de las interfaces entre óxidos cargados y agua en presencia de electrolitos a alta concentración, y en particular una descripción detallada de la estructura y orientación del agua en la vecindad de las superficies de los óxidos. Simulaciones de dinámica molecular (MD) son particularmente apropiadas para estos propósitos. Numerosas simulaciones MD de la interfaz cuarzo-agua han sido efectuadas en un rango de pH. Argyris et al. (2009) ha empleado simulaciones MD para estudiar las propiedades dinámicas del agua en la interfaz sílice-agua en ausencia de electrolitos. Notman y Walsh (2009) han reportado simulaciones MD de superficies de cuarzo totalmente hidroxiladas en agua explícita en presencia de cadenas de aminoácidos pero no de electrolitos. Ellos han encontrado que se forman al menos dos capas de agua estructurada en la superficie de cuarzo impulsadas por la formación de una fuerte red de puentes hidrógenos. Skelton et al. (2011) usaron simulaciones clásicas de MD para cuarzo que interactúa con agua de acuerdo a diferentes campos de fuerza clásicos y compararon con dinámica molecular *ab initio* (AIMD). Los autores concluyeron que ClayFF, el campo de fuerza original para materiales arcillosos neutros desarrollado por Cygan et al. (2004), trata al puente hidrógeno de manera más correcta. Butenuth et al. (2012) desarrollaron y validaron otro campo de fuerza para modelar las interacciones que no son enlaces entre superficies de sílice amorfa cargada y agua, su campo de fuerza proporcionó una correcta descripción de la interface acuosa tanto para superficies neutras como cargadas negativamente, pero no consideraron electrolitos. Emami et al. (2014) introdujeron un campo de fuerza para sílice que resolvió numerosas limitaciones de campos de fuerza de sílice propuestos en las últimas décadas y redujeron las incertidumbres en el cálculo de propiedades interfaciales al menos en un orden de magnitud. El campo de fuerza de Emami et al. (2014) hizo posible predicciones computacionales precisas de propiedades de la interfaz acuosa para todo tipo de sílices. Dewan et al. (2014) realizaron simulaciones MD de la fase acuosa para un modelo de sílice amorfa cargada negativa y encontraron que la orientación del agua y distribución de los iones depende fuertemente de la identidad de los cationes, el estudio se hizo solo para  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Kroutil et al. (2015) modificó el campo de fuerza ClayFF para describir la carga negativa de superficies de cuarzo (101) sobre el punto de carga cero. Luego, los mismos autores usaron simulaciones MD para evaluar la influencia de distintas densidades de carga sobre el agua interfacial y la adsorción de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Sr}^{2+}$ . DelloStritto et al. (2016) usaron simulaciones AIMD para estudiar el efecto de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,

Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> en la estructura y dinámica de la interfaz cuarzo(101)-agua. Simulaciones MD de la interfaz agua-alúmina también han sido realizadas aunque en un número considerablemente menor que para la interfaz agua-sílice. Adiga et al. (2007) usaron MD clásica para determinar el efecto de la hidroxilación de la superficie de alúmina amorfa (ver Blonski y Garofalini, 1993). Argyris (2011) realizaron simulaciones MD para investigar las propiedades interfaciales en la superficie de alúmina, ellos utilizaron el campo de fuerza ClayFF para simular el sustrato sólido. Recientemente, Yeh et al. (2015) realizaron simulaciones para estudiar la adsorción de catecol en superficies de alúmina tanto en condiciones anhidras como acuosas, estos autores también utilizaron ClayFF. Ninguno de estos estudios consideró superficies de alúmina cargada ni el efecto de electrolitos en soluciones acuosas. Simulaciones MD de la interfaz agua-sólidos, donde el sólido no es cuarzo ni corindón también han clarificado la estructura y orientación del agua cerca de las superficies del sólidos (Leeuw y Parker 1998, Marry et al. 2008, Adhikari et al. 2016). Los campos de fuerza para sílice-agua y alúmina-agua más recientes incorporan grupos silanol y aluminol desprotonados y son fácilmente transferibles para los diversos paquetes de simulación MD disponibles. En este trabajo se utilizan cálculos *ab initio* para obtener las densidades de carga en superficies de cuarzo (101) y corindón (001) cristalino y la correspondiente deslocalización de la carga luego de variar la ionización de los grupos silanol y aluminol de la superficie, respectivamente. Luego se utilizan simulaciones MD para estudiar la interacción de agua con las superficies cargadas de cuarzo y corindón en presencia de soluciones acuosas de cloruros de la serie completa metales alcalinos monovalentes y metales alcalinotérreos divalentes. Se utiliza el campo de fuerza ClayFF modificado para incorporar desprotonación de los grupos superficiales silanol y aluminol. Los resultados incluyen perfiles de densidad, adsorción total de cationes, capas adsorbidas secuencialmente y patrones de adsorción, efecto de cationes en la orientación de moléculas de agua cercanas a las superficies, y la distancia a la cual la carga neta de la superficie es cero o se produce inversión de su carga. Los resultados de este trabajo se espera que contribuya nuevo conocimiento en la interacción de óxidos minerales con macromoléculas en agua salada, por ejemplo, polielectrolitos en separación sólido líquido y biomoléculas en procesos inflamatorios de pulmón.

## 4.2 Metodología

La información de la estructura cristalina del cuarzo (Sílice, SiO<sub>2</sub>) y corindón (Alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue obtenida de la base de datos Mindat (2017). En el caso de cristales de cuarzo, la aplicación de un esfuerzo externo revela una gran cantidad de planos de clivaje, sin embargo estudios experimentales han mostrado que la forma cristalina con la mayor ocurrencia corresponde al plano (101) y (011). Por otra parte, cálculos con la teoría funcional de densidad periódica muestran que la superficie

(101) posee la menor energía tanto relajada como no relajada lo que correlaciona muy bien con la mayor probabilidad de ocurrencia de este clivaje observada experimentalmente. Corindón por su parte es una de las formas más comunes de la alúmina y su superficie más importante es el plano basal (001). Cuarzo es menos denso que el corindón y por ello su superficie es más abierta y ondulada. Todas estas características han sido suficientes para focalizar este trabajo en la superficie de cuarzo (101) y corindón (001). Estas superficies siendo las más recurrentes en la naturaleza son las más estudiadas mediante simulación molecular (Schlegel et al. 2002, Koutril et al. 2015, Yeh et al. 2015, Argyris et al. 2011). La superficie de cuarzo fue preparada como sigue, se cortó una barra de cuarzo con espesor equivalente a 6 capas de sílice y como resultado se obtuvo una superficie con oxígenos, neutra, y otra deficiente de oxígenos, luego se agregaron los oxígenos faltantes hasta completar la red cristalina del cuarzo, con esto las dos superficies terminaron siendo neutras, finalmente los oxígenos superficiales en una cara de la barra fueron convertidos en grupos silanol (Si-O-H). El mismo procedimiento fue utilizado para preparar las superficies de corindón, solo que en este caso se utilizaron 9 capas de aluminio, nuevamente se obtuvo una superficie con oxígenos neutra y otra deficiente de oxígenos, luego se agregaron los oxígenos faltantes, finalmente los oxígenos en una de las caras de la barra de corindón fueron convertidos a grupos aluminol (Al-O-H). Las capas superficiales de la barra son flexibles y las capas internas rígidas. Para relacionar el pH con el número de grupos superficiales ionizados, alternativamente denominados sitios activos, se usó data experimental de carga en función de pH para sílice y alúmina. Para una densidad de carga dada, primero se calculó el número de grupos ionizados y luego se distribuyeron en la superficie de manera uniforme. Por ejemplo, la Figura 4-1 muestra superficies de cuarzo y corindón para densidades de carga de  $-0.12 \text{ C/m}^2$  (Koutril et al., 2015) y  $-0.20 \text{ C/m}^2$  (Ntalikwa, 2007) respectivamente, correspondientes a pH 11. La superficie de sílice inmersa en agua posee grupos silanol que apuntan fuera del plano hacia el agua líquida ("A" en la Figura 4-1) y grupos silanol en el plano de la superficie ("B" en la Figura 4-1). Silanoles fuera y en el plano, respectivamente SFP y SEP, se alternan en la superficie del cristal. Grupos SFP donan puentes hidrógenos fuertes a diferencia de grupos SEP que aceptan puentes hidrógenos débiles. En este trabajo solo los grupos SFP son considerados para la ionización. En el caso de corindón los grupos aluminol fuera y en el plano, respectivamente AFP y AEP, alternan y solo los primeros son considerados para ionización. La Figura 4-1 muestra el plano completo de la superficie de sílice usada en este trabajo con dimensiones  $L_x \times L_y = 3.9328 \times 5.5028 \text{ nm}^2$  con un espesor de 2.2815 nm y el plano completo de la superficie de corindón con dimensiones  $L_x \times L_y = 4.9704 \times 3.8256 \text{ nm}^2$  y espesor de 2.1579 nm. En este trabajo se usaron tres valores de densidad de carga para sílice ( $-0.03, -0.06, -0.12 \text{ C/m}^2$ ) y dos valores para corindón ( $0.00, -0.20 \text{ C/m}^2$ ), correspondientes a pH 7, 9 y 11 para sílice (estos valores

fueron tomados de Koutril et al. 2015 y son respaldados por Goloub et al. 1996) y 9 y 11 para corindón (Ntalikwa, 2007). En todos los casos estudiados el pH fue más alto que el correspondiente punto de carga cero (pzc).

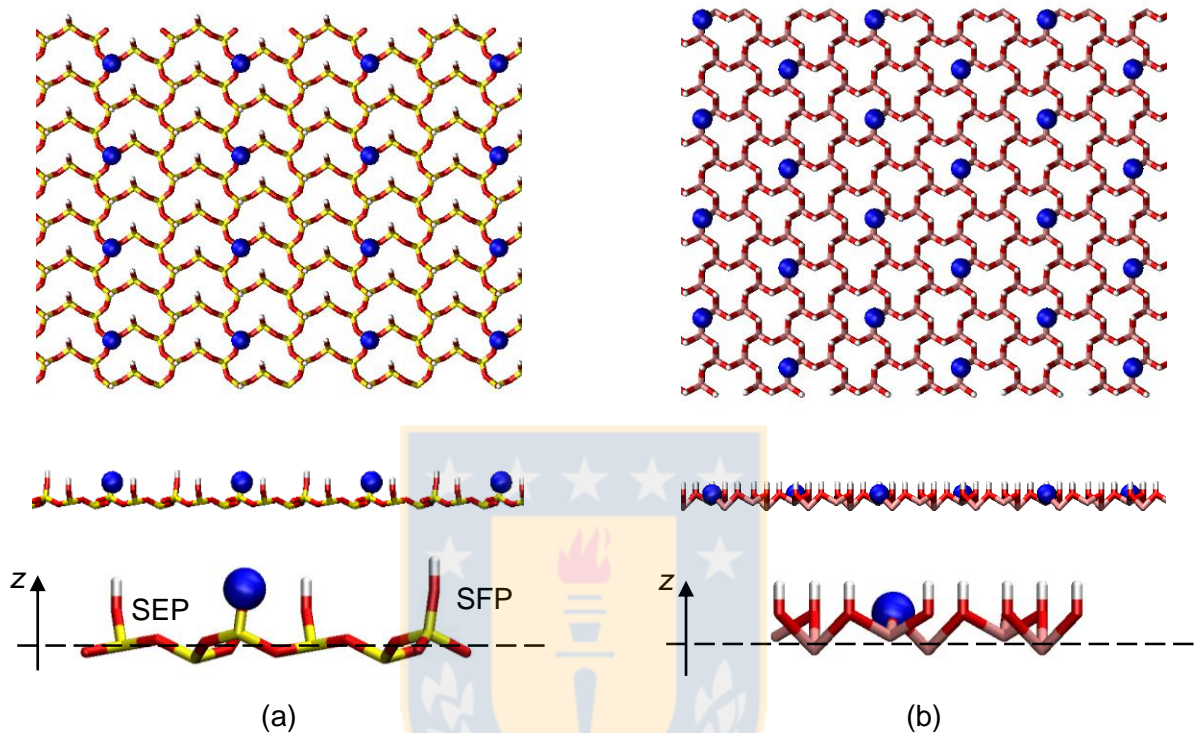


Figura 4-1 Superficies cristalinas (101) cuarzo y (001) corindón, segmentos amarillos (Si), rojo (O) y blanco (H) componen los grupos silanol del cuarzo y segmentos rosados (Al), rojo (O) y blanco (H) componen los grupos aluminol del corindón. (Arriba) Planos cristalinos  $x \times y$  con distribución uniforme de grupos superficiales ionizados (círculos sólidos azules) a pH 11, densidad de carga  $-0.12 \text{ C/m}^2$  para cuarzo (a) y  $-0.20 \text{ C/m}^2$  para corindón (b). (Medio) Vista lateral de cada superficie de cada plano. (Abajo) Líneas segmentadas definen el plano de referencia (plano cero) para las distancias desde el plano para cuarzo y corindón. A es silanol en el plano (SEP), B es silanol fuera del plano (SFP), C es aluminol en el plano (AEP) y D es aluminol fuera del plano (AFP). Fuente: elaboración propia

La sección transversal de las cajas de simulación corresponde a las dimensiones  $L_x \times L_y$  para cada barra y la altura se definió como  $L_z = 10 \text{ nm}$ . Cada barra fue posicionada en la mitad de la correspondiente caja de simulación. Los cationes y aniones fueron agregados de manera aleatoria manteniendo una distancia de separación menor a  $0.8 \text{ nm}$  entre ellos y a  $1 \text{ nm}$  de las superficies, la concentración de sal fue siempre  $0.6 \text{ M}$ , equivalente a la fuerza iónica del agua de mar. Luego se agregó agua desde una simulación independiente en una caja de dimensiones equivalentes a  $300 \text{ K}$ , eliminando las moléculas de agua que solapadas con la barra y los iones. Para relajar el sistema primero se ejecutó un paso de minimización de fuerzas mediante el método de descenso brusco (*steepest descent method*), luego se corrió una simulación  $NVT$  de  $100 \text{ ps}$  con los cationes y aniones inmovilizados para formar las capas de hidratación correspondientes. A continuación se corrió una simulación  $NpT$  de  $1 \text{ ns}$ , nuevamente con los iones inmovilizados, para relajar la presión del sistema



a 1 bar, el baróstato de Berendsen fue utilizado con escalamiento de la presión en la dirección z solamente. Finalmente, se corrió una simulación *NVT* de 40 ns a 300 K como etapa de producción con libre movilidad de todos los componentes del sistema. Se usó el paquete de simulación molecular Gromacs 5.0.2 (Berendsen et al., 1995) con instrucciones SIMD AVX\_256 y aceleración GPU. En todos los casos el paso de integración fue de 2 fs y la información fue guardada cada 1 ps. Se usaron tanto el termostato modificado de Berendsen como el baróstato de Berendsen (Berendsen et al., 1987, Bussi et al., 2007) con tiempos de relajación de 0.1 ps y 2 ps respectivamente. El radio de corte coulombico y vdw fue de 1.2 nm. Para interacciones electrostáticas de largo rango se utilizó el método *particle mesh* Ewald (PME) (Darden et al., 1993). Para modelar las superficies se utilizó el campo de fuerzas CLAYFF para ambas superficies. (Cygan et al., 2004). Para añadir correcciones a la carga superficial debidas a procesos de protonación y desprotonación se utilizó la metodología de Kroutil (2015) para determinar la carga local en los átomos superficiales. Un bloque de 170 átomos fue utilizado para sílice y 80 átomos para alúmina, inicialmente se hizo el cálculo Hartree-Fock que se utilizó como valor inicial para cálculos de DFT con el funcional B3LYP del Programa Gaussian 9. En ambos casos se usaron funciones base 3-21G para los átomos de Si, Al y H, y las funciones base 6-31+G (d,p) para los átomos de O. Las cargas parciales fueron derivadas mediante el método enlace orbital natural (NBO) implementado en Gaussian. Los átomos localizados a tres enlaces de los bordes del bloque se utilizaron para la parametrización de las cargas. Los cálculos se efectuaron para un bloque neutro y un bloque con un silanol o aluminol sin hidrógeno, las diferencias en las cargas debido a este cambio correspondieron a las cargas parciales finales para las superficies. Para los iones, se usaron los parámetros Lennard-Jones 12-6 provenientes del trabajo de Li y Mertz (2014) y Li et al. (2015), que han sido ajustados al modelo de agua SPC/E (Berendsen et al. 1987). La ventaja de utilizar estos potenciales es que todos usan la misma regla de mezclado Lorentz-Berthelot y su derivación para el modelo SPC/E.

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 Densidad de cationes sobre la superficie

Perfiles de densidad axial (dirección z en Figura 4-1) fueron determinados para cationes alcalinos y alcalinotérreos adsorbidos en las superficies de cuarzo (101) y corindón (001) a distintas densidades de carga. Para comparar los diversos perfiles se definieron planos de referencias. Para cuarzo el plano de referencia cero fue definido como el promedio de las posiciones de los átomos de silicio en la capa superficial que incluye a los silicios en los grupos silanol (Si-OH) fuera del plano y en el plano y el silicio superficial (O-Si-O). Para corindón, el plano de referencia también fue definido como el

promedio de las posiciones de los átomos de aluminio en la capa superficial también, solo que en este caso se incluyen los átomos de aluminio en los grupos aluminol (Al-OH) fuera del plano y en el plano. Los perfiles son mostrados en la Figura 4-2, para cuarzo es característica la presencia de dos picos con intensidad apreciable y para el corindón es característica la presencia de tres picos con intensidad apreciable. Como se puede ver los picos para cada catión tienen posiciones bien definidas, en relación al plano de referencia, que prácticamente no cambian con la densidad de carga superficial. Claramente, para una superficie dada, la altura del pico depende fuertemente de la densidad de carga y del catión. La Figura 4-3 resume la posición de los diversos picos relativa a los correspondientes planos de referencia cero para cuarzo (Figura 4-2a y Figura 4-2b) y corindón (Figura 4-2c y Figura 4-2d). Claramente la habilidad del corindón para adsorber cationes es varias veces mayor que la del cuarzo.



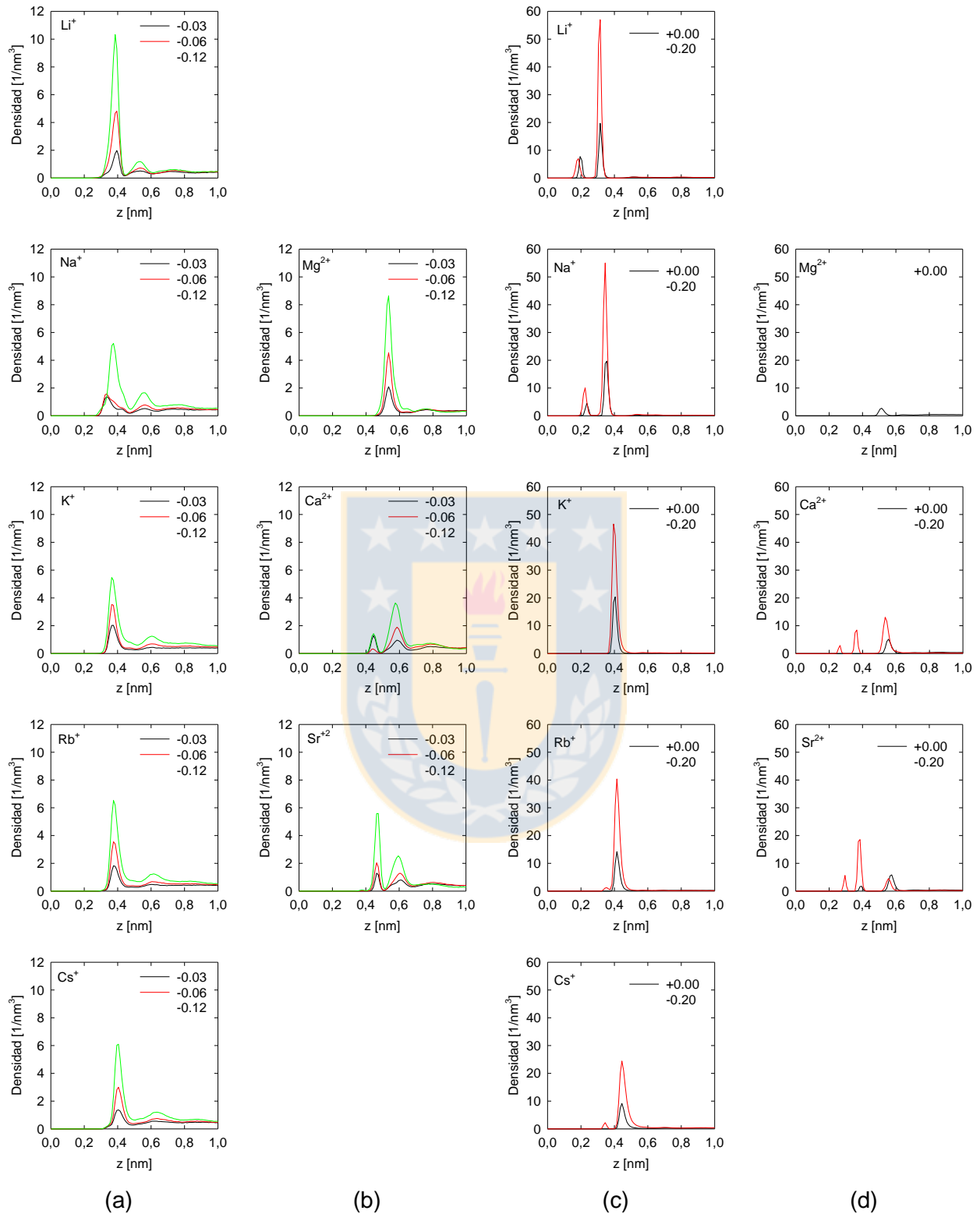


Figura 4-2 Perfil de densidad axial para cationes alcalinos y alcalinotérreos cerca de la superficie (101) de cuarzo (a) y (b), respectivamente, y para la superficie (001) de corindón (c) y (d), respectivamente. Fuente: elaboración propia

En cuarzo, la posición del primer pico de densidad es prácticamente independiente del tipo de catión, los que acomodan sus capas de hidratación a una distancia de 0.4 nm desde el plano cero, con excepción de  $Mg^{2+}$  que se mantiene fuertemente hidratado y por tanto no puede ser localizado muy cerca de la superficie. La posición del segundo pico de densidad varía con el tipo de catión y tanto para monovalentes como divalentes, la posición se aleja de la superficie a medida que el tamaño de catión aumenta. Para cationes monovalentes la diferencia entre los dos primeros picos varía entre 0.14 nm para  $Li^+$  y 0.25 nm para  $Cs^+$  y para cationes divalentes es aproximadamente 0.14 nm. Estas diferencias son similares a las encontradas en adsorción de cationes sobre moléculas de poliácridamida parcialmente hidrolizada (Quezada et al, 2017), esto es, cationes con una alta densidad de carga (como  $Li^+$ ) conforman una segunda capa que parcialmente penetra la primera capa para estar más cerca de la superficie cargada y por tanto el segundo pico de densidad aparece cercano al primero, y cationes grandes con baja densidad de carga (como  $Cs^+$ ) conforman una segunda capa que no penetra la primera capa y por tanto el segundo pico de densidad aparece lejos del primero, se supone que esto mismo ocurre sobre la superficie de cuarzo. En corindón la posición del primer pico de densidad se aleja de la superficie a medida que el tamaño del catión aumenta, tanto para cationes monovalente como divalente. Por ejemplo la primera capa de cationes de Litio está localizada a 0.2 nm del plano de referencia (Figura 4-1), substrayendo el radio iónico del Litio (0.071 nm) conduce a un valor de 0.129 nm que debería aproximarse al tamaño del  $O^-$  en un grupo típico  $Al-O^-$  en la superficie de corindón. Agregando 0.129 nm al radio iónico de  $Na^+$  se recupera la posición del primer pico del catión  $Na^+$  en la Figura 4-2c. Debido al mayor tamaño de los cationes  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$ , su primer pico de densidad está localizado a más de 0.3 nm y por su baja densidad de carga el número de cationes adsorbido es prácticamente imperceptible. Así, la alta densidad de carga del  $Li^+$  y  $Na^+$  maximiza la atracción hacia los sitios cargados del corindón, donde son adsorbidos en una primera capa en estado no hidratado. El segundo pico de densidad de  $Li^+$  y  $Na^+$  está localizado a casi 0.34 nm y es lejos más intenso que el primero. Para estos cationes, la diferencia entre los dos primeros picos de densidad es aproximadamente 0.14 nm, y por tanto la fuerte atracción catión-corindón catión conduce a una segunda capa de cationes que parcialmente penetra la primera para estar más cerca de los grupos aluminoles disociados. Los cationes  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  presentan un segundo pico de densidad cuya posición aumenta con el tamaño del catión llegando a 0.4 nm en el caso de  $Cs^+$ . Así, el segundo pico de  $Li^+$  y  $Na^+$ , y el segundo pico de  $K^+$ ,  $Rb^+$ , y  $Cs^+$ , que decrece en intensidad de  $K^+$  a  $Cs^+$ , conforman una capa de cationes hidratados. Para cationes divalentes la Figura 4-2d muestra que la diferencia entre el segundo y tercer pico de densidad varía entre 0.2 a 0.3 nm, el tamaño de una molécula de agua en solución, sugiriendo que el tercer pico corresponde a una capa de cationes hidratados con poca deformación de sus capas

de agua. El catión  $Mg^{2+}$ , al igual que en cuarzo, solo es adsorbido en estado fuertemente hidratado y lejos de la superficie de corindón. La posición de los cationes adsorbidos coincide con la posición optimizada reportada por Yong et al. (2003).

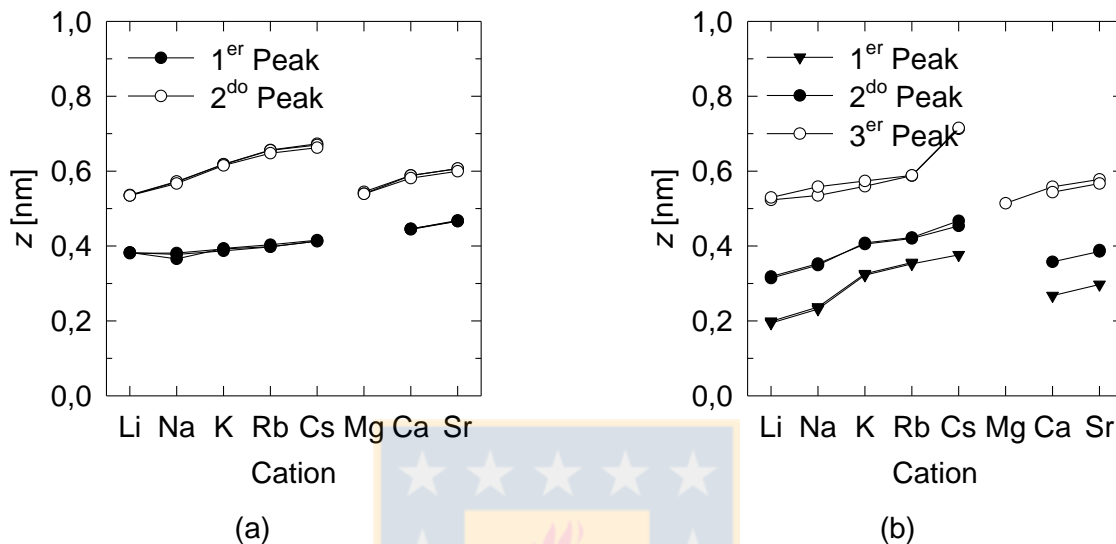


Figura 4-3 Posiciones de picos de densidad para cationes de metales alcalino y alcalinotérreos relativos al plano de referencia cero de la superficie (101) de cuarzo para cargas de  $-0.03, -0.06$  y  $-0.12$   $C/m^2$  (a) y de la superficie (001) de corindón para cargas de  $0.00$  y  $-0.20$   $C/m^2$ . Para cada superficie las posiciones se solapan lo que muestra independencia de la densidad de carga (las cargas no se muestran en la figura). Fuente: elaboración propia

### 4.3.2 Adsorción de cationes

El número total de cationes adsorbidos en cuarzo y corindón se determinó por integración de los perfiles axiales de densidad de cationes en la Figura 4-2. Para cuarzo la integración se realizó desde cero hasta el segundo mínimo, que corresponde a dos capas, y para corindón hasta el tercer mínimo, que corresponde a tres capas. La decisión de integrar hasta estos mínimos se adoptó en base a los perfiles de densidad que no muestran adsorción más allá de estos límites, lo que fue verificado en mapas bidimensionales de adsorción. Los resultados se muestran en la Figura 4-4. En general, la densidad de adsorción de cationes sobre cuarzo (101) muestra un incremento sostenido a medida que aumenta el tamaño del catión o alternativamente a medida que el catión es menos hidratado tanto para cationes monovalente como divalente. A alto pH donde el cuarzo posee una alta carga superficial, el Li rompe la tendencia pero no logra adsorberse más que los cationes más grandes. La densidad de adsorción de cationes divalentes es menor que la de cationes monovalentes debido a su alta densidad de carga eléctrica que los hace más efectivos para apantallar la carga del cuarzo. La densidad de adsorción de cationes monovalentes sobre corindón (001) sigue una tendencia contraria a la del cuarzo, esto es, el número de cationes adsorbidos decrece a medida que el tamaño

del catión aumenta y este efecto es más pronunciado a mayor pH. Sin embargo, la adsorción sobre corindón es más extensa que en cuarzo para todas las cargas superficiales y cationes estudiados. La Figura 4-4 muestra que el  $Mg^{2+}$  no es adsorbido como tal sobre cuarzo o corindón a alto pH, porque esta es la condición que favorece la formación y precipitación de hidróxidos. Las secuencias de adsorción de cationes sobre sílice y alúmina son bien conocidas y han sido satisfactoriamente explicadas mediante el concepto “parecido adsorbe parecido”, esto es, materiales con un alto punto isoeléctrico adsorben preferentemente cationes bien hidratados y materiales con bajo punto isoeléctrico adsorben preferentemente cationes pobremente hidratados (Torrie et al. 1989, Dumont et al. 1990, Franks 2002, Jeldres et al. 2014, Goñi et al. 2015, Quezada et al. 2017a). Sin embargo, los resultados en la Figura 4-4 son importantes porque por primera vez proveen soporte molecular a tal concepto. Los resultados obtenidos comparan bien con datos experimentales y resultados de simulación disponibles para cuarzo y corindón en presencia de algunos de los cationes considerados aquí. Por ejemplo, para  $Rb^{+}$  sobre cuarzo, para una densidad de carga de  $-0.11 \text{ C/m}^2$ , el valor experimental de adsorción en las dos primeras capas es  $0.23 \pm 0.03 \text{ Rb}^+/A_{UC}$  donde  $A_{UC} = 0.338 \text{ nm}^2$  es área de la celda unitaria en la superficie (101) de cuarzo (Bellucci et al. 2015), mientras el valor obtenido mediante simulación usando dinámica molecular para las dos primeras capas es  $0.20 \text{ Rb}^+/A_{UC}$  (Kroutil et al. 2015), bastante cerca del valor experimental. Interpolando los datos de este trabajo para  $Rb^{+}$  y una carga superficial de  $-0.11 \text{ C/m}^2$  se obtiene un valor de adsorción para las dos primeras capas de aproximadamente  $0.63 \text{ Rb}^+/\text{nm}^2$  o  $0.21 \text{ Rb}^+/A_{UC}$  o  $1.05 \mu\text{mol/m}^2$  valor que está en excelente acuerdo con los datos de Bellucci et al. (2015) y Koutril et al. (2015). Los resultados aquí para la adsorción de  $Na^{+}$ ,  $Rb^{+}$  y  $Sr^{2+}$  sobre cuarzo a distintas densidades de carga superficial están en excelente acuerdo con los resultados de simulación de Kroutil et al. (2015); ambos resultados para las dos primeras capas de cationes adsorbidos, como se muestra en la Figura 4-4. Este acuerdo sugiere que los resultados obtenidos aquí para cationes que aún no habían sido testeados, experimentalmente o computacionalmente, son correctos y pueden servir de base de comparación en estudios futuros.

Tabla 4-1 Cantidad de cationes adsorbidos en  $\mu\text{mol/m}^2$  de simulaciones en este trabajo y de Kroutil et al. (2015). Fuente: elaboración propia

	Densidad de carga superficial, $\text{C/m}^2$					
	-0.03		-0.06		-0.12	
	Este trabajo	Kroutil et al.	Este trabajo	Kroutil et al.	Este trabajo	Kroutil et al.
$Na^{+}$	0.313	0.305	0.484	0.470	1.004	1.060
$Rb^{+}$	0.393	0.335	0.655	0.535	1.122	1.040
$Sr^{2+}$	0.220	0.156	0.324	0.310	0.712	0.610

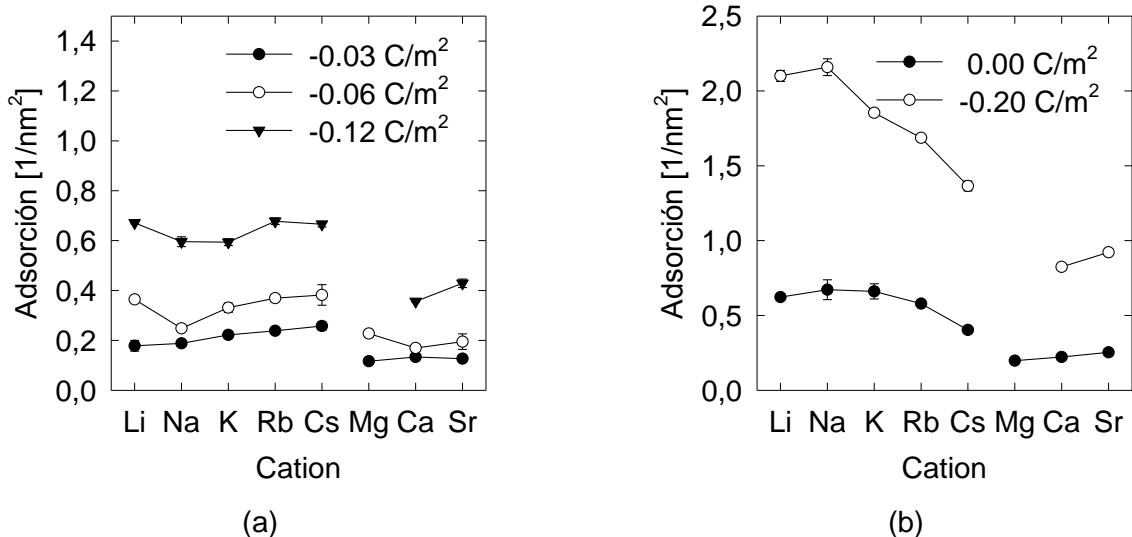


Figura 4-4 Densidad de adsorción de cationes en superficies (101) de cuarzo para densidades de carga  $-0.03$ ,  $-0.06$ ,  $-0.12$   $C/m^2$  (a) y superficies (001) de corindón para densidades de carga  $0.00$ ,  $-0.20$   $C/m^2$  (b). La integración de perfiles de densidad axial de cationes monovalentes y divalentes se efectuó para los dos primeros picos para cuarzo y los tres primeros picos para corindón. Fuente: elaboración propia

### 4.3.3 Mapas de adsorción

Capas secuenciales de cationes adsorbidos monovalentes y divalentes sobre cuarzo y corindón fueron calculadas para todas las cargas superficiales considerados es este estudio. Para cada superficie las capas son distintas en densidad de adsorción pero no en los sitios de adsorción preferidos por los cationes. Por eso solo se muestran resultados para cuarzo con densidad de carga  $-0.06$   $C/m^2$  y corindón con  $-0.20$   $C/m^2$  y limitados a los picos de densidad más intensos. La Figura 4-5 y Figura 4-6 muestran capas de adsorción de cationes monovalentes y divalentes respectivamente en una superficie de  $2 \times 2$   $nm^2$  sobre la superficie (101) de cuarzo para las primeras dos capas de cationes. En la primera capa, el patrón de adsorción es muy claro,  $Li^+$  prefiere adsorberse sobre los SFP desprotonados y secundariamente sobre los SEP protonados. Los patrones cambian en la segunda capa,  $Li^+$  es adsorbido en estado hidratado y preferentemente alrededor de los SFP desprotonados, que ya han sido cubiertos por la primera capa de  $Li^+$ ; en esta segunda capa los cationes de  $Li^+$  son acomodados en los espacios vacíos entre los SEP no protonados vecinos, el mapa de adsorción resultante no es compacto. El patrón de adsorción de  $Cs^+$  es opuesto al de  $Li^+$ ,  $Cs^+$  debido a su mayor tamaño es preferentemente adsorbido alrededor de los SFP desprotonados y en los valles ofrecidos por los SEP no protonados, pero en la segunda capa la adsorción es completa y uniforme.  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Rb^+$  siguen comportamientos intermedios entre  $Li^+$  y  $Cs^+$ . En el caso de cationes divalentes (Figura 4-6) los resultados muestran que  $Mg^{2+}$  no es adsorbido en una primera capa debido a sus carcasas de agua, sino que en una segunda capa alrededor de

los SFP desprotonados y en los intersticios entre SEP no protonados. A diferencia de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  acomodan sus carcazas de agua para poder ser adsorbidos en una primera capa directamente sobre los SFP desprotonados y en una segunda capa alrededor de estos silanoles y en los intersticios entre SEP no protonados vecinos. Las capas de adsorción resultantes para cationes divalentes son bastante incompletas aunque el apantallamiento de carga en todos los casos es muy eficiente.

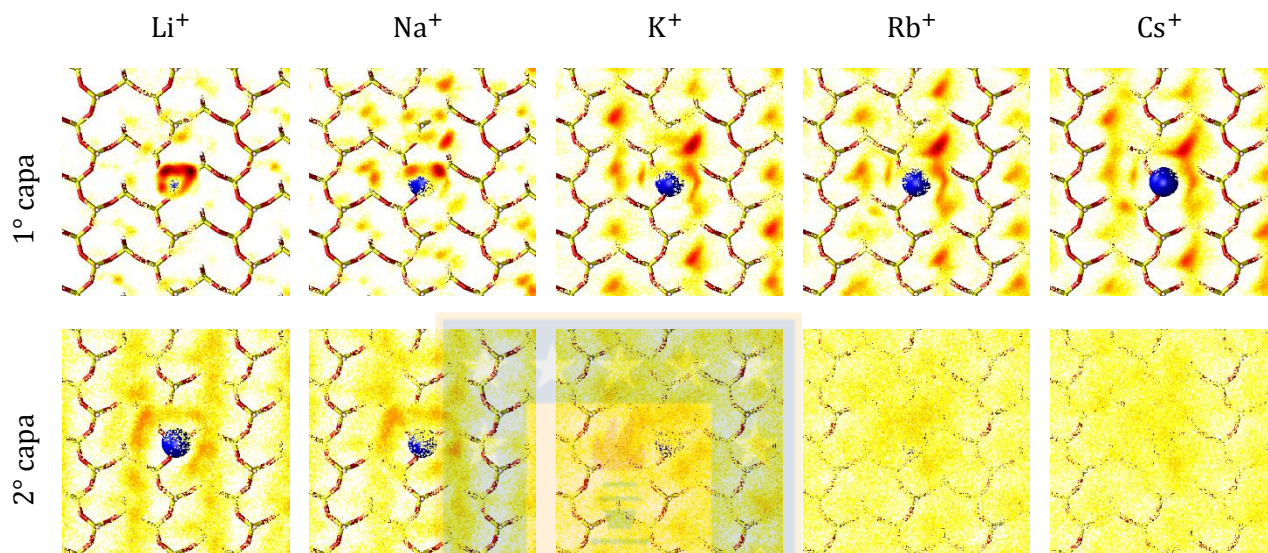


Figura 4-5 Mapas de adsorción  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de cationes monovalentes alcalinos sobre superficies (101) de cuarzo para las primeras dos capas de cationes, la carga superficial es  $-0.06 \text{ C/m}^2$ . Grupos silanol desprotonados y fuera de plano son representados por una esfera roja en el centro del mapa. El grupo silanol se muestra en la 2da capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia

En el caso de cationes divalentes (Figura 4-6) el resultado muestra que  $Mg^{2+}$  no es adsorbido en la primera capa debido a su carcaza de agua, sino que se adsorbe en una segunda capa sobre los SFP desprotonados y entre los intersticios de los SEP protonados. A diferencia de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  acomodan sus capas de aguas para poder ser adsorbido en la primera capa directamente sobre los SFP desprotonados y en una segunda capa alrededor de este silanol y los intersticios de los SEP protonados. Las capas de adsorción resultantes para cationes divalentes son parcialmente completas sin embargo su apantallamiento en todos los casos es bastante eficiente.



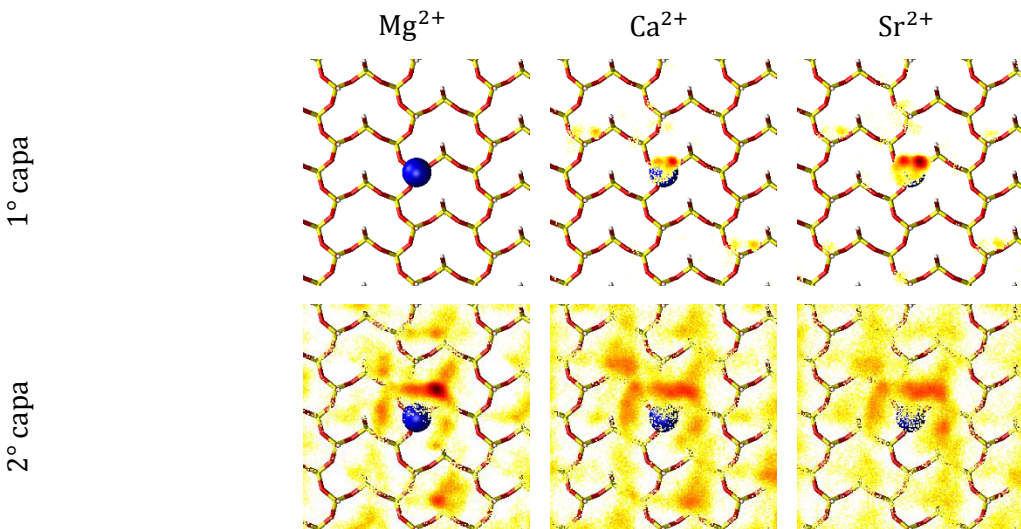


Figura 4-6 Mapas de adsorción  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de cationes divalentes alcalinotérreos sobre superficies (101) de cuarzo para las primeras dos capas de cationes, la carga superficial es  $-0.06 \text{ C/m}^2$ . Grupos silanol desprotonados y fuera de plano son representados por una esfera roja en el centro del mapa. El grupo silanol se muestra en la 2da capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia

La Figura 4-7 y Figura 4-8 muestran capas de adsorción  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de cationes monovalentes y divalentes respectivamente sobre superficies (001) de corindón para las primeras tres capas de cationes. En la primera capa  $\text{Li}^+$  se adsorbe preferentemente alrededor de aluminos desprotonados ocupando los intersticios en el arreglo hexagonal ligeramente distorsionado formado por oxígenos que rodean. El patrón cambia en la segunda capa,  $\text{Li}^+$  es adsorbido en su estado hidratado preferentemente sobre los aluminos desprotonados. En la tercera capa  $\text{Li}^+$  repite el patrón de adsorción de la primera capa. El mapa de adsorción resultante es discontinuo, con muchos espacios libres de cationes, aunque el apantallamiento de cargas en estos casos es muy efectivo. El patrón de adsorción de  $\text{Cs}^+$  es similar al de  $\text{Li}^+$  aunque menos abundante debido al mayor tamaño y menor densidad de carga del  $\text{Cs}^+$ . En la segunda capa  $\text{Cs}^+$  es adsorbido alrededor de los aluminos desprotonados formando un patrón de estrellas de seis puntas, claramente el catión  $\text{Cs}^+$  evita adsorberse justo sobre los aluminos desprotonados. Finalmente, en la tercera capa la adsorción de  $\text{Cs}^+$  es escasa con cationes siendo adsorbidos en los intersticios dejados en las capas anteriores formando un recubrimiento de cationes delgado y discontinuo sobre la superficie del corindón. Como se puede ver en la Figura 4-7,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Rb}^+$  siguen comportamientos intermedios entre  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . La Figura 4-8 muestra que  $\text{Mg}^{2+}$  no se adsorbe en absoluto, debido al alto pH del sistema se sabe que Mg no está disponible como ion  $\text{Mg}^{2+}$  sino como hidróxido. A diferencia de  $\text{Mg}^{2+}$ , los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  acomodan sus capas de hidratación para ser adsorbidos alrededor de un AEP desprotonado y luego casi encima en la segunda y tercera capa. Las capas de adsorción resultantes para cationes divalentes son bastante incompletas aunque el apantallamiento de carga superficial en todos los casos es muy eficiente.

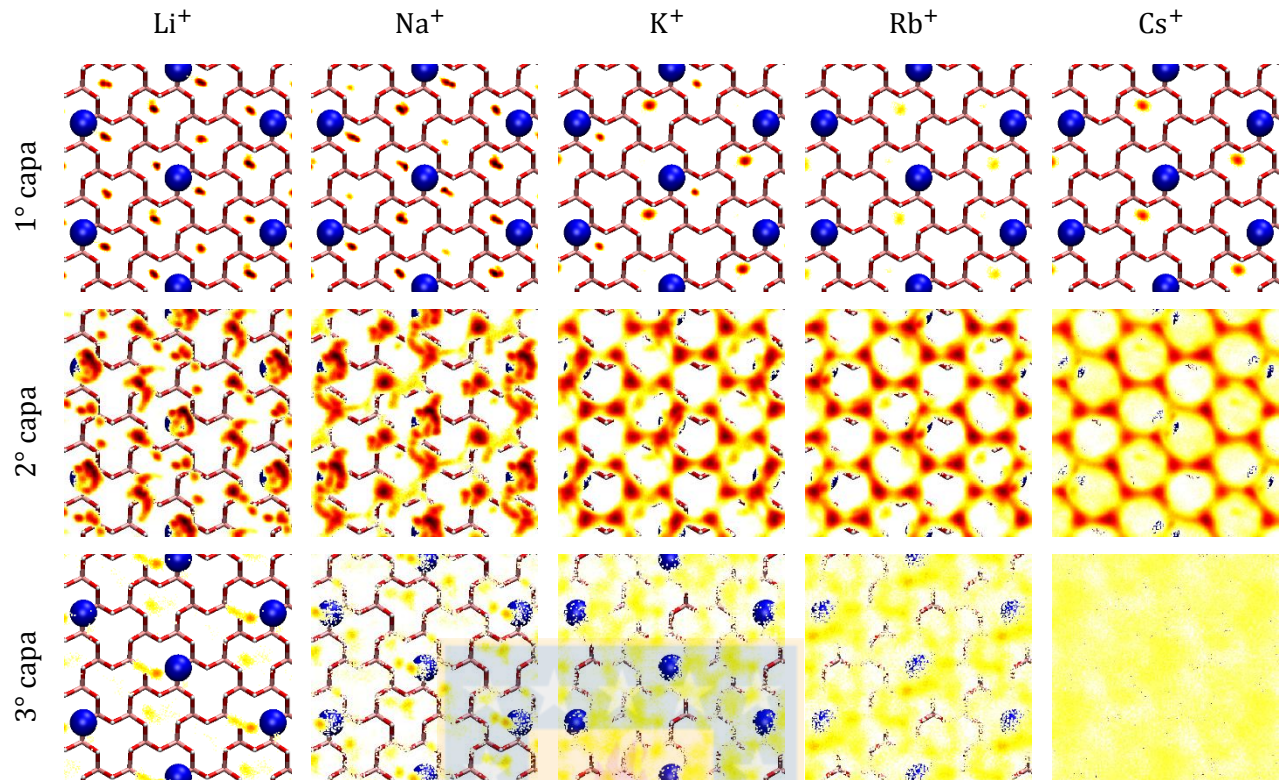


Figura 4-7 Mapas de adsorción  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de cationes monovalentes alcalinos sobre superficies (001) de corindón para las primeras tres capas de cationes, la carga superficial es  $-0.20 \text{ C/m}^2$ . Grupos aluminol desprotonados y fuera del plano son representados por esferas rojas. Los grupos aluminol se muestran en la 2da y 3ra capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia

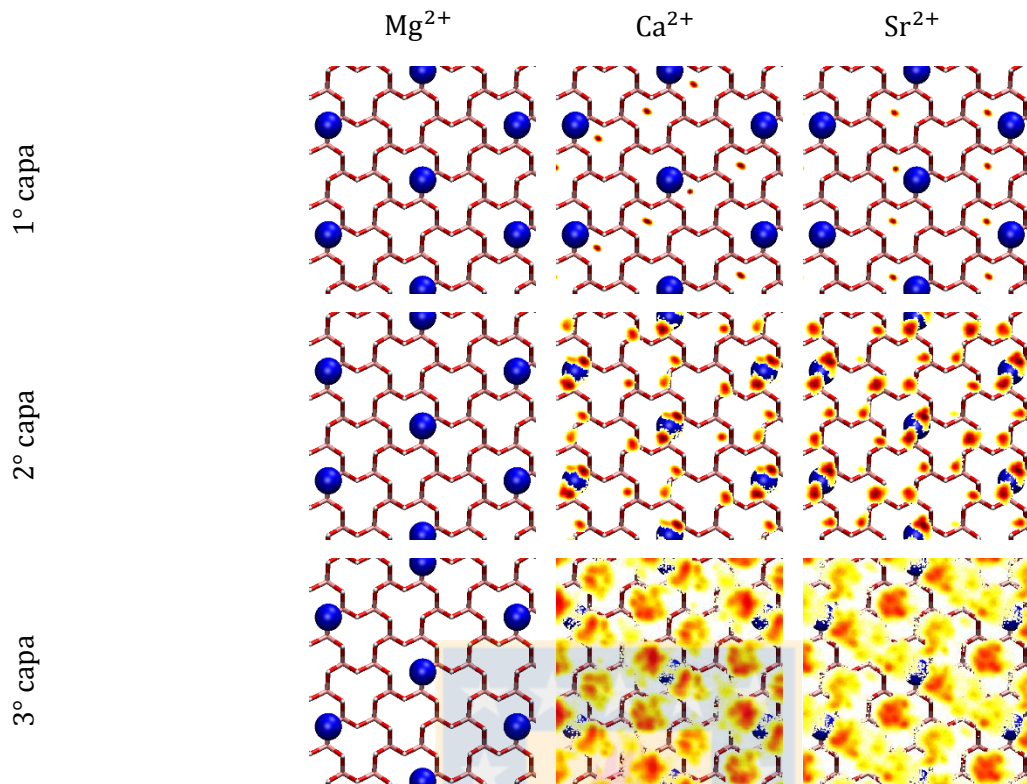


Figura 4-8 Mapas de adsorción  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de cationes divalentes alcalinotérreos sobre superficies (001) de corindón para las primeras tres capas de cationes, la carga superficial es  $-0.20 \text{ C/m}^2$ . Grupos aluminol desprotonados y fuera del plano son representados por esferas rojas. Los grupos aluminol se muestran en la 2da y 3ra capa solo como referencia. Cationes adsorbidos en escala logarítmica de color. Fuente: elaboración propia

#### 4.3.4 Orientación del agua

Se evaluó el efecto de los cationes en la orientación de las moléculas de agua cerca de las interfaces cuarzo-agua y corindón-agua. La orientación está dada por el  $\cos(\phi)$ , donde  $\phi$  es el ángulo entre el vector opuesto al dipolo del agua y el vector normal a la interface mineral ya sea cuarzo o corindón. Valores de  $-1$  indican que el dipolo de agua apunta hacia afuera de la superficie del óxido, en otras palabras, los hidrógenos del agua apuntan hacia la superficie, y lo opuesto cuando el valor es  $+1$ . Valores entre  $-1$  y  $+1$  indican orientación parcial de las moléculas de agua. La Figura 4-9 y Figura 4-10 corresponden al promedio de  $\cos(\phi)$  para la superficie completa respectivamente de cuarzo y corindón, para distintas cargas superficiales, en agua fresca y en presencia de soluciones de cationes monovalentes y divalentes. Los resultados en la Figura 4-9 y Figura 4-10 muestran que en ausencia de electrolitos las superficies de cuarzo y corindón imponen un orden orientacional estricto sobre las moléculas de agua localizadas cerca de la interfaz agua-óxido que conduce a dos capas de agua en cuarzo y seis capas, posiblemente siete, en corindón. La orientación de las moléculas de agua en la primera capa, cerca de la superficie, es mayoritariamente con los hidrógenos apuntando fuera de la superficie ( $\cos \phi > 0$ ), en la segunda capa la orientación es mayoritariamente

con los hidrógenos apuntando hacia la superficie ( $\cos \phi < 0$ ) y así sucesivamente. Estas capas de agua definen una zona de agua compacta cuyo espesor en cuarzo es aproximadamente 0.5 nm, bastante menor que en corindón que es alrededor de 1.25 nm. Luego de la zona compacta, la orientación de las moléculas de agua continua mostrando oscilaciones lo que sugiere un arreglo en capas, sin embargo las moléculas de agua aunque algo ajustan su orientación se mantienen con los hidrógenos apuntando hacia afuera de la superficie ( $\cos \phi < 0$ ). Esa capa que definimos como semicompacta tiene un espesor de aproximadamente 0.5 nm. Esta capa no existe en el caso de corindón. Luego sigue una capa difusa con  $\cos \phi < 0$  que decae hasta alcanzar el valor cero en la zona bulto. Puede parecer sorprendente que la primera capa de agua en la zona compacta tanto para cuarzo como corindón los hidrógenos apunten fuera de la superficie, aniónica en ambos casos, sin embargo se debe recordar que en la superficie no solo cuentan con grupos silanol/aluminol desprotonados sino también con una mayoría de grupos silanol/aluminol neutros (no protonados) fuera y en el plano cero que están listos para formar puente hidrógeno con moléculas de agua próximas. Finalmente, estos grupos neutros dominan la interacción con agua cuya orientación es caracterizada por  $\cos \phi > 0$ . Luego se analiza el efecto de los electrolitos en la orientación de agua localizada en la vecindad de la interfaz cuarzo-agua. En la Figura 4-4 es claro que de todos los cationes monovalentes,  $\text{Li}^+$  es el menos adsorbido en cuarzo, y aun cuando su adsorción aumenta con la carga superficial, o pH, nunca excede la cantidad adsorbida de cationes grandes como  $\text{Cs}^+$ . Sin embargo, la alta densidad de carga de  $\text{Li}^+$  es suficiente para atraer y reorientar un largo número de dipolos de agua, en adición a los orientados por los silanoles no protonados, en una primera capa de agua en la superficie de cuarzo, con  $\cos \phi > 0$ , esto es, con hidrógenos del agua apuntando fuera de la superficie y/o los cationes adsorbidos, lo que condiciona el arreglo de un número pequeño pero aún importante de moléculas de agua en una serie de capas que alternan la orientación de las moléculas de agua. La Figura 4-9 muestra que cationes de  $\text{Li}^+$ , comparados con agua pura, imponen una mayor orientación en la zona compacta con seis, posiblemente siete, capas de agua y espesor de alrededor de 0.75 nm de espesor. En presencia de  $\text{Li}^+$  no existe una zona semicompacta ni difusa. En presencia de otros cationes alcalinos la orientación del agua no es tan fuerte como en presencia de  $\text{Li}^+$ , sin embargo es algo mayor que en agua pura. La capacidad de los cationes monovalentes para orientar las moléculas de agua en la vecindad de superficies de cuarzo se observa más claramente a alta carga superficial o a alto pH, tal capacidad sigue la serie  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{agua}$ . Los cationes divalentes son adsorbidos en menor cantidad que los cationes monovalentes debido a su densidad de carga eléctrica más alta, por lo que son más efectivos en apantallar la carga del cuarzo, tal adsorción aumenta levemente con la carga superficial o pH. La adsorción de cationes divalentes en general aumenta con el tamaño del catión, de modo que el

pequeño catión  $Mg^{2+}$  es menos adsorbido que Rb, y aún menos que Cs el gran catión monovalente. Sin embargo, al igual que con  $Li^+$ , la alta densidad de carga del  $Mg^{2+}$  es suficiente para atraer y orientar un gran número de dipolos de agua, en adición a los orientados por los silanoles no protonados, en una primera capa de agua en la superficie de cuarzo con  $\cos \phi > 0$ , es decir, con los hidrógenos apuntando hacia afuera de la superficie y/o los cationes adsorbidos, lo que condiciona un arreglo de un número de moléculas de agua pequeño pero importante en una segunda capa con  $\cos \phi < 0$  y así sucesivamente. La Figura 4-9 muestra que  $Mg^{2+}$ , comparado con agua pura, es capaz de orientar más fuerte un gran número de moléculas de agua cercanas a la superficie de cuarzo conformando una zona compacta de espesor aproximado de 0.75 nm. Los cationes divalentes tienen una capacidad similar de orientar moléculas de agua en la vecindad de la superficie de cuarzo, sin embargo  $Sr^{2+}$  con su baja densidad de carga muestra una capacidad similar a la del  $Mg^{2+}$ , la explicación tiene que ver con la mayor cantidad de cationes Sr adsorbidos, aparentemente la capacidad de la orientación del agua resulta de un balance entre la densidad de carga eléctrica y la densidad de adsorción del catión. Resumiendo, la capacidad de los cationes divalentes para orientar las moléculas de agua en la vecindad de la superficie de cuarzo sigue el orden  $Mg^{2+} \sim Sr^{2+}$  y  $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ .



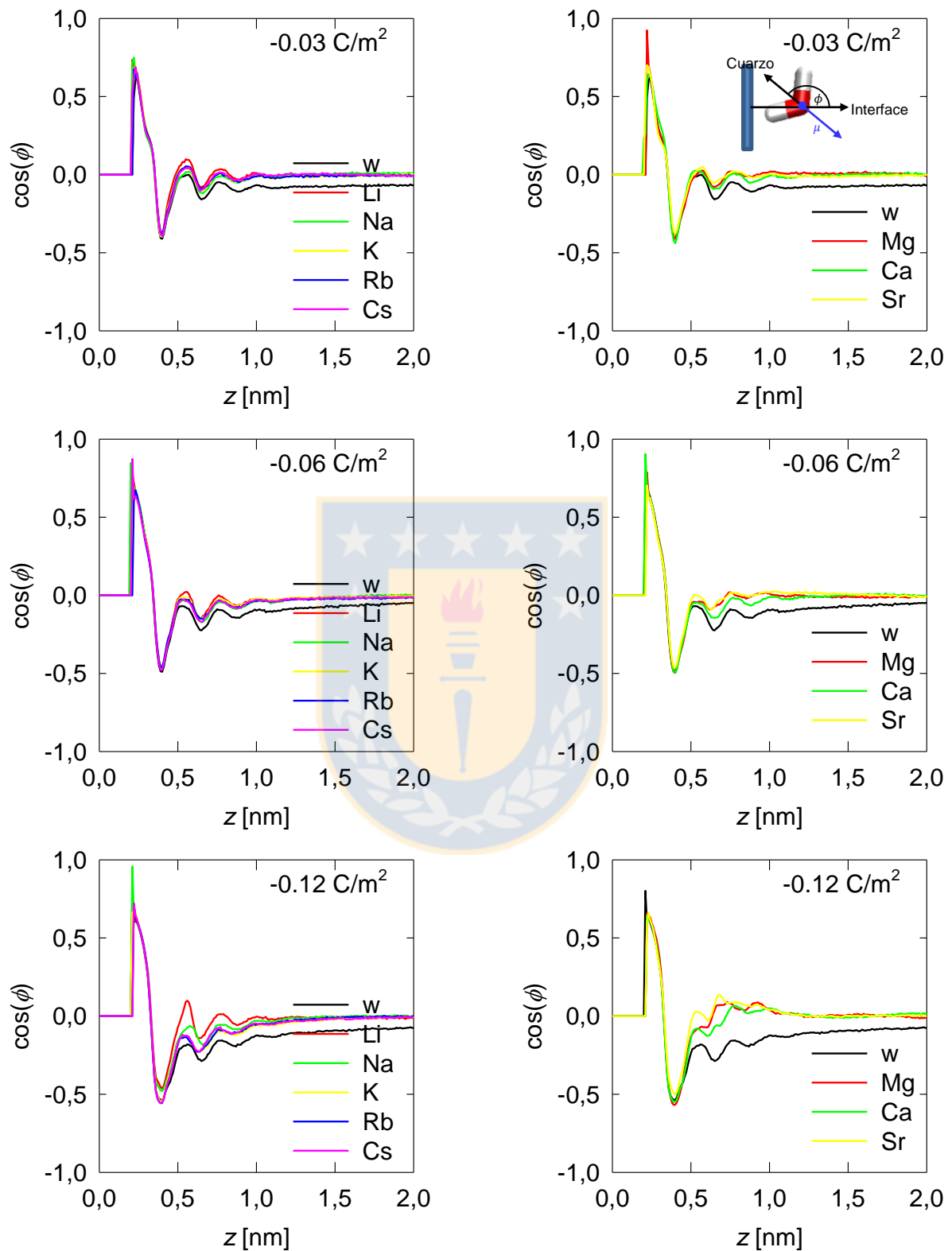


Figura 4-9 Orientación del agua en la superficie (101) de cuarzo en presencia de agua pura y soluciones salinas (0.6 M) para cargas superficiales de  $-0.03$ ,  $-0.06$ ,  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . El inserto en el cuadro superior derecho muestra la definición de  $\phi$ , el ángulo entre el vector opuesto al dipolo del agua y la normal a la superficie de cuarzo. Fuente: elaboración propia

El número de cationes monovalentes adsorbidos sobre la superficie (001) de corindón decrece a medida que el tamaño del catión aumenta, tendencia inversa al cuarzo (Figura 4-4). La densidad de adsorción de cationes divalentes sobre corindón es menor que la de cationes monovalentes y ligeramente aumenta con el aumento del tamaño del catión, la misma tendencia que en cuarzo (Figura 4-4). La Figura 4-10 muestra que esta orientación sigue el orden  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{agua}$ . Los cationes divalentes tienen capacidad similar para orientar moléculas de agua en la vecindad de la superficie de corindón, alrededor de 1.25 nm, tal capacidad sigue el orden  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{agua}$ . El catión  $\text{Mg}^{2+}$  no se muestra en la Figura 4-9 y Figura 4-10 a las cargas superficiales más altas debido a que a estas condiciones el catión existe solo como hidróxido. De acuerdo a estos resultados, es claro que los cationes influyen en el ordenamiento de la estructura del agua y de la orientación de los dipolos de agua respecto a las superficies minerales, que es muy importante para la movilidad de partículas y también para el anclaje efectivo de macro(bio)moléculas.



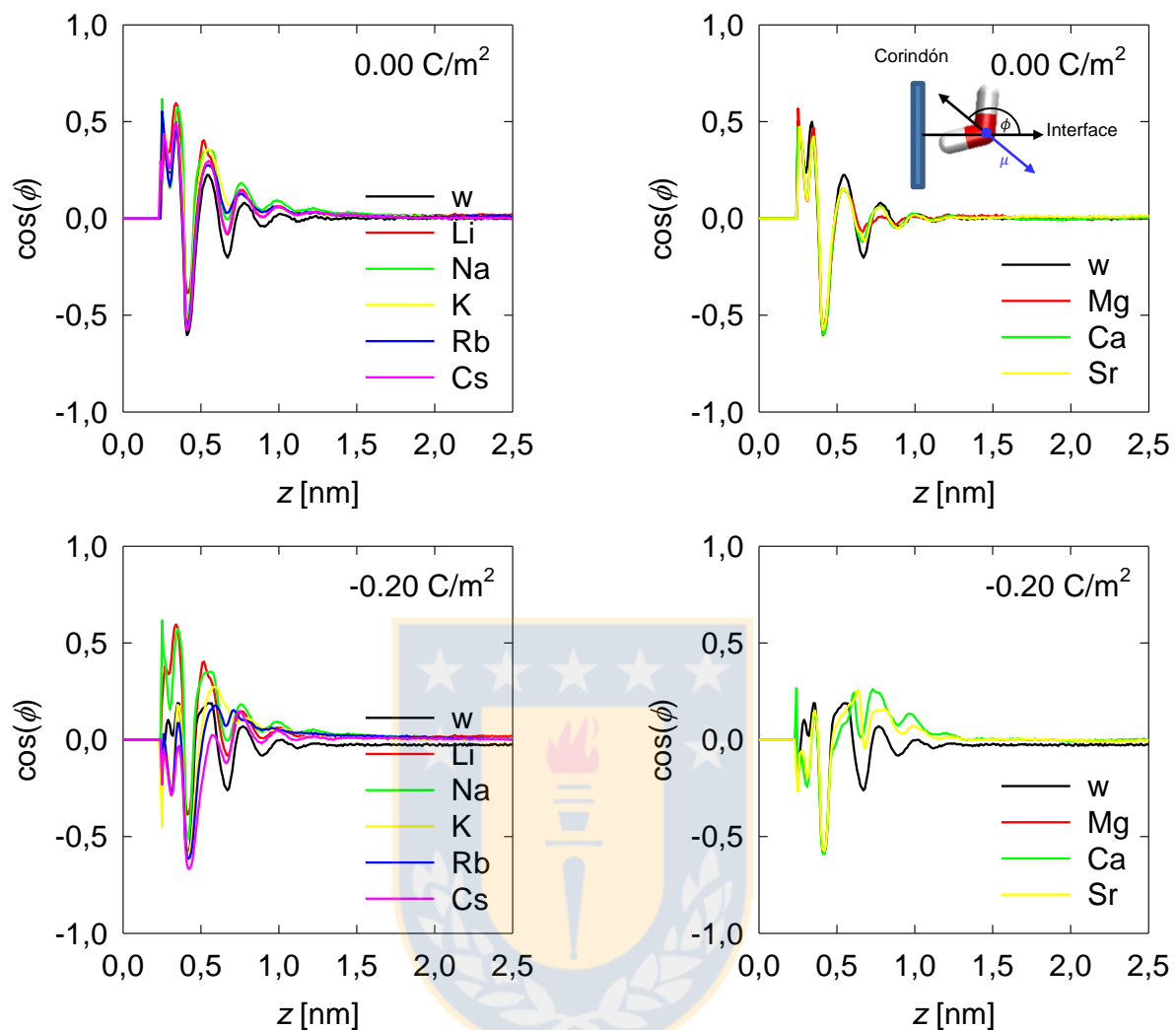


Figura 4-10 Orientación del agua en la superficie (001) de corindón en presencia de agua pura y soluciones salinas (0.6 M) para cargas superficiales de 0.0,  $-0.20$  C/m<sup>2</sup>. El inserto en el cuadro superior derecho muestra la definición de  $\phi$ , el ángulo entre el vector opuesto al dipolo del agua y la normal a la superficie de corindón. Fuente: elaboración propia

Los resultados en este trabajo son consistentes con los presentados por Argyris et al. (2009) para la interface sílice-agua, la orientación neta de la primera capa de agua en sílice parcialmente hidrolizada es la misma. Nuestros resultados también son consistentes con los de Argyris et al. (2011) para la interface corindón-agua. La orientación de las primeras capas de agua en corindón y las capas sucesivas es la misma de acuerdo a ambos modelos, las condiciones de bulto en ambos modelos se llega a una distancia alrededor de 1 nm desde la primera capa de agua.

#### 4.3.5 Neutralización de carga superficial e inversión de carga

Finalmente, para determinar la distancia a la cual la superficie se vuelve neutra o se invierte su carga, la carga neta fue calculada en cada superficie en la dirección normal de la superficie con referencia el plano cero. Los resultados para las superficies de cuarzo (101) están mostradas en la



Figura 4-11 para distintas densidades de carga y soluciones monovalentes y divalentes. En la presencia de cationes monovalentes el resultado muestra que la carga neta se neutraliza aproximadamente a 2 nm del plano cero cuando la densidad de carga superficial es  $-0.06 \text{ C/m}^2$ , un poco más cerca cuando la carga es  $-0.03 \text{ C/m}^2$  y un poco más lejos cuando la carga es  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . La capacidad de neutralizar que posee los cationes monovalentes sigue la tendencia  $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ \gg$  agua. Por el otro lado los cationes divalentes, que se adsorben en cantidades más pequeñas que monovalentes (Figura 4-4), por su alta densidad de carga son bastante efectivos en neutralizar la superficie de cuarzo. En la Figura 4-11 se muestra que una simple capa de contraiones divalentes es suficiente para neutralizar la superficie de cuarzo completamente a baja densidad de carga superficial,  $-0.03 \text{ C/m}^2$ , y para sobrecargar la superficie con la inversión de carga a mayores densidades de carga superficiales ( $-0.06$  y  $-0.12 \text{ C/m}^2$ ). La neutralización e inversión de carga ocurre aproximadamente a 0.5 nm desde el plano cero y a 0.2 de los  $\text{O}^-$  de los grupos silanoles ionizados, sugiriendo que la primera capa de contraiones adsorbida de forma hidratada con al menos su primera capa de hidratación (el radio de hidratación promedio de cationes monovalentes y divalentes es 0.255 nm; el menor radio corresponde a  $\text{Li}^+$  y el mayor es 0.314 que corresponde a  $\text{Sr}^{2+}$ ). La capacidad neutralizante de los cationes divalentes sigue la serie  $\text{Mg}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg$  agua. Es importante notar que cuando las superficies están expuestas al agua, estas también se neutralizan por la presencia de cationes  $\text{Na}^+$  provenientes del ajuste de pH, en general la neutralización de agua en cualquier densidad de carga superficial es lenta y alcanza distancias de al menos 4 nm.

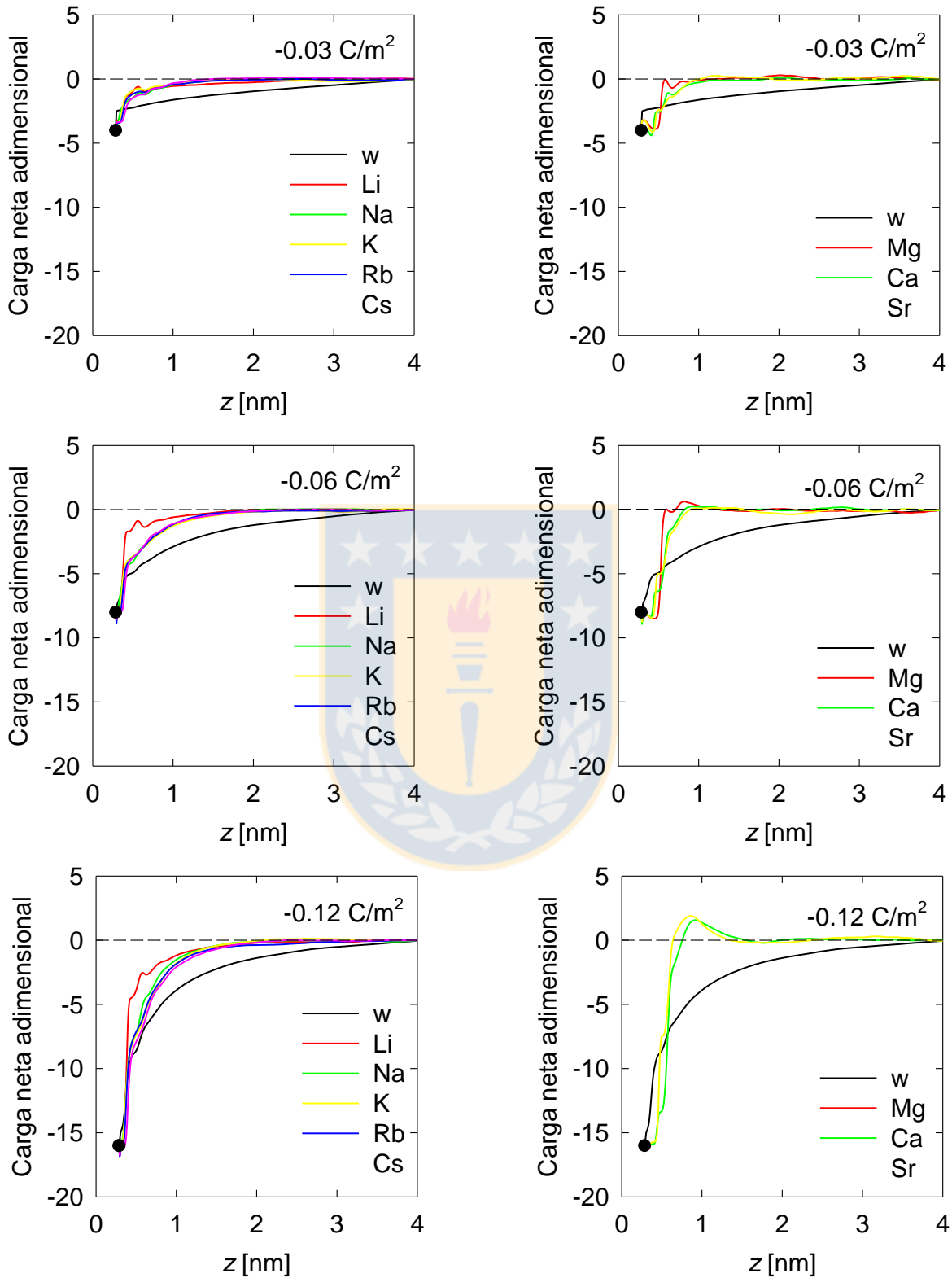


Figura 4-11 Carga neta adimensional (normalizada por la carga de electrón) sobre la superficie (101) de cuarzo en la dirección  $z$  en presencia de agua pura y soluciones salinas para distintas cargas superficiales, los puntos negros representan la carga neta de la superficie en ausencia de cationes. Fuente: elaboración propia

En el caso de corindón neutro, no hay grupos aluminoles disociados, la Figura 4-12 muestra que en cualquier caso la adsorción de cationes monovalentes y divalentes ocurre. La neutralización del corindón es tan efectiva que la carga superficial es revertida en presencia de cationes monovalentes como divalentes. Cuando la superficie de corindón posee una de carga de 0.00 y  $-0.20 \text{ C/m}^2$  la sobrecarga conduce a una inversión de la carga superficial en presencia de cationes tanto monovalentes como divalentes. La capacidad neutralizadora de los cationes monovalentes sigue la tendencia  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ \gg$  agua. La Figura 4-12 muestra que mientras más grande el tamaño del catión mayor es el número de capas son requeridas para la neutralización. Es interesante notar que las primeras capas de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  se encuentran localizadas muy cerca de 0.2 nm del plano cero, reafirmando el estado no hidratado (esta bien porque la distancia 0.2 corresponde a un cation adsorbido no hidratado) de estos cationes, como es de esperar a partir de los perfiles de densidad (Figura 4-2), las siguientes capas de Li se encuentran localizadas a mayores distancias y en estado hidratado. La capacidad neutralizadora de cationes divalentes sigue la tendencia  $\text{Mg}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg$  agua. De nuevo, la Figura 4-12 muestra que mientras mayor es el tamaño del catión mayor es el número de capas requeridas para la neutralización. Las primeras capas de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  se encuentran localizadas a distancias  $> 0.6 \text{ nm}$  ya sea porque los cationes están fuertemente hidratados, caso del  $\text{Mg}^{2+}$ , o el tamaño es muy grande, como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ . Finalmente, es importante notar que cuando las superficies están expuestas al agua pura o en presencia de pequeñas cantidades de cationes necesarios para ajustar pH, en general la neutralización en agua para cualquier carga superficial ocurre a distancias cercanas a 0.3 nm desde el plano cero. Nuevamente  $\text{Mg}^{2+}$  no es mostrado en la Figura 4-11 y Figura 4-12 para las cargas superficiales más altas ( $\text{pH} > 9$ ) debido a que a alto pH el magnesio se encuentra como hidróxido. Los resultados obtenidos aquí mediante dinámica molecular reproducen la carga superficial e inversión de carga observada experimentalmente y están de acuerdo al menos cualitativamente por ejemplo con los resultados del trabajo pionero de Martin-Molina et al. (2009) basado en simulaciones canónicas de Monte Carlo y con los de Parson y Ninham (2010) basado en un enfoque Poisson-Boltzmann modificado que incluye interacciones de dispersión no electrostáticas entre iones y superficies.

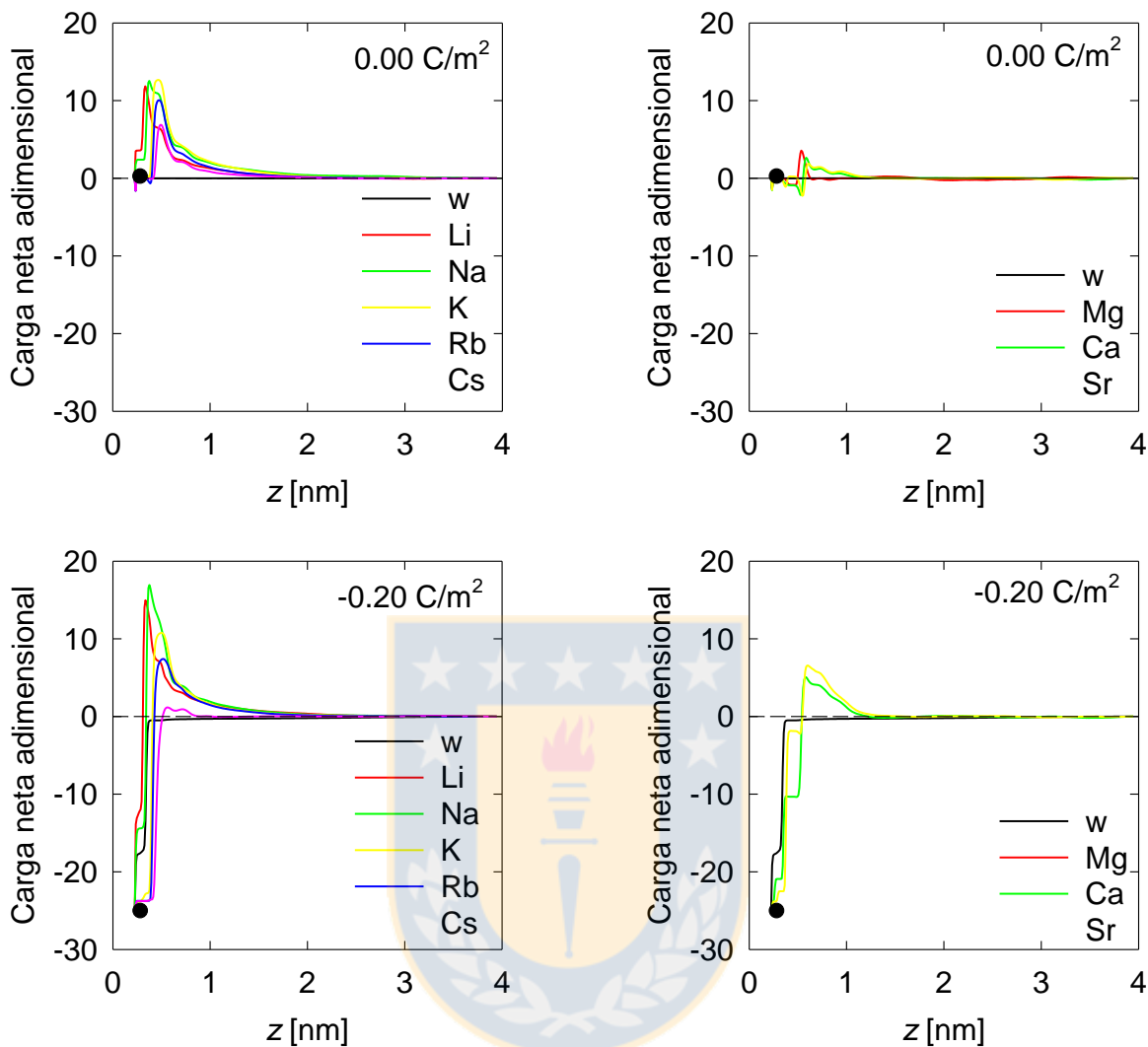


Figura 4-12 Carga neta adimensional (normalizada por la carga de electrón) sobre la superficie (001) de corindón en la dirección z en presencia de agua pura y soluciones salinas para distintas densidades de carga, los puntos negros representan la carga neta de la superficie en ausencia de cationes. Fuente: elaboración propia

#### 4.4 Conclusiones

Resultados de simulación computacional de las interfaces cuarzo (101)-agua y corindón (001)-agua en presencia de soluciones acuosas de cloruros alcalinos monovalentes y alcalinotérreos divalentes conducen a las siguientes conclusiones. Para cada superficie, las capas secuenciales de cationes adsorbidos son diferentes en densidad de adsorción pero no en la posición de la adsorción preferida por los cationes. La densidad de adsorción de cationes sobre cuarzo muestra un aumento sostenido a medida que el tamaño de los cationes aumenta tanto para cationes monovalentes como divalentes. La densidad de adsorción de cationes divalentes es menor que la de cationes monovalentes debido a su alta densidad de carga que los hace más efectivos para apantallar la carga de cuarzo. La densidad de adsorción de cationes monovalentes sobre corindón sigue una tendencia opuesta al

cuarzo, el número de cationes adsorbidos disminuye a medida que el tamaño del catión aumenta y este efecto es pronunciado a medida que la carga superficial, o equivalentemente el pH, aumenta. La adsorción en corindón es mucho más extensa que en cuarzo para todas las cargas superficiales y cationes. A alto pH,  $Mg^{2+}$  como tal no es adsorbido ni en cuarzo ni en corindón debido a que esta condición favorece la precipitación de hidróxidos. Las secuencias de adsorción de cationes sobre sílice y alúmina son conocidas y han sido explicadas satisfactoriamente mediante la regla empírica “parecido adsorbe a parecido”, esto es, materiales con alto punto isoeléctrico prefieren adsorber cationes fuertemente hidratados y materiales con bajo punto isoeléctrico prefieren adsorber cationes pobremente hidratados. Estos resultados son importantes porque proveen soporte molecular a la regla. Los resultados revelan que cuarzo es efectivamente menos hidratado (menos *maker*) que corindón (más *maker*); en ausencia de electrolitos la capa de hidratación de cuarzo tiene un espesor de  $\sim 0.5$  nm mientras que en corindón tiene un espesor de  $\sim 1.25$  nm. La capacidad de cationes monovalente de orientar las moléculas de agua en la vecindad de la superficies de cuarzo y corindón, en adición a los grupos no protonados de la superficie, sigue la serie  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  y la de cationes divalentes es equivalente entre ellos, sin embargo el rango de influencia en cuarzo es mucho menor, alrededor de  $\sim 1$  nm, que en corindón,  $\sim 1.5$  nm. La neutralización de cuarzo debida a cationes monovalentes sigue la serie  $Li^+ \gg Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \gg$  agua, la neutralización ocurre a  $\sim 2$  nm desde el plano cero cuando la carga superficial es mediana. En relación a cationes divalentes, una capa es suficiente para neutralizar la superficie de cuarzo completamente a baja carga superficial y para sobrecargar la superficie con consecuente inversión de carga a alta carga superficial. Neutralización e inversión de carga debida a cationes divalentes siguen el orden  $Mg^{2+} \gg Ca^{2+} > Sr^{2+} \gg$  agua y ocurre a una distancia de  $\sim 0.5$  nm desde el plano cero. La neutralización de corindón es tan efectiva que la carga es invertida tanto en presencia de cationes monovalentes como divalentes. La capacidad neutralizadora de cationes monovalentes sigue la serie  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \gg$  agua, a mayor tamaño de catión mayor número de capas son requeridas para neutralizar el corindón. La capacidad neutralizadora de cationes divalentes sigue el orden  $Mg^{2+} \gg Ca^{2+} > Sr^{2+} \gg$  agua. De nuevo, a mayor tamaño de catión mayor número de capas son requeridas para la neutralización. Las primeras capas de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Rb^+$  se localizan a distancias  $> 0.6$  nm ya sea porque el catión es fuertemente hidratado, como  $Mg^{2+}$ , o el tamaño es muy grande, como  $Ca^{2+}$  y  $Rb^+$ . Los resultados comparan bien con datos experimentales y con resultados de simulación disponibles para cuarzo y corindón en presencia de algunos de los cationes considerados aquí. Los resultados de este trabajo se espera que sean un aporte para una mejor comprensión de la interacción de óxidos minerales con macromoléculas.

## Capítulo 5

# Simulaciones de dinámica molecular de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada en superficies de cuarzo (101) en agua salada para un rango de valores de pH: Puentes de adsorción y tiempos de vida

Los mecanismos de adsorción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) sobre cuarzo juegan un papel clave en procesos de separación sólido-líquido que buscan recuperar agua para proceso. En este trabajo se utiliza dinámica molecular computacional para estudiar la interface agua/cuarzo en presencia HPAM en condiciones de alta concentración de sal y amplio rango de pH. Las sales utilizadas incluyen una gran mayoría de las que componen el agua de mar. En agua pura y a baja carga eléctrica superficial la adsorción de HPAM sobre cuarzo es mínima, y a cargas más altas es prácticamente nula, debido fundamentalmente a repulsión electrostática. En presencia de cationes monovalentes y para una carga superficial dada, la adsorción de HPAM decrece a medida que aumenta el tamaño del catión, lo que es esperable si se considera que cationes más pequeños, neutralizan mejor tanto al cuarzo como a la cadena de HPAM. La tendencia de los cationes divalentes también es influida por la densidad de carga y se observa una tendencia de adsorción contraria a los cationes monovalentes. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM sobre cuarzo a cualquier condición de carga superficial del cuarzo es menor y más localizada en presencia de cationes divalentes que en cationes monovalentes y que la adsorción de HPAM aumenta con el tamaño del catión divalente. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal. Una forma de describir la conformación de una cadena de HPAM adsorbida sobre cuarzo es reducirla al backbone de la cadena constituido por átomos de carbono y luego determinar la proporción de estos átomos que participan en bucles, trenes y colas. En términos generales se puede decir que la adsorción de HPAM es muy pobre, la fracción de carbonos en trenes es menor a 7%, que los puntos de adsorción son contiguos por lo que no hay posibilidad de formar lazos, a lo más 5%, y finalmente que la mayor parte de HPAM se encuentra formando largas colas, 90% o más. Este comportamiento se acentúa en presencia de cationes de menor tamaño, tanto en la serie monovalente como en la serie divalente. Esto es sumamente interesante porque cada cola podría hacer lo mismo en otra partícula y así sucesivamente, esta es la base mecánica de los renombrados puentes poliméricos que operan en procesos de floculación en presencia de polímeros

de alto peso molecular. Finalmente, los tiempos de vida de las distintas interacciones o puentes entre cuarzo y HPAM son extremadamente cortos lo que puede ser de la mayor importancia porque no respaldan la idea extendida en la literatura y más aún en las aplicaciones sobre puentes estables y duraderos.

## **5.1 Introducción**

El comportamiento interfacial de sílica-agua determina la eficiencia de un gran número de procesos industriales en que participa este mineral (Kerekes et al. 1985, Skuse 2002, Ternes et al. 2002, Changxiu et al. 2006, Suarez et al. 2009, Melian-Martel et al. 2011). Tal comportamiento puede ser modificado no solo mediante activación de las superficies involucradas con sales sino mediante la adsorción de surfactantes, polímeros y sus mezclas. Interrogantes sobre qué polímero agregar y cuánto agregar generalmente no tienen respuestas fáciles porque la efectividad del polímero depende de múltiples factores y muy especialmente del pH cuando determina el grado de hidrólisis de la superficie mineral y del polímero, o sea la carga eléctrica sobre las superficies que interactúan, también depende de la concentración y peso molecular del polímero. Las decisiones sobre el polímero a usar se adoptan finalmente en terreno y se evalúan en base a los rendimientos que se obtengan. Una dificultad adicional se relaciona con la presencia de electrolitos que alteran las superficies tanto de las partículas minerales como del polímero. Este escenario es cada vez más común debido a que la escasez de agua fresca en un número creciente de regiones está empujando el uso de agua de mar tal cual o parcialmente desalada. En ausencia de cantidades importantes de sales existe acuerdo general respecto a que el mecanismo principal de adsorción de polímeros catiónicos sobre sílice ocurre vía neutralización de carga eléctrica lo que facilita la formación de flóculos densos que precipitan rápidamente dejando un sobrenadante de agua clarificada. Sin embargo, para su disposición final los sedimentos deben ser transportados hasta tranques de relave y por lo tanto los flóculos formados deben ser esponjosos y flexibles para facilitar la operación de clarificación y también el transporte. Existe menos acuerdo respecto al mecanismo de adsorción de polímeros aniónicos, como poliacrilamida con distintos grados de hidrólisis (HPAM), sobre sílice y otros minerales aniónicos aunque el resultado son flóculos mucho más manejables. Sin embargo, HPAM en ausencia de activadores de adsorción, como surfactantes y sales, se adsorbe poco o nada sobre minerales como cuarzo (Laird 1997, Allen et al. 1998, Somasundaran y Zhang 2000). Se ha sugerido que la adsorción en presencia de sales ocurre a través de puentes de sal, en los cuales cationes divalentes sirven de enlace entre sitios aniónicos en la sílice y grupos carboxilato en el polímero, y a través de puentes hidrógeno, por ejemplo entre los grupos silanol protonados de la sílice y las unidades de acrilamida de la cadena de HPAM. Los puentes entre polímero y superficies

minerales han sido estudiados una y otra vez (Sommerauer et al. 1968, Farmer 1971, O’Gorman y Kitchener 1974, Burlamacchi et al. 1983, Nabzar et al. 1984, Pefferkorn et al. 1985, Nabzar and Pefferkorn 1985, Nabzar et al. 1988, Lee y Somasundaran 1989, Dupont et al. 1993, Peng y Di 1994, Aly and Letey 1998, Hocking et al. 1999, Luckham and Rossi 1999, Samoshina et al. 2003, Whitby et al. 2003, Cheng et al. 2006, Flood et al. 2007, Grządka y Chibowski 2009, Gregory y Barany, 2011, Das y Walther 2013, Tiraferri et al. 2015) y la cantidad de polímero adsorbida se ha intentado medir mediante técnicas diversas como viscosimetría (Girod et al. 1988), visible adsorption (Laird 1997), análisis de carbón (Lecourtier et al. 1990, Lee et al. 1991), técnicas basadas en localización de radio (Pefferkorn et al. 1985), espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (Gravelling et al. 1997, Allen et al. 1998, 1999, Dalton et al. 2002), microscopía de fuerza atómica (Dalton et al. 2002), entre otras, sin embargo poco se sabe respecto a la naturaleza atómica-molecular de estos puentes y menos respecto a su estabilidad, frecuencia y tiempo de vida. En presencia de sales, en alta concentración, no es fácil anticipar la eficiencia, y finalmente utilidad, de polímeros tradicionales. Por ejemplo, Wang et al. (2015), Peng y Di (1994) y Jeldres et al. (2017b) demostraron que la tasa de sedimentación de suspensiones floculadas de caolinita se ve reducida en soluciones salinas, sin embargo Ji et al. (2013) demostraron lo contrario, es decir, que la sedimentación de los relaves mineros mejora cuando aumenta la salinidad. Los iones de agua de mar en particular tienen diferentes grados de hidratación, en presencia de partículas de sílice algunos de estos iones se adsorben completamente hidratados, otros sólo parcialmente y otros completamente deshidratados, haciendo muy difícil cualquier predicción de su impacto en los procesos de coagulación y floculación. Claramente, dilucidar lo que ocurre en la interfaz entre minerales eléctricamente cargados y agua en presencia de polímeros y electrolitos en alta concentración requiere de una aproximación molecular. Simulaciones de dinámica molecular (DM) son particularmente adecuadas para este propósito. En particular existe una amplia literatura sobre simulaciones moleculares de la interfaz cuarzo-agua, y una literatura bastante más modesta en número sobre simulaciones moleculares de HPAM en soluciones acuosas de electrolitos y sobre simulaciones moleculares de adsorción de HPAM sobre cuarzo en agua. La gran mayoría de estos estudios ha sido desarrollada en ausencia de sales. En los capítulos respectivos de esta tesis se incluye una revisión detallada de la literatura, sin embargo ha parecido necesario citar aquí los trabajos de simulación molecular, mediante técnicas como mecánica cuántica, mecánica molecular, dinámica molecular y Monte Carlo, de adsorción y autoensamblaje de moléculas grandes y complejas (Ellis et al. 2000, Agashe et al. 2005, Carrillo y Dobrynin 2007, Serr et al. 2008, Oren et al. 2010, Turesson et al. 2011, Linse 2012, Lee et al. 2013, Enami et al. 2014, Liu et al. 2015). Estos trabajos han servido de inspiración en esta tesis para abordar la adsorción de HPAM sobre cuarzo en presencia de sales mediante dinámica



molecular. Aquí se informa sobre avances en la comprensión de los fundamentos fisicoquímicos que gobiernan la interacción de minerales con agua en presencia de electrolitos, surfactantes y polielectrolitos, especialmente a alta concentración de sal y en rangos amplios de pH, mediante simulaciones de dinámica molecular. Los resultados deben ayudar a mejorar la comprensión de procesos de separación sólido-líquido como coagulación, floculación, espesamiento, sedimentación y flotación, entre otros.

## 5.2 Metodología

El sistema estudiado consistió en una superficie de cuarzo sumergida en una solución salina que contenía una sola cadena de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).

**Cadena de HPAM.** La HPAM consistió en una gran cadena polimérica con grupos ionizables. Para las simulaciones, se utilizó una cadena finita de 54 monómeros de acrilamida no ionizada (-CH<sub>2</sub>-CHCONH<sub>2</sub>-) y 18 monómeros de acrilato ionizado (-CH<sub>2</sub>-CHCOO-) correspondientes a una densidad de carga del 25%. La cadena HPAM tiene un pKa de 3,5-4, lo que significa que el grado de ionización (relación entre grupos ionizados a ionizables) es de 100% a pH 6. Como en este trabajo el pH ≥ 7 entonces la cadena de HPAM mantuvo su estructura electrónica en las diversas simulaciones realizadas.

**Superficie de cuarzo.** La información sobre la estructura cristalina del cuarzo (sílice, SiO<sub>2</sub>) se obtuvo de la base de datos Mindat (Ralph y Chau, 2014). Para el estudio se escogió la cara (101) debido a que es muy común encontrarla en la naturaleza y porque es la más fácil de obtener al fracturar el mineral, además ya ha sido estudiada mediante dinámica molecular (Schlegel et al. 2002, Kroutil et al. 2015, Quezada et al. 2017b). Las superficies de cuarzo se prepararon de la manera siguiente, primero se cortó una barra de cuarzo de seis capas de Si de espesor, por lo que una de las superficies permaneció neutra y la otra deficiente en oxígeno, para completar la red cristalina de cuarzo se añadieron los oxígenos faltantes para que las dos superficies fueran neutras, finalmente los oxígenos superficiales en un lado de la barra se convirtieron en grupos silanol (Si-OH). Las capas superficiales de las barras son flexibles, mientras que las capas interiores son rígidas. Para relacionar el pH al número de grupos ionizados superficiales, alternativamente llamados sitios activos, se usaron datos experimentales de carga eléctrica versus pH. Para una densidad de carga dada, se calculó el número de grupos ionizados que fueron marcados en las superficies de acuerdo con una distribución uniforme. Por ejemplo, la Figura 5-1 muestra la superficie de cuarzo para una densidad de carga de -0.12 C/m<sup>2</sup> (Kroutil et al. 2015), correspondiente a pH 11. La superficie es abierta y ondulada. La superficie de sílice sumergida en agua tiene grupos silanol que apuntan fuera

del plano de la superficie hacia el agua líquida y grupos silanol en el plano de la superficie. Silanoles en el plano y fuera del plano alternan en la superficie cristalina. Los grupos silanol fuera del plano donan enlaces H fuertes mientras que grupos silanol en el plano aceptan enlaces H débiles. Aquí, sólo los silanoles fuera del plano son considerados para ser ionizados. En este caso, los grupos silanol en y fuera del plano son considerados flexibles. La Figura 5-1 muestra el plano completo de la superficie de cuarzo usada aquí con dimensiones  $L_x \times L_y = 5.8992 \times 5.5028 \text{ nm}^2$  y espesor 2.2815 nm. En este trabajo se utilizaron tres valores de densidad de carga en la superficie del cuarzo ( $-0.03$ ,  $-0.06$  and  $-0.12 \text{ C/m}^2$ ) correspondientes a pH 7, 9 y 11 (estos valores fueron tomados de Kroutil et al. (2015) y respaldados por Goloub et al. 1996) todos por encima del pH correspondiente al punto de carga cero.

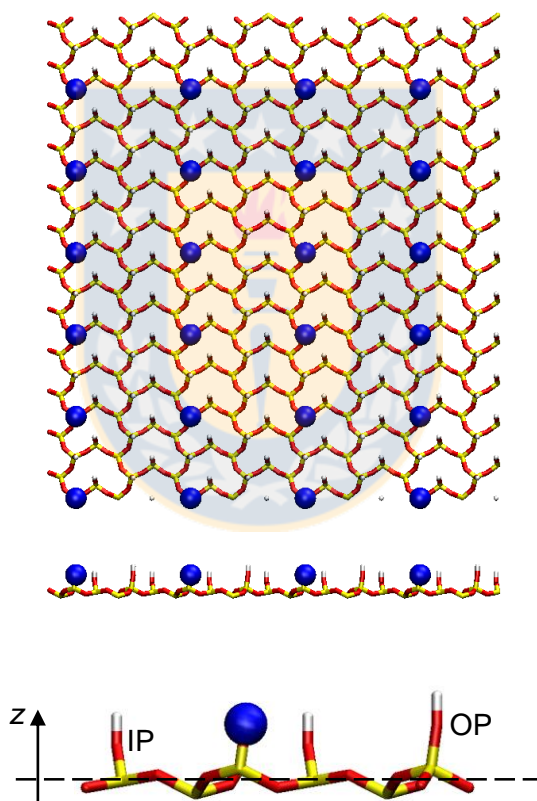


Figura 5-1 Superficie cristalina (101) de cuarzo, segmentos amarillos (Si), rojos (O) y blancos (H) componen grupos silanol (Si-OH). (Arriba) Planos cristalinos xxy y distribución uniforme de grupos superficiales ionizados (esferas azules representan O ionizado), pH 11, carga superficial  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . (Medio) Vista lateral del plano. (Abajo) IP y OP indican respectivamente grupos silanol en y fuera del plano, el grupo que termina con la esfera azul corresponde a un grupo de silanol OP ionizado. Fuente: elaboración propia

**Detalles del sistema.** La sección transversal de las cajas de simulación correspondió a las dimensiones  $L_x \times L_y$  del sustrato de cuarzo y la altura fue  $L_z = 10 \text{ nm}$ . Se colocaron sustratos de

cuarzo idénticos en la parte superior e inferior de la caja. Límites periódicos se aplicaron a las superficies de cuarzo en todas las direcciones excepto en las caras internas en la caja de simulación. Ambas superficies fueron ionizadas de acuerdo con el pH de interés. Se colocó una configuración de HPAM pre-optimizada dentro de la caja a pH y temperatura de interés. La sal, cationes y aniones correspondientes, se añadieron en posiciones aleatorias uniformemente distribuidas, pero manteniendo una distancia de separación de al menos 0.8 nm entre los átomos y 1 nm desde la superficie de cada barra, la concentración nominal de sal fue siempre alta e igual a 0,86 M (el valor preciso depende de la valencia del catión y del pH), algo superior a la fuerza iónica del agua de mar. Cuando la interacción es en agua pura, se añaden cationes de sodio suficientes a la caja para electroneutralizar la carga de las superficies de cuarzo y HPAM. Los iones considerados en este estudio fueron 8 positivos y 1 negativo todos constituyentes del agua de mar. Los iones positivos corresponden a la serie de metales alcalinos, es decir,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , y a la serie de metales alcalinotérreos, es decir,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , el ion negativo fue el anión cloruro  $\text{Cl}^-$ . A continuación, se agregaron 8000 moléculas de agua desde una simulación independiente en una caja de tamaño equivalente y a una temperatura de 300 K, teniendo cuidado de eliminar las moléculas de agua que se superponen con el sustrato, polímero y iones.

**Simulaciones.** Para relajar el sistema primero se realizó un paso de minimización de fuerza mediante el método de descenso brusco (steepest descent) y luego se realizó una simulación *NVT* de 100 ps a 300 K, ambos pasos con cationes, aniones y cadena polimérica en posiciones fijas para generar las capas de hidratación correspondientes sobre iones y superficies del sistema. A continuación se realizó una simulación *NpT* de 1 ns a 300 K, con iones en posiciones fijas, con el fin de relajar la presión del sistema a 1 bar, se utilizó el barostato de Berendsen con escalamiento sólo en la dirección z de la caja de simulación. Para obtener una configuración inicial relajada del polímero, se realizó un recocido simulado *NpT*. Durante este paso la temperatura se incrementó a 418 K durante 60 ps y después se disminuyó a 300 K durante 60 ps. Finalmente, se realizó una etapa de producción *NVT* de 80 ns a 300 K donde se permitió que todas las partículas se movieran. Los resultados de estas simulaciones se utilizaron para determinar la adsorción de cationes sobre cuarzo y HPAM, y también la adsorción de HPAM sobre cuarzo. La Figura 5-2a muestra una configuración de equilibrio del sistema con la HPAM lejos de la superficie de cuarzo a 300 K. La Figura 5-2 también muestra configuraciones con la cadena de HPAM anclada a una de las superficies de sílice a través de un puente de sal (mediado por el catión  $\text{Na}^+$ ) (Figura 5-2b) y a través de un puente hidrógeno (Figura 5-2c). Para determinar el tiempo de vida de cada una de estas configuraciones se debió realizar simulaciones adicionales, primero se corrió una simulación *NVT* a 300 K durante 10 ns dejando fija la posición de los átomos que participan directamente en la

formación del puente, en el caso de un puente de sal se dejan fijos, por ejemplo, el catión, el oxígeno del silanol ionizado superficial y los oxígenos del grupo carboxilato de la unidad acrilato de la HPAM, en el caso del puente hidrógeno se dejan fijos, por ejemplo, el hidrógeno del silanol no-ionizado superficial y los oxígenos de la unidad acrilato de la HPAM. Luego se corrió una simulación NVT a 300 K durante 20 ns esta vez con los átomos libres para moverse. Finalmente, se usaron estos últimos 20 ns de producción de la simulación para determinar el tiempo de vida del puente, sea puente de sal o puente hidrógeno.

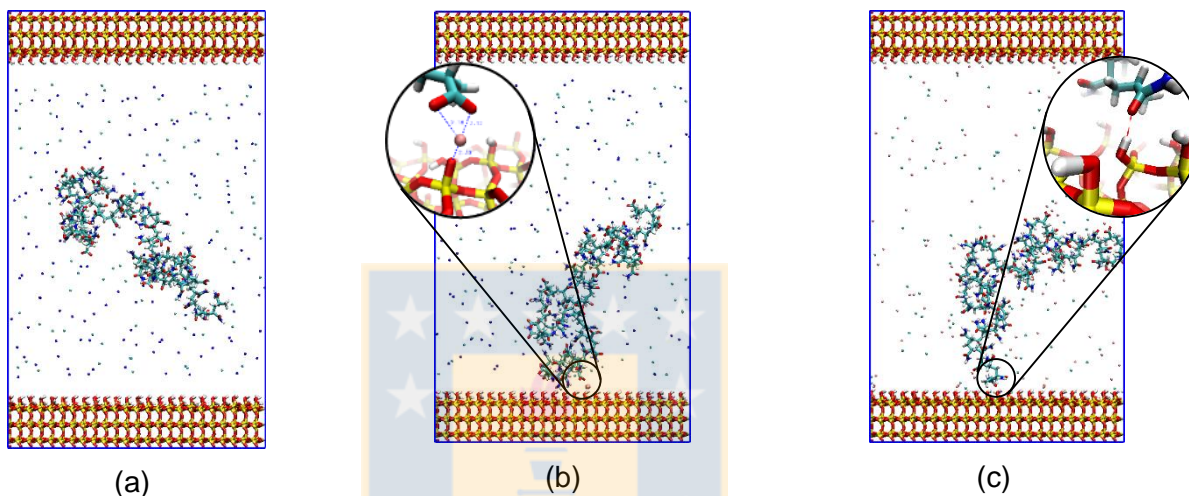


Figura 5-2 Configuraciones iniciales utilizadas para las simulaciones (a) HPAM libre (b) HPAM unido por puente salino (c) HPAM unido por puente hidrogeno. Fuente: elaboración propia

El paquete de simulación de dinámica molecular Gromacs 5.0.2 (Berendsen et al. 1995) fue utilizado con las instrucciones SIMD AVX\_256 y la habilitación de la GPU para acelerar los cálculos. En todos los casos el paso de la integración fue de 2 fs y la información fue guardada cada 1 ps. Se utilizó el termostato modificado de Berendsen y el barostato de Berendsen (Berendsen et al. 1984, Bussi et al. 2007), con tiempos de relajación de 0.1 ps y 2 ps, respectivamente. Los radios de corte vdW y coulombico fueron de 1.2 nm. Se utilizó el método Ewald de malla de partículas (PME) (Darden et al. 1993) para calcular interacciones de largo rango. Para la cadena HPAM se utilizó el campo de fuerza AMBER 99sb (Sorin y Pande 2005) que soporta las biomoléculas más comunes (véase también Quezada et al. 2017). Cargas parciales en la cadena HPAM fueron derivadas mediante el método de enlace orbital natural (NBO) tal como se encuentra implementado en Gaussian 09 Program, los parámetros utilizados están definidos en la Tabla 5-1. Para la interacción cuarzo-agua se utilizó el campo de fuerza CLAYFF (Cygan et al. 2004). La metodología de Kroutil et al. (2015) fue utilizada para determinar la carga local en los átomos de superficie, procedimiento que introduce correcciones a la carga superficial debido a los procesos de protonación y desprotonación (véase también Quezada et al. 2017b). Cargas parciales en las superficies de cuarzo se obtuvieron por el

método de enlace orbital natural (NBO) tal como está implementado en Gaussian. Los átomos situados a tres enlaces de los bordes de la barra se utilizaron para la parametrización de las cargas. Los cálculos se realizaron para una barra neutra y una barra donde se deja un silanol central sin un átomo de hidrógeno, por lo que se obtuvieron las diferencias en las cargas resultantes de la ionización de los grupos silanol cargados. Para los iones se usaron parámetros Lennard-Jones 12-6 derivados de Li y Mertz (2014) y Li et al. (2015) ajustados al modelo SPC/E del agua (Berendsen et al. 1987). La ventaja de utilizar estos potenciales es que todos comparten la misma regla de mezcla.

Tabla 5-1 parametros AMBER para HPAM, las cargas parciales fueron recalculadas con Gaussian para una moléculas de HPAM. Fuente: elaboración propia

Tipo de átomo		$m$	$q$	$\sigma$ Nm	$\epsilon$ kJ/mol
Alcanos	CH3	12.0110	-0.1800	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	CH2	12.0110	-0.1200	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	CH	12.0110	-0.0600	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$
	HC	1.0080	+0.0600	$2.65 \cdot 10^{-1}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$
Amida	C	12.0110	+0.5700	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$3.60 \cdot 10^{-1}$
	O	15.9994	-0.5700	$2.96 \cdot 10^{-1}$	$8.79 \cdot 10^{-1}$
	N	14.0067	-0.8000	$3.25 \cdot 10^{-1}$	$7.11 \cdot 10^{-1}$
	H	1.0080	+0.4000	$1.07 \cdot 10^{-1}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$
Acrilato	CP	12.0110	-0.7000	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$3.60 \cdot 10^{-1}$
	OP	15.9994	-0.8500	$3.07 \cdot 10^{-1}$	$8.80 \cdot 10^{-1}$

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Adsorción de cationes sobre la superficie y floculante

La Figura 5-3 muestra la densidad de adsorción de cationes en la superficie (101) de cuarzo y en la cadena de HPAM para cationes alcalino y alcalino térreos a concentración de 0.86 M y 300 K. En el caso del cuarzo primero se determinaron los perfiles de densidad en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato (dirección z) y luego las densidades de adsorción mediante integración de los perfiles de densidad. Las densidades superficiales correspondientes se obtuvieron dividiendo el número de cationes por el área del sustrato (dos sustratos), los resultados se muestran en la Figura 5-3a. Para una carga superficial baja, la densidad superficial de cationes adsorbidos sobre la superficie de cuarzo (101) muestra un aumento sostenido a medida que aumenta el tamaño del catión o alternativamente a medida que el catión es menos hidratado tanto para cationes monovalentes como divalentes. A un pH alto en el que el cuarzo tiene una carga superficial elevada, la tendencia se invierte aunque el  $\text{Li}^+$  no se adsorbe significativamente más que los cationes más

grandes. La densidad de adsorción de los cationes divalentes es menor que la de los cationes monovalentes debido a su alta densidad de carga eléctrica que los hace más eficaces para apantallar la carga superficial de cuarzo. La Figura 5-3a muestra que  $Mg^{2+}$  no se adsorbe a pH elevado, ya que esta es la condición que favorece su precipitación como hidróxido. Las secuencias de adsorción de cationes sobre sílice son bien conocidas y han sido explicadas satisfactoriamente por un concepto de tipo "similar absorbe similar", es decir, los materiales con puntos isoeléctricos elevados adsorben preferentemente cationes bien hidratados y los materiales con puntos isoeléctricos bajos adsorben preferentemente cationes poco hidratados (Torrie et al. 1989, Dumont et al. 1990, Franks 2002, Jeldres et al. 2014, Goñi et al. 2015, Quezada et al. 2017a). Sin embargo, los resultados de la Figura 5-3 son importantes porque por primera vez proporcionan apoyo molecular a esta regla de oro. Nuestros resultados se comparan bien con datos experimentales y resultados de simulación disponibles para el cuarzo en presencia de algunos de los cationes considerados aquí. En el caso de la cadena de HPAM primero se determinaron las funciones de distribución radial parcial (RDF) para cada catión y el oxígeno de las unidades de acrilato de la HPAM y luego las densidades de adsorción mediante integración de las RDF parciales. Las densidades superficiales correspondientes se obtuvieron dividiendo el número de cationes adsorbidos por el número total de unidades de acrilato en la HPAM, los resultados se muestran en la Figura 5-3b. Esta última figura muestra que la adsorción de cationes monovalentes sobre HPAM a cualquiera de los pH considerados sigue la serie inversa de Hofmeister  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ , pero la adsorción de los cationes divalentes sigue la serie directa de Hofmeister  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ . Presentamos este nuevo resultado recientemente especulando que puede tener implicaciones importantes para mejorar la comprensión actual de los procesos de floculación de partículas usando polielectrolitos como la HPAM estudiada aquí (Quezada et al 2017a). Se supone casi siempre que los cationes constructores de la estructura del agua se adsorben en mayor cantidad en las moléculas aniónicas del floculante que en los cationes destructores de la estructura del agua, la Figura 5-3 muestra que no siempre es así. El efecto del pH sobre la adsorción de cationes sobre HPAM no es importante a pH entre 7 y 9 como muestra la Figura 5-3b, sin embargo cuando el valor del pH es 11 la carga superficial del cuarzo es muy alta por lo que atrae mayor número de cationes limitando el número de cationes disponibles para ser adsorbidos por la HPAM. Los resultados de la Figura 5-3 tanto para adsorción de cationes en cuarzo como en HPAM son muy similares a los que hemos publicado recientemente para las interfases cuarzo-agua de mar (Quezada et al. 2017b) y HPAM-agua de mar (Quezada et al. 2017a), solo que la adsorción en la Figura 5-3 es algo mayor dado que la concentración de sal en este estudio es más alta (0.86 M versus 0.66 M).

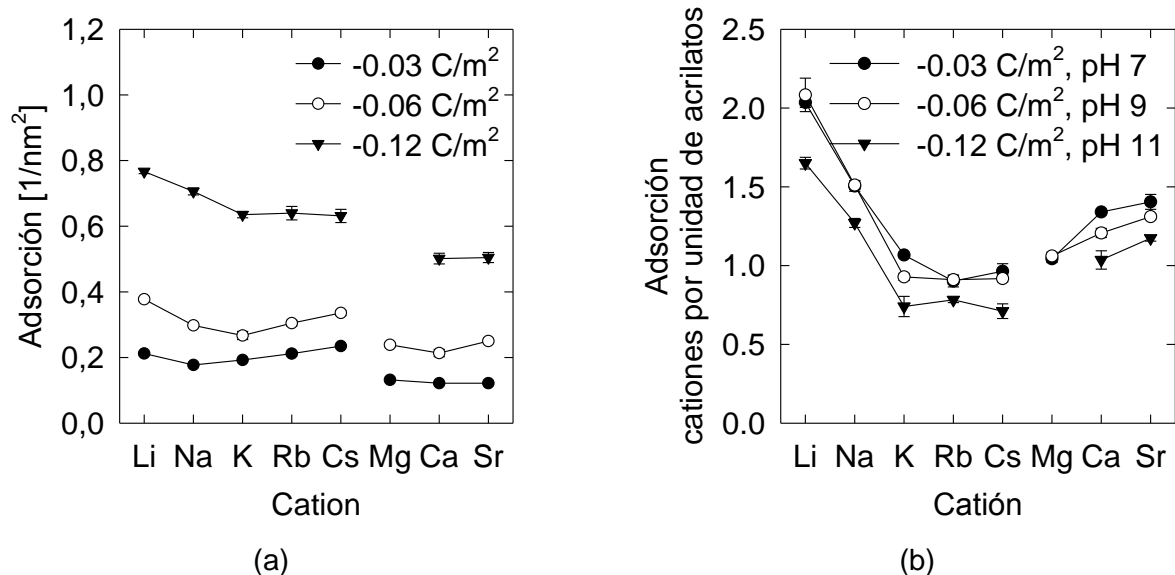
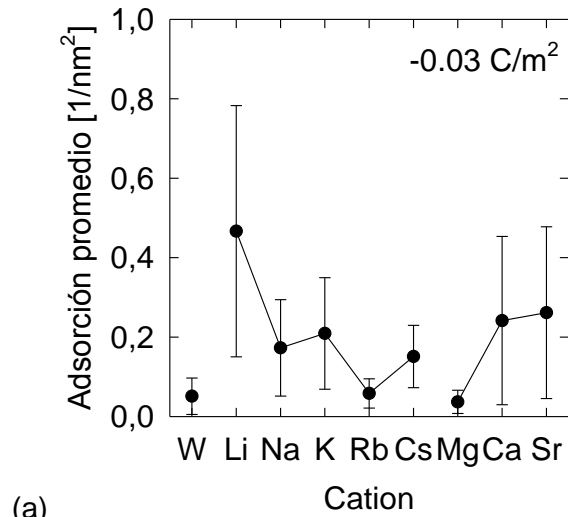


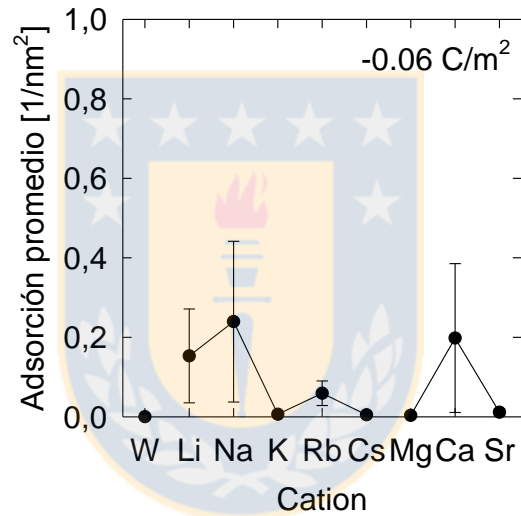
Figura 5-3 Densidad de adsorción de cationes en la superficie de cuarzo (101) (a) y la cadena de HPAM (b), para un rango de densidad de carga y pH. Fuente: elaboración propia

### 5.3.2 Adsorción de HPAM en superficies (101) de cuarzo

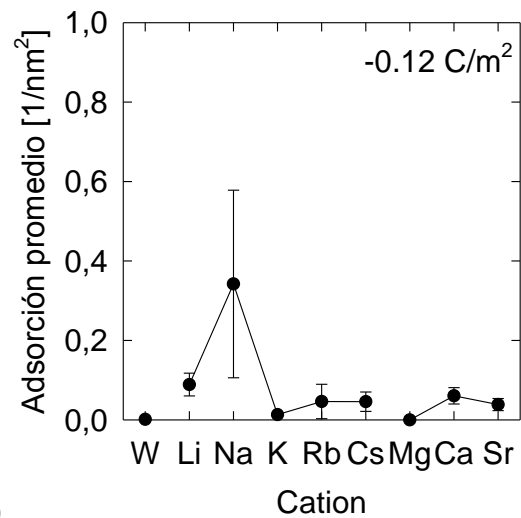
La adsorción de HPAM sobre la superficie de cuarzo en agua pura y en presencia de distintos cationes quedó establecida en este trabajo cuando un átomo cualquiera de la cadena de HPAM se aproxima a 0.5 nm o menos respecto a la superficie cargada de cuarzo (101). El promedio tomado en una etapa de producción de 80 ns se dividió entre el área de cuarzo disponible para obtener la adsorción específica de HPAM que se muestra en la Figura 5-4 para distintas cargas superficiales o pH. En agua pura y a baja carga superficial la adsorción de HPAM sobre cuarzo es mínima, y a cargas más altas prácticamente nula, debido fundamentalmente a repulsión electrostática. En presencia de cationes monovalentes y para una carga superficial dada, la adsorción de HPAM decrece a medida que aumenta el tamaño del catión, lo que es esperable si se considera que cationes más pequeños, Li<sup>+</sup> especialmente, neutralizan mejor tanto al cuarzo como a la cadena de HPAM. En la Figura 5-4 también se observa que la adsorción disminuye con la densidad de carga de la superficie, o con el pH, claramente el aumento de carga de la superficie aumenta la repulsión hacia la cadena de HPAM donde la neutralización de la carga por parte de los cationes no es suficiente para permitir una interacción óptima con el polielectrolito. La tendencia de los cationes divalentes también es influenciada por la densidad de carga y se observa mayor adsorción para los cationes Sr<sup>2+</sup> a -0.03 y Ca<sup>2+</sup> a -0.06 mostrando una tendencia contraria a cationes monovalentes en la adsorción de la cadena de HPAM sobre el cuarzo.



(a)



(b)



(c)

Figura 5-4 Densidad de adsorción de HPAM en la superficie de cuarzo (101) en agua pura y en soluciones 0.86 M de varios cationes a 300 K para distintas cargas de cuarzo (pH). Fuente: elaboración propia



### 5.3.3 Interacción de HPAM con superficie (101) de cuarzo

Se aprovechó la facilidad de Gromacs para identificar la interacción entre átomos de la superficie de cuarzo y átomos de la cadena de HPAM que subyace en la adsorción mostrada en la Figura 5-4. Los átomos que pueden interactuar por fuerzas electrostáticas o puente hidrógeno desde la superficie de cuarzo incluyen oxígeno en grupo silanol (OH), oxígeno en grupo silanol ionizado (OM), oxígeno en grupo Si-O-Si superficial (OS), e hidrógeno en grupo silanol (HH), y desde la cadena de HPAM incluyen oxígeno en la unidad acrilamida (ON), oxígeno en la unidad acrilato (OP), e hidrógeno en la unidad acrilamida (HN). En primer lugar se identificaron y contaron todas las interacciones tipo puente hidrogeno (HB), es decir, todos los pares hidrógeno-oxígeno posibles, en un lapso de tiempo prolongado en la etapa de producción de la simulación (80 ns). El resultado es muy notable porque las únicas interacciones significativas del tipo HB son las que ocurren entre los grupos silanol protonados del cuarzo y las unidades de acrilamida de la cadena de HPAM, ver Figura 5-6, especialmente las interacciones HH-ON que ocurren con mucha mayor frecuencia que las interacciones OH-HN. Otras interacciones como HH-OP, OM-HN y OS-HN simplemente no ocurren. Que no ocurran interacciones tipo OS-HN es entendible porque el oxígeno OS se encuentra al fondo de un valle delimitado por silanoles en el plano y fuera del plano, difícilmente un hidrógeno de una unidad de acrilamida podría penetrar esta zona para formar un HB. Que no ocurran HB de tipo HH-OP y OM-HN se debe más probablemente a que prevalece la repulsión electrostática.

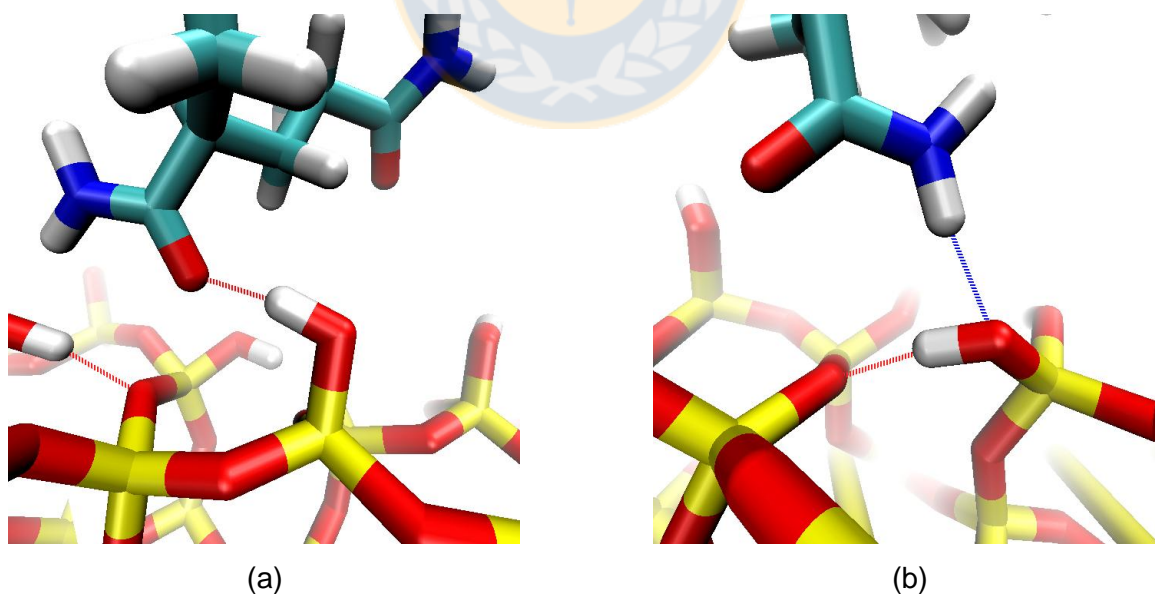


Figura 5-5 Puentes hidrógeno. Interacción O-H de HPAM con cuarzo (101) (a) HH-ON más frecuentes y (b) OH-HN menos frecuentes. Fuente: elaboración propia

La Figura 5-6 muestra el número de interacciones HH-ON por unidad de área de superficie de cuarzo en agua y en presencia de agua y soluciones saladas para distintas cargas superficiales del cuarzo o pH del medio. Es importante notar primero que en presencia de agua solo a baja carga superficial del cuarzo se forman unos pocos HB del tipo HH-ON, lo que no ocurre a media y alta carga. Esto es muy interesante porque en agua pura y a pH 7 la viscosidad de pulpas de sílica floculadas con HPAM es efectivamente mayor que la del agua pura pero no mucho mayor y que la diferencia disminuye a medida que aumenta el pH (Romero et al. 2017). Así, los resultados de la Figura 5-6 sugieren que la sílica aniónica con HPAM aniónica flocula gracias a unos pocos HB. En presencia de cationes, a baja carga superficial, las interacciones HH-ON aumentan, en algunos casos como en presencia de  $\text{Li}^+$  muy por encima del número de HB en agua pura. La adsorción de cationes apantalla muy eficientemente la carga superficial del cuarzo y la cadena de HPAM, en particular si la carga o pH es bajo, estas condiciones facilitan el acercamiento cuarzo-HPAM lo que aumenta las probabilidades de formación de HB. Aún cuando los resultados a primera vista adolecen de una tendencia clara, si se consideran los resultados de adsorción de cationes de la Figura 5-4 también se pueden explicar. A baja carga superficial,  $\text{Li}^+$  es el catión que más se adsorbe sobre la cadena de HPAM y el que menos se adsorbe sobre la superficie de cuarzo, esto es suficiente para neutralizar las cargas superficiales y producir el acercamiento cuarzo-HPAM y consecuente formación de HB. La Figura 5-6 muestra que los HB son máximos en presencia de  $\text{Li}^+$  a baja carga superficial. En el otro extremo, siempre a baja carga superficial,  $\text{Cs}^+$  se adsorbe considerablemente menos que el  $\text{Li}^+$  en la cadena de HPAM y levemente más en la superficie de cuarzo, la neutralización no es tan efectiva como con  $\text{Li}^+$  y por tanto el acercamiento HPAM-cuarzo y los HB formados son menores. La Figura 5-6 muestra que los HB formados en presencia de  $\text{Cs}^+$  son menos de la mitad que con  $\text{Li}^+$ . Las adsorciones parciales de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Rb}^+$  sobre cuarzo y HPAM a baja carga superficial dan origen al número de HB formados y que se muestran en la Figura 5-6. La adsorción de cationes divalentes sobre cuarzo a baja densidad de carga superficial es relativamente baja y bastante uniforme, sin embargo sobre la cadena de HPAM en las mismas condiciones la adsorción sigue la serie  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ , por eso la capacidad neutralizadora del  $\text{Sr}^{2+}$  es bastante mayor que la del  $\text{Mg}^{2+}$  con lo que favorece el acercamiento cuarzo-HPAM y la formación de HB como muestra la Figura 5-6. A densidades de carga media y alta la neutralización es limitada, el acercamiento cuarzo-HPAM menos efectivo y la formación de HB prácticamente nula.

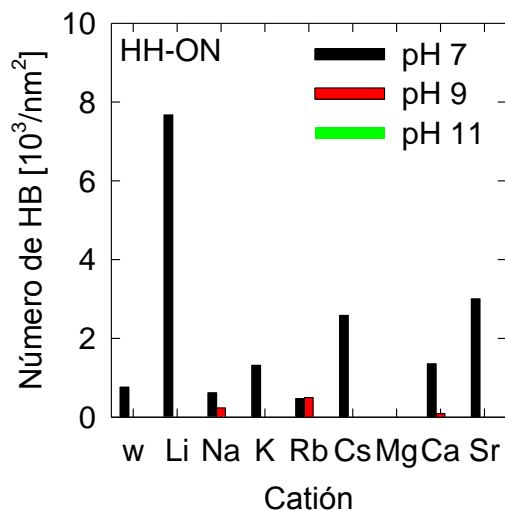


Figura 5-6 Número de puentes hidrógeno HH-ON por unidad de área de superficie de cuarzo en agua y en presencia de soluciones de cationes con concentración 0.86 M a 300 K. En principio tres barras por catión correspondientes a  $-0.03 \text{ C/m}^2$  o pH 7 (negra),  $-0.06 \text{ C/m}^2$  o pH 9 (roja), y  $-0.12 \text{ C/m}^2$  o pH 11 (verde) sin embargo no hay interacción HH-ON cuando la carga es muy alta. Fuente: elaboración propia

Finalmente, se identificaron y contaron todas las interacciones tipo puente de sal, es decir, todos los pares posibles oxígeno-oxígeno mediado por un catión. De nuevo el resultado es notable porque las únicas interacciones significativas tipo puente de sal son las que ocurren entre los grupos silanol protonados y las unidades de acrilamida de la cadena de HPAM, esto es, interacción OH-M-ON donde M es el catión, y las que ocurren entre los grupos silanol protonados del cuarzo y las unidades de acrilato de la cadena de HPAM, esto es, interacción OH-M-OP. La Figura 5-8 muestra estos tipos de puentes de sal. Otras interacciones como OM-M-OP y OM-M-ON no ocurren en números significativos, especulamos que el catión no tiene capacidad suficiente para neutralizar los oxígenos con carga explícita que participan en estas últimas dos interacciones y por tanto predomina la repulsión electrostática o simplemente esos oxígenos ya están ocupados con cationes adsorbidos.

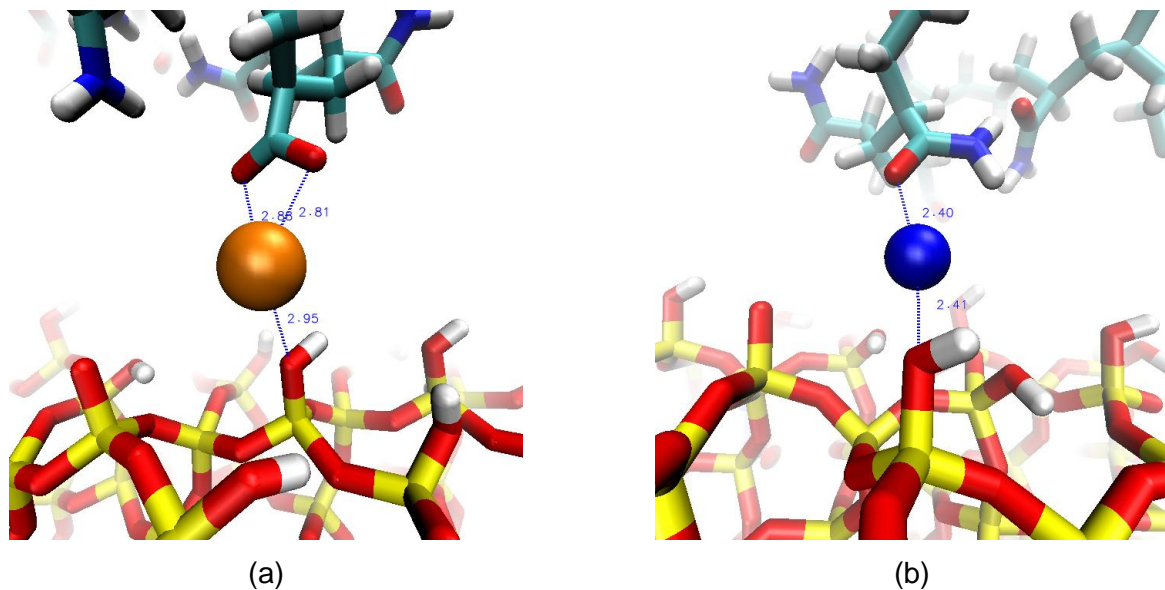


Figura 5-7 Configuraciones de interacción de O-cación-O en HPAM sobre cuarzo (101) (a) OH-Rb-OP (b) OH-Na-ON. Fuente: elaboración propia

Los puentes de sal tipo OH-M-ON y OH-M-OP son los más abundantes y nos enfocamos en ellos, la Figura 5-8 muestra el número de puentes por unidad de área superficial de cuarzo de cada tipo. Es muy interesante ver que los puentes OH-M-ON muestran una tendencia muy marcada, el número de puentes de sal crece con el tamaño del catión y con la densidad de carga superficial del cuarzo. Para que se establezca un puente es necesario que una de las superficies con un catión adsorbido suficientemente electropositivo se acerque la distancia mínima para ser coadsorbido en un sitio aniónico en la otra superficie, y que la estructuración del agua en la vecindad de cationes maker no limite el acercamiento de las dos superficies, si se cumplen estas dos condiciones el nivel de adsorción de cationes por unidad de área se relaciona directamente con la probabilidad de formar puentes de sal. Por ejemplo, a baja densidad de carga superficial del cuarzo y correspondiente bajo pH, el  $\text{Li}^+$  se adsorbe mucho sobre la cadena de HPAM pero muy poco sobre cuarzo anticipando que la formación de puentes de sal es poco probable, nula de acuerdo a la Figura 5-8a. En el otro extremo de la serie monovalente el Cs se adsorbe más que el  $\text{Li}^+$  en la superficie de cuarzo y aún considerando que su adsorción en HPAM es menor en comparación al  $\text{Li}^+$  la probabilidad de formar puentes aumenta como indica la Figura 5-8a. Los cationes entre  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cs}^+$  siguen comportamientos intermedios. A medida que aumenta la densidad de carga superficial del cuarzo aumenta considerablemente la adsorción de cationes monovalentes sobre el cuarzo y disminuye levemente sobre la cadena de HPAM, se podría decir que cuarzo le roba cationes a la cadena de HPAM, sin embargo los cationes que más se adsorben,  $\text{Li}^+$  por ejemplo, muestran la probabilidad de formar puentes de sal más baja o nula, en cambio los que se adsorben menos,  $\text{Cs}^+$  por ejemplo, muestran las probabilidades más altas. Los resultados de la Figura 5-8a sugieren que la condición maker del

$\text{Li}^+$  no favorece el acercamiento entre cuarzo y HPAM. La condición maker gravita aún más en la serie de cationes divalentes que no forman puentes de sal en números significativos. Respecto a puentes OH-M-OP la Figura 5-8b sugiere que el número de puentes disminuye fuertemente con el tamaño del cation y que prácticamente no son posibles cuando la carga sobre el cuarzo es alta o el pH de la solución es muy alcalino. La figura muestra que las únicas probabilidades significativas de formar este tipo de puentes pertenecen a  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  a baja carga superficial del cuarzo. Este resultado es atendible dado que a pH alto se manifiesta más plenamente el caracter maker de estos cationes que atenta contra el acercamiento cuarzo-HPAM.

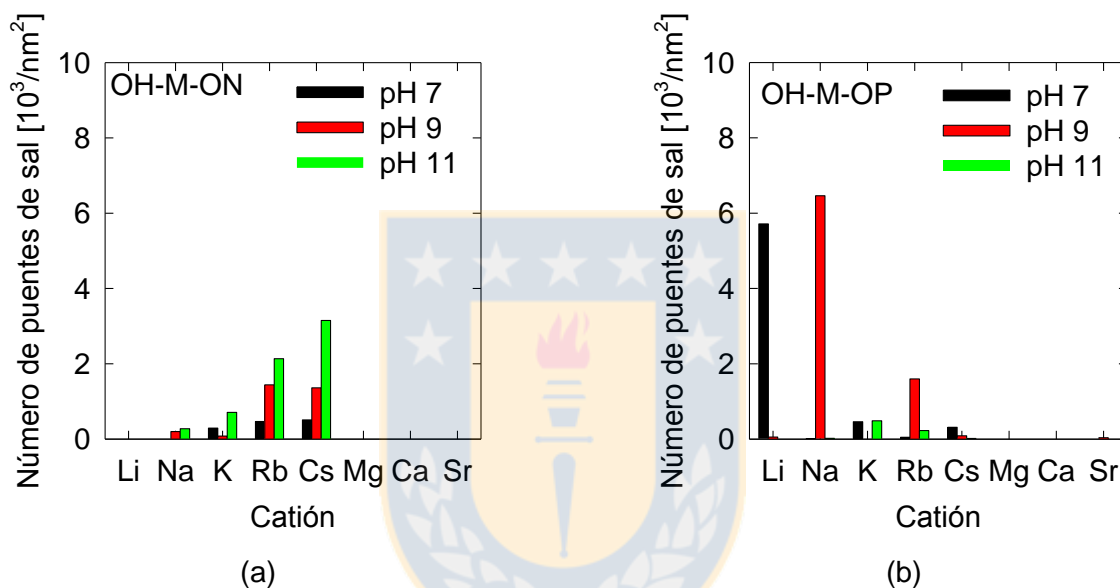


Figura 5-8 Número de puentes de sal OH-M-ON y OH-M-OP por unidad de área de superficie de cuarzo en presencia de cationes monovalentes y divalentes en concentración 0.86 M a 300 K. Tres barras por cation correspondientes a  $-0.03 \text{ C/m}^2$  o pH 7 (negra),  $-0.06 \text{ C/m}^2$  o pH 9 (roja), y  $-0.12 \text{ C/m}^2$  o pH 11 (verde). Fuente: elaboración propia

### 5.3.4 Mapas de adsorción de HPAM sobre cuarzo

Se utilizó la data del floculante adsorbido para determinar un mapa de adsorción superficial sobre la superficie de cuarzo (101). Para esto se toma la data entre la referencia cero y 0.6 nm sobre esta referencia, distancia suficiente para incluir interacciones puente hidrogeno entre la HPAM y la superficie y también el puente salino ( $\sim 0.5 \text{ nm}$ ). Para la estadística solo se utilizaron las coordenadas de los átomos de hidrogeno amina (HN), oxígeno amina (ON) y oxigeno acrilato (OP) ya que son los que están en contacto directo con la superficie. Los resultados se han mostrado en la Figura 5-9 y Figura 5-10 para cationes monovalentes y divalentes respectivamente, a la densidad superficial de carga  $-0.03$ ,  $-0.06$  y  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . Como se observó en la Figura 5-4 a  $-0.03 \text{ C/m}^2$  existe la mayor adsorción del polímero sobre la superficie, esto también se evidencia en los mapas de adsorción. En la Figura 5-9 se observa para la serie monovalente varias zonas de adsorción del polímero sobre

la superficie, donde mayormente ocurre en silanoles no ionizados, y una baja porción está por sobre los sitios cargados o silanoles ionizados. Se observa que donde existe mayor densidad de adsorción es cerca de los silanoles dentro del plano debido a que estos tienen los oxígenos mejor expuestos al medio para formar los puentes hidrógenos OH-NH (Figura 5-5). A medida que aumenta la densidad de carga de la superficie y existen más grupos cargados, los mapas muestran que la densidad de adsorción de la HPAM se acota más entre estos grupos cargados generando adsorciones más puntuales sobre la superficie. La cantidad de HPAM adsorbida en cuarzo se calcula para todas las densidades de carga y cationes considerados en este estudio y se representa en mapas bidimensionales. Se consideran todas las interacciones posibles por puente hidrógeno y por puente de sal. Los resultados se muestran en la Figura 5-9 para la adsorción en presencia de cationes monovalentes y en la Figura 5-10 para cationes divalentes. En presencia de cationes monovalentes y a baja densidad de carga superficial del cuarzo, la Figura 5-9 muestra que la adsorción de HPAM en cuarzo es significativa y se distribuye más uniformemente cuando el tamaño del catión es pequeño de acuerdo a la serie  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . La Figura 5-6 muestra que un mecanismo de adsorción es vía HB y la Figura 5-8 muestra que otro mecanismo es vía puentes de sal mediados por cationes pequeños. En presencia de cationes monovalentes y a alta densidad de carga superficial del cuarzo, la Figura 5-9 muestra que la adsorción de HPAM es algo menor y menos distribuido que a baja carga superficial y que es mayor para cationes pequeños y grandes y prácticamente nulos para cationes de tamaño intermedio. En la condición de alta carga superficial del cuarzo, la Figura 5-6 sugiere que la adsorción no ocurre vía HB para ningún catión monovalente, la Figura 5-8 muestra que la adsorción vía puente de sal OH-M-ON tampoco ocurre para cationes pequeños pero que sí ocurre para cationes grandes y que tampoco ocurre para puentes de sal OH-M-OP. Así, los resultados de la Figura 5-9, que incluyen todos los posibles puentes entre HPAM y cuarzo, sugieren que a baja densidad de carga superficial del cuarzo (1) en presencia de cationes pequeños operan HB y puentes de sal tipo OH-M-OP y (2) en presencia de cationes grandes la adsorción de HPAM ocurre casi exclusivamente vía puentes de sal tipo OH-M-ON, y que a alta densidad de carga superficial del cuarzo (1) en presencia de cationes pequeños la adsorción de HPAM ocurre escasamente y vía puentes de sal OH-M-ON y (2) en presencia de cationes grandes la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal OH-M-ON. La Figura 5-10 muestra que la adsorción de HPAM sobre cuarzo a cualquier condición de carga superficial del cuarzo es menor y más localizada en presencia de cationes divalentes que en cationes monovalentes. La figura también muestra que la adsorción de HPAM aumenta con el tamaño del catión de acuerdo a la serie  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ . De acuerdo con la Figura 5-7 y Figura 5-8 la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal.

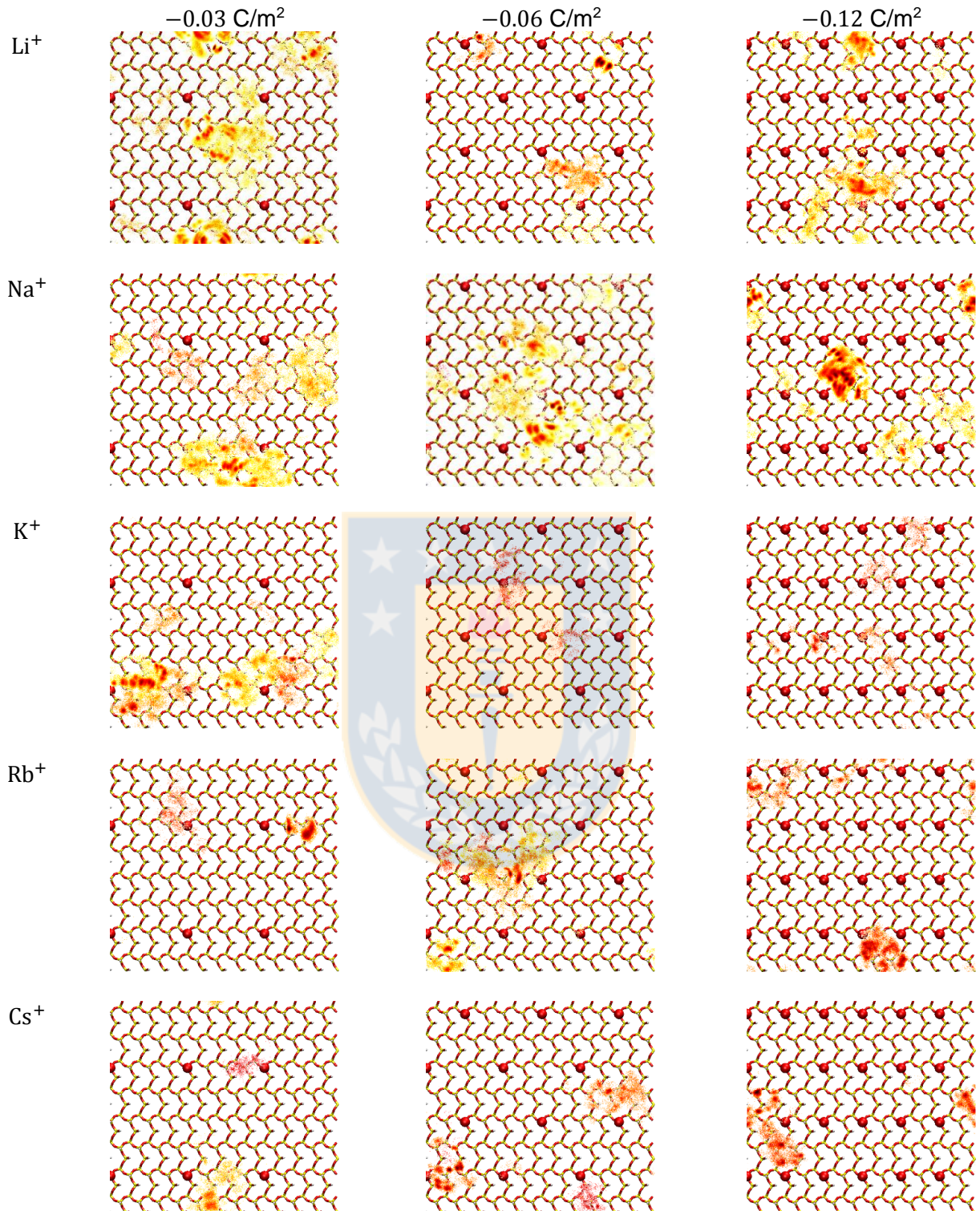


Figura 5-9 Mapas de adsorción de  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de una cadena HPAM sobre una superficie de cuarzo (101) para una gama de densidades de carga y pH en cationes monovalentes a 300 K. El silanol desprotonado fuera del plano es representado por una esfera roja en el centro del mapa. La densidad de HPAM adsorbida se representa en escala de color logarítmica. Para mayor claridad, la cadena HPAM en los mapas se reduce al átomo HPAM que se conecta con la superficie del cuarzo a través de interacciones de tipo OP, ON o HN. Fuente: elaboración propia

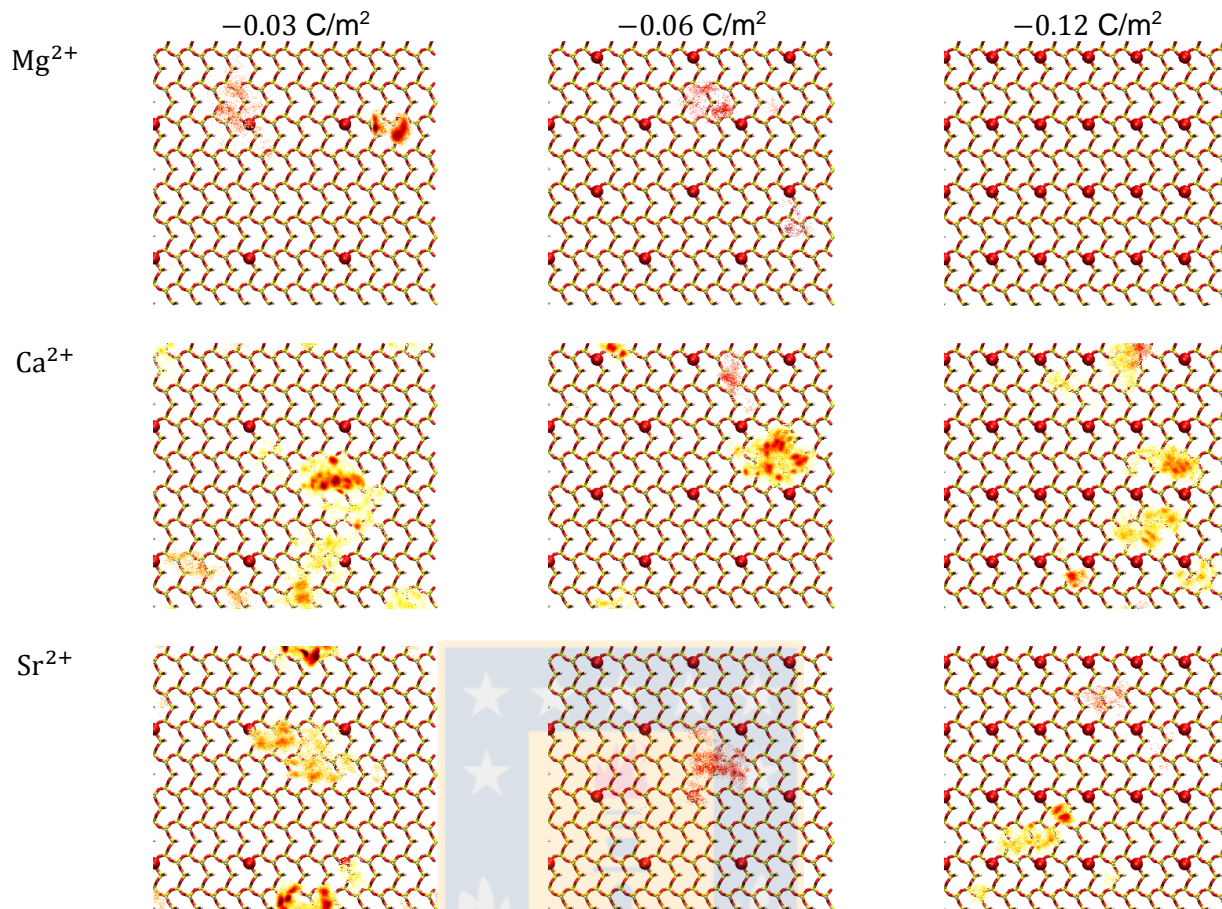


Figura 5-10 Mapas de adsorción de  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  de una cadena HPAM sobre una superficie de cuarzo (101) para una gama de densidades de carga y pH en cationes divalentes a 300 K. El silanol desprotonado fuera del plano es representado por una esfera roja en el centro del mapa. La densidad de HPAM adsorbida se representa en escala de color logarítmica. Para mayor claridad, la cadena HPAM en los mapas se reduce al átomo HPAM que se conecta con la superficie del cuarzo a través de interacciones de tipo OP, ON o HN. Fuente: elaboración propia

### 5.3.5 Conformación de HPAM adsorbida sobre cuarzo

La conformación de un polímero después de adsorbido en una superficie es muy importante porque determina la forma en que queda disponible para interactuar con otras superficies. Algunos autores han sugerido una descripción estadística de un polímero que se adsorbe en términos de configuraciones simples con bucles, trenes y colas (Silberberg 1968, Hoeve 1970). Esta descripción ha sido usada posteriormente en numerosos trabajos (ver por ejemplo Carnal y Stoll 2011b). La Figura 5-11 muestra un cartoon con la definición de estos descriptores geométricos de la conformación de una cadena típica de polímero. Una forma de describir la conformación de una cadena de polímero como HPAM es reducirla al backbone de la cadena constituido por átomos de carbono y luego determinar la proporción de estos átomos que participan en bucles, trenes y colas. La descripción se complementa con el espesor de la cadena adsorbida que equivale a la longitud de la cola más larga. Claramente los átomos de carbono que participan en trains no son carbonos



adsorbidos sobre el cuarzo sino átomos que se posicionan muy cerca de la superficie entre puntos de adsorción, seas puentes hidrógeno o puentes de sal, lo importante de identificar estos átomos de carbono es que no participan en lazos ni colas, estos últimos son clave en agregación multipartículas.

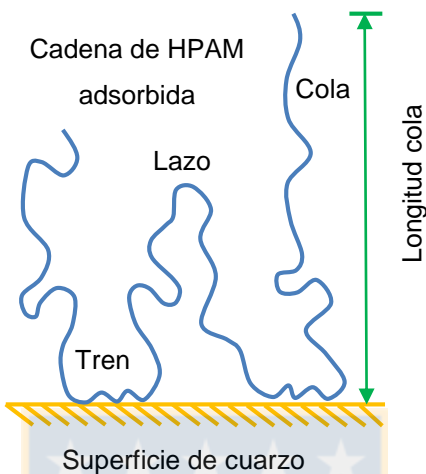


Figura 5-11 Descriptores geométricos de la conformación de una cadena de polímero representada por su backbone de átomos de carbono. Los átomos de carbono conforman trenes, lazos y colas. El polímero adsorbido tiene un espesor definido por la longitud de su cola más larga. Fuente: elaboración propia

Definimos que un átomo de carbono de la cadena de HPAM es parte de un tren si la distancia de este átomo a la superficie de cuarzo es de 0.9 nm o menos, esta distancia es aproximadamente la suma de la distancia típica de un puente de adsorción ( $\sim 0.5$  nm) y el tamaño de la unidad acrilato o acrilamida que participa del puente ( $\sim 0.3$  a  $0.4$  nm), en otras palabras es la distancia de un átomo de carbono del backbone de la cadena de HPAM a la superficie de cuarzo. Los átomos de carbón del backbone que no son parte de un tren participan en lazos y colas. La Figura 5-12 muestra la fracción de átomos de carbono del backbone de HPAM que participa en trenes, la fracción que participa en colas, y la fracción que participa en lazos. La estadística de la Figura 5-12 es construida en base a datos correspondientes a 80 ns en la etapa de producción de la simulación. Claramente la estadística de la Figura 5-12 es ruidosa sin embargo en términos generales se puede decir que en presencia de cationes monovalentes y divalentes la fracción de HPAM en trenes crece con el tamaño del catión, la fracción de HPAM que forma colas disminuye con el tamaño del catión, y la fracción de HPAM que forma lazos también disminuye con el tamaño del catión. Los resultados confirman que la adsorción de HPAM es muy pobre (ver Figura 5-4), fracción de carbonos en trenes menor a 7%, que los puntos de adsorción son contiguos por lo que no hay posibilidad de formar lazos, a lo más 5%, y finalmente que la mayor parte de HPAM se encuentra formando largas colas, 90% o más. Este comportamiento se acentúa en presencia de cationes de menor tamaño, tanto en

la serie monovalente como en la serie divalente. Esto es sumamente interesante porque cada cola podría hacer lo mismo en otra partícula y así sucesivamente, esta es la base mecánica de los renombrados puentes poliméricos que operan en procesos de floculación en presencia de polímeros de alto peso molecular.



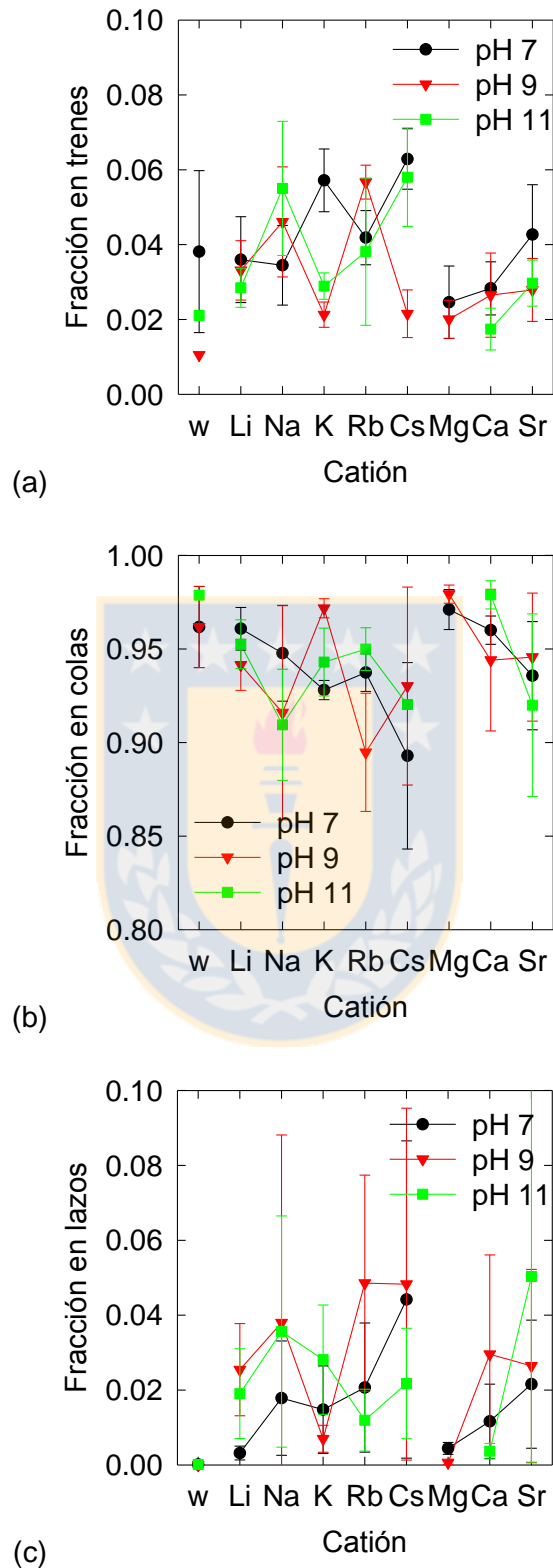


Figura 5-12 Fracciones de átomos de carbono que participan en trenes, lazos y colas a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 (-0.03 C/m<sup>2</sup>), pH 9 (-0.06 C/m<sup>2</sup>) y pH 11 (-0.12 C/m<sup>2</sup>), en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K. Fuente: elaboración propia

El espesor de la cadena de HPAM adsorbida es determinado a partir de la longitud de la cola más larga, medida desde el plano zero en la superficie de cuarzo. Los resultados se muestran en la Figura 5-13 para tres densidades de carga superficial del cuarzo, en agua pura y en presencia de cationes monovalentes y divalentes. Los resultados en agua pura muestran que la longitud de las colas aumenta con la densidad de la carga superficial, claramente debido a un aumento de la repulsión electrostática. Las colas son largas, ca. 6.5 nm, cuando la carga es alta ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y cortas, ca. 4.5 nm, cuando la carga es baja ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ). En presencia de electrolitos es difícil deducir una tendencia de la longitud de colas en función del tipo de electrolito, pero si se puede decir que los electrolitos reducen los campos eléctricos repulsivos lo que permite algo más de adsorción de HPAM sobre el cuarzo y por tanto la longitud de las colas disminuye, ca. 4 nm. Es interesante comparar las longitudes de cola de la Figura 5-13 con el radio de giro de la misma cadena de HPAM en agua pura y en presencia de electrolitos, esta última es de solo 2 nm cuando la concentración de sal es 0.66 M (ver Quezada et al. 2017a) y debería ser aún menor si la concentración aumenta a 0.86 M. En presencia de cuarzo los cationes se reparten entre la superficie de cuarzo y la cadena de HPAM y además se sabe que a alta carga el cuarzo es más atractivo para los cationes que la cadena de HPAM, entonces se espera que la cadena de HPAM sea menos apantallada en presencia de cuarzo y por tanto aún adsorbida sobre el cuarzo sus colas terminan siendo más largas, una vez más debido a repulsión electrostática.

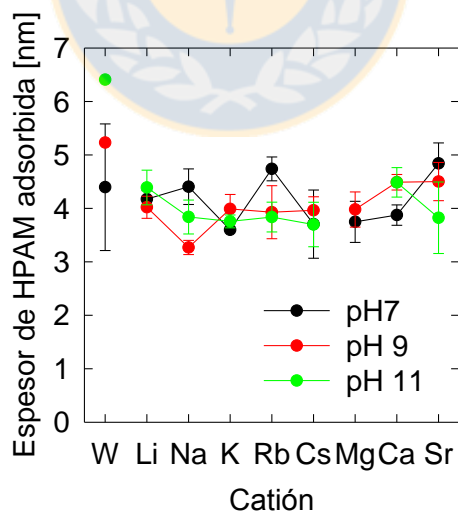


Figura 5-13 Espesor de la cadena adsorbida de HPAM, medido como la longitud de la cola más larga de la cadena de HPAM, sobre superficies de cuarzo (101) a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de agua y cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K. Fuente: elaboración propia

### **5.3.6 Tiempo de vida de las interacciones HPAM-cuarzo**

Para conocer el tiempo de vida o duración de las interacciones entre la superficie de cuarzo y la cadena de HPAM se realizaron simulaciones a partir de configuraciones de equilibrio de las dos interacciones observadas en los resultados de la Sección 3.3, esto es, puente hidrógeno y puente salino. En primer lugar se determina el tiempo de vida del puente hidrógeno más frecuente encontrado en la simulación, el puente entre el hidrogeno del silanol (HH) con el oxígeno del grupo acrilamida (ON) (ver Figura 5-5a y Figura 5-6). Para ello se escogió una configuración donde solo existiera un puente hidrógeno HH-ON para evitar que otra interacción pudiera afectar los resultados. La Figura 5-14 muestra la distancia de equilibrio cuarzo-HPAM, entre centros hidrógeno y oxígeno del puente HH-ON, y el tiempo de duración de este puente para distintas densidades de carga superficial del cuarzo, o pH de la solución, y para todos los cationes de interés. La Figura 5-14a muestra que la distancia del puente hidrógeno HH-ON es independiente del tipo de catión presente y de la densidad de carga superficial del cuarzo, y que alcanza un valor cercano a 0.2 nm propio de una interacción dador-aceptor moderadamente electrostática (Jeffrey y Jeffrey, 1997). La Figura 5-14b muestra que el tiempo de vida promedio del puente HH-ON es a lo más de 5 ns y que no existe dependencia clara respecto a tipo de sal y densidad de carga superficial del cuarzo. También se determina el tiempo de vida de uno de los puentes de sal más frecuente encontrados en la simulación, es decir, el puente entre el oxígeno de un grupo silanol protonado y el oxígeno de una unidad de acrilamida de la cadena de HPAM mediado por un catión, esto es, interacción OH-M-ON (ver Figura 5-7a y Figura 5-8a). La Figura 5-15 muestra la distancia de equilibrio cuarzo-HPAM, entre centros de oxígenos en un puente OH-M-ON, y el tiempo de duración de este puente para distintas densidades de carga superficial del cuarzo, o pH de la solución, y para todos los cationes de interés. La Figura 5-15a muestra que la distancia del puente de sal es prácticamente independiente del tipo de catión presente y de la densidad de carga superficial del cuarzo, y que alcanza un valor entre 0.4 y 0.5 nm equivalente al radio hidratado de los cationes considerados aquí. La Figura 5-15b muestra que el tiempo de vida promedio del puente OH-M-ON es menor a 1 ns en presencia de cationes monovalentes y que decae fuertemente con el tamaño de cationes divalentes. El otro puente de sal más frecuente en la simulación es el que se establece entre el oxígeno de un grupo silanol protonado y el oxígeno de una unidad de acrilato de la cadena de HPAM mediado por un catión, esto es, interacción OH-M-OP (ver Figura 5-7b y Figura 5-8b). La Figura 5-15 muestra la distancia de equilibrio cuarzo-HPAM, entre centros de oxígenos en un puente OH-M-OP, y el tiempo de duración de este puente para distintas densidades de carga superficial del cuarzo, o pH de la solución, y para todos los cationes de interés. La Figura 5-15c muestra que la distancia del puente de sal alcanza un valor entre 0.3 y 0.4 nm algo menor que en puentes OH-M-ON, aún así la distancia

es comparable con los radios hidratados de los cationes y que sea menor seguramente se debe a que en puentes de este tipo las fuerzas electrostáticas presentes son más intensas que en puentes OH-M-ON porque las cargas que intervienen son explícitas. La Figura 5-15d muestra que el tiempo de vida promedio del puente OH-M-OP decae fuertemente con el tamaño de cationes monovalentes y con la densidad de la carga superficial del cuarzo. La misma figura muestra que el tiempo de vida decae fuertemente con el tamaño de cationes divalentes. Los resultados de la Figura 5-15d son muy concordantes con la probabilidad de existencia de los puentes OH-M-OP (ver Figura 5-8b), probabilidad que decrece con el tamaño del catión y con la densidad de carga superficial del cuarzo. El tiempo de vida máximo de puentes OH-M-OP mediados por  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  a baja carga sobre el cuarzo es alrededor de 10 ns. Es interesante notar que puentes OH-M-OP y OH-M-ON mediados por  $\text{Mg}^{2+}$  son extremadamente estables si es que se llegan a formar (la probabilidad es nula de acuerdo a la Figura 5-8), el tiempo de vida es muy superior al límite máximo de 20 ns impuesto en nuestras simulaciones y que se muestra en la Figura 5-15, posiblemente la vida de estos puentes sea del orden de los 1000 ns similar al tiempo de renovación de la capa de hidratación del  $\text{Mg}^{2+}$  (Ohtaki y Radnai, 1993).

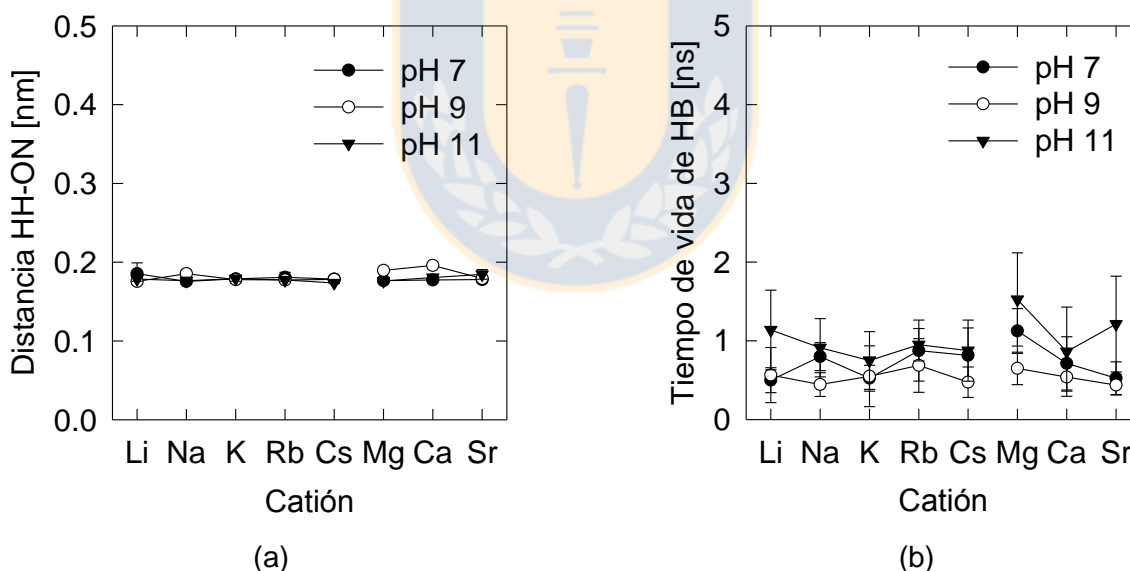


Figura 5-14 Estabilidad de puente hidrógeno HH-ON a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K, (a) distancia de equilibrio centro-centro entre hidrógeno y oxígeno y (b) tiempos promedio de vida. Fuente: elaboración propia

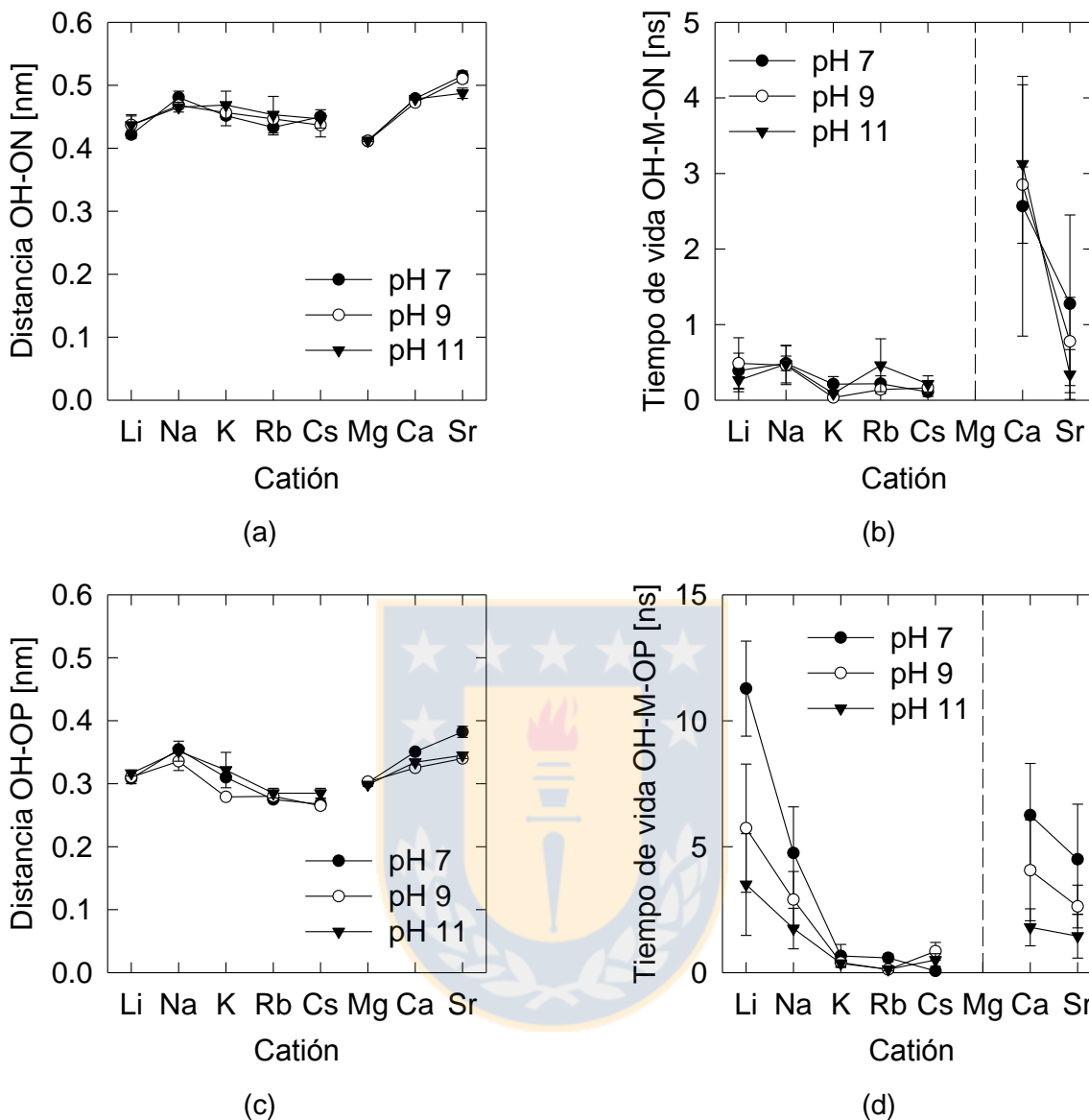


Figura 5-15 Estabilidad de puentes de sal OH-M-ON y OH-M-OP a distintos pH (densidad de carga superficial de cuarzo), pH 7 ( $-0.03 \text{ C/m}^2$ ), pH 9 ( $-0.06 \text{ C/m}^2$ ) y pH 11 ( $-0.12 \text{ C/m}^2$ ), y en presencia de cationes monovalentes y divalentes a concentración de 0.86 M y 300 K, (a) y (c) distancias de equilibrio centro-centro entre oxígeno y oxígeno, y (b) y (c) tiempos promedio de vida. Fuente: elaboración propia

Estos últimos resultados sobre los tiempos de vida de las distintas interacciones o puentes entre cuarzo y HPAM pueden ser de la mayor importancia porque siendo muy cortos no respaldan la idea extendida en la literatura y más aún en las aplicaciones sobre puentes estables y duraderos. Los resultados aquí muestran que los puentes entre cuarzo y HPAM son escasos y que sus tiempos de vida son cortos, pero esto finalmente es una buena noticia respecto a la eficiencia de HPAM, y posiblemente otros floculantes, porque su interacción intermitente con el cuarzo hace posible un mayor número de contactos y una mayor agregación de partículas.

## 5.4 Conclusiones

Se han efectuado simulaciones moleculares para estudiar la interacción de polímeros cargados de HPAM sobre una superficie cargada de cuarzo (101) en un ambiente salino a pH neutro y alto. En agua pura y a baja carga eléctrica superficial la adsorción de HPAM sobre cuarzo es mínima, y a cargas más altas es prácticamente nula, debido fundamentalmente a repulsión electrostática. En presencia de cationes monovalentes y para una carga superficial dada, la adsorción de HPAM decrece a medida que aumenta el tamaño del catión, lo que es esperable si se considera que cationes más pequeños, neutralizan mejor tanto al cuarzo como a la cadena de HPAM. La tendencia de los cationes divalentes también es influida por la densidad de carga y se observa una tendencia de adsorción contraria a los cationes monovalentes. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM sobre cuarzo a cualquier condición de carga superficial del cuarzo es menor y más localizada en presencia de cationes divalentes que en cationes monovalentes y que la adsorción de HPAM aumenta con el tamaño del catión divalente. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal, los puentes hidrógeno son débiles y de muy corta vida. Una forma de describir la conformación de una cadena de HPAM adsorbida sobre cuarzo es reducirla al backbone de la cadena constituido por átomos de carbono y luego determinar la proporción de estos átomos que participan en bucles, trenes y colas. En términos generales se puede decir que la adsorción de HPAM es muy pobre, la fracción de carbonos en trenes es baja, menor a 7%, los puntos de adsorción son contiguos por lo que no hay posibilidad de formar lazos, a lo más 5%, y que la mayor parte de HPAM se encuentra formando largas colas, 90% o más. Este comportamiento se acentúa en presencia de cationes de menor tamaño, tanto en la serie monovalente como en la serie divalente. Esto es sumamente interesante porque cada cola podría hacer lo mismo en otra partícula y así sucesivamente, esta es la base mecánica de los renombrados puentes poliméricos que operan en procesos de floculación en presencia de polímeros de alto peso molecular. Finalmente, los tiempos de vida de las distintas interacciones o puentes entre cuarzo y HPAM son extremadamente cortos lo que puede ser de la mayor importancia porque no respaldan la idea extendida en la literatura y más aún en las aplicaciones sobre puentes estables y duraderos. Los resultados aquí muestran que los puentes entre cuarzo y HPAM son escasos y que sus tiempos de vida son cortos, pero esto finalmente es una buena noticia respecto a la eficiencia de HPAM, y posiblemente otros floculantes, porque su interacción intermitente con el cuarzo hace posible un mayor número de contactos y una mayor agregación de partículas.



## Capítulo 6

# Comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculados en soluciones concentradas de cloruros metálicos monovalentes

Sílice y cuarzo representa al segundo mineral más común en la corteza terrestre. La interfaz agua-sílice es central en el procesamiento de un gran número de sistemas minerales y en las propiedades de flujo en suspensiones particuladas. En particular, estas propiedades de flujo definen el límite superior al procesamiento de suspensiones de relave en la industria minera y últimamente en la recuperación de agua. En algunas regiones del mundo, la escasez de agua dulce ha presionado a la industria en utilizar agua de mar, ya sea salada o parcialmente desalinizada. Aquí se analiza el impacto de cloruros álcali monovalente, que son típicos en agua de mar, en el comportamiento viscoelástico de sedimentos de sílice floculada a concentración típica de sistemas en el espesador. Las muestras de sedimento fueron sujeto a test de arrastre-recuperación. Todos los sedimentos exhiben comportamiento viscoelástico no lineal, deducido de las relaciones de esfuerzo aplicado con la complianza. Interesantemente, los ensayos de arrastre-recuperación se observó estar relacionados a la serie Hofmeister,  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ , con  $Cs^+$  produciendo las menores recuperaciones que  $Li^+$ . El esfuerzo de fluencia, deformación crítica y energía crítica de deformación de los sedimentos se observó ser mayor para sales maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ) comparado con sales breaker ( $K^+$  y  $Cs^+$ ), debido al fuerte enlace en la red de partículas. El trabajo aporta nuevas decisiones sobre el uso de agua de mar o parcialmente desalinizada en el procesamiento de minerales con implicaciones directas para el transporte de relaves, manipulación y recuperación de agua.

### 6.1 Introducción

El uso de agua de mar o parcialmente desalinizada para procesar yacimientos mineros parece ser la única solución sustentable en regiones severamente áridas con limitados recursos hídricos (Alvarez y Castro, 1976; Fan et al., 1987; Castro y Laskowski, 2011; Cisternas y Gálvez, 2014; Laskowski y Castro, 2015). La industria ha hecho grandes esfuerzos en optimizar el uso de agua en sus operaciones, como en lixiviación (Torres et al., 2013; Hernández et al., 2015) y flotación (Ramos et al., 2013; Wang y Peng, 2014; Lucay et al. 2015; Jeldres et al. 2016, Jeldres et al. 2017a) y también en lograr el objetivo primordial de cerrar el ciclo de agua reutilizando el agua industrial en

la planta, pero estos esfuerzos no han sido satisfactorios y la pérdida de agua en los relaves generalmente excede los 0.75 m<sup>3</sup> por tonelada de mineral procesado. Para compensar el déficit de agua dulce, el agua de mar para procesar el mineral ya es una realidad, aunque enfrenta dificultades en la actualidad. El uso directo de agua de mar sin tratamiento es problemático debido a que mucho de los procesos de separación no ha sido adaptado para usar una alta carga salina. El resultado es la pérdida de eficiencia obteniendo menor cantidad de mineral recuperado. A pesar de este impacto negativo, a nivel de mar y a la altura de las faenas su uso es económico e incluso puede ser considerado eco-amigable (Lee et al., 2011; Lapuente, 2012), pero requiere una inversión en aditivos químicos especiales capaces de operar en ambientes de alta carga salina. Desalinización parcial o total significa una mejora en términos metalúrgicos provenientes del agua de mar pero los costos aún son altamente prohibitivos en regiones donde la minería ocurre en una altitud considerable. Una posibilidad interesante para estas regiones es aprovechar la locación de las plantas y usar inconsistentes energías renovables como solar para mover el agua de mar, directa o desalinizada, al tope de las montañas para almacenamiento en reservorios naturales (un ejemplo es el proyecto "The Mirror of Tarapaca", Valhalla (2017), que una vez construida se ubicara en el desierto de Atacama, uno de los más áridos del planeta). Como método para almacenar energía, el agua luego se llevaría aguas abajo para generar electricidad durante los tiempos que se requieran energía en mayor cantidad. Además que provee una fuente de agua relativamente barata para operaciones mineras a alta altura. En contraste, el ciclo de agua en la minería es críticamente dependiente de la pérdida de agua en los relaves, las propiedades reológicas de las pulpas son definidas por el porcentaje de sólidos que posee el consolidado son factores determinantes para la recuperación de aguas, almacenamiento de relaves y la energía necesaria para transportar y manejo de los relaves (Rose-Innes y Nossel, 1983). Debido a que la minería cada vez usa mayores volúmenes de agua con alta carga salina para sus procesos hay una gran necesidad de mejorar la comprensión del impacto de las sales en el procesamiento mineral. Particularmente interesa conocer cómo afectan los iones disueltos en las propiedades reológicas de sedimentos y pulpas mineras. Una práctica común en la evaluación de propiedades reológicas es ajustando curvas usando modelos viscoplásticos como el de Bingham (1916) o Herschel-Bulkley (1926). El objetivo es poder interpretar la física de los parámetros ajustados de los modelos y determinar las propiedades reológicas. Por ejemplo, la fortaleza de una red formada por una suspensión floculada es representada por el esfuerzo de fluencia donde en estos modelos simples describen una abrupta transición entre un sólido rígido y un líquido viscoso (por ejemplo Bird et al., 1983; Hartnett y Hu, 1989; Liddell y Boger, 1995; Moller et al., 2009; Ovarlez et al., 2013; Coussot, 2014). Si bien ha habido debate en el pasado si dicha transición es solamente el cambio entre dos estados líquidos con viscosidades distintas y

por ende cuestionar si el esfuerzo de fluencia realmente existe (Barnes y Walters, 1985; Barnes, 1999), el estado tipo sólido ciertamente es observable en escalas de tiempo realistas en la ingeniería. En esta sección del trabajo se continuará utilizando el esfuerzo de fluencia como un indicador del esfuerzo de la fase sólida a la cual ocurre el rompimiento de la red floculada, tomando en cuenta que el esfuerzo de fluencia no es único y que depende de la magnitud del esfuerzo aplicado en mediciones a esfuerzo constante y/o a velocidad de cizalle en mediciones a velocidad constante (Buscall et al., 2015), pero efectuados en una forma comprensible. Desde el punto de vista mecánico, las variaciones del esfuerzo de fluencia son descritas por una compensación entre la cooperación en la deformación por fracturas en la red que disminuyen la magnitud del esfuerzo medido y el esfuerzo viscoso que aumenta el valor, por ende se genera una dependencia en la velocidad de cizalle. Por ende, se utilizarán otros descriptores que pueden ser más apropiados para los sedimentos floculados de sílice de interés en este trabajo. El concepto de esfuerzo de fluencia es ampliamente utilizado para el diseño y control en los procesos mineros (Boger, 2013; Ovarlez et al., 2015) y por ello es de gran interés determinar la relación entre el comportamiento reológico de la suspensión y las fuerzas de interacción entre las partículas que la componen (Richmond et al. 1998; Zhou et al. 2001; Au et al. 2014; Jeldres et al. 2014; Au y Leong 2016). Tales determinaciones son significativamente más complejas en ambientes con alta carga salina (Acuña y Toledo, 2008; Acuña y Toledo 2011), por otro lado los contraiones debilitan la doble capa eléctrica de las partículas disminuyendo la repulsión electrostática dando paso a las fuerzas atractivas de van der Waals. El sistema en sí tiende a la aglomeración y la separación de fase por la adición de iones, sin embargo la presencia de iones en el medio acuoso altera la estructura del agua y por ende la viscosidad de la pulpa. Si los iones disueltos son los llamados estructuradores o 'maker' ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$ ) entonces la viscosidad aumenta, disminuyendo la migración de las partículas, pero si los iones son destructores o 'breaker' entonces la viscosidad disminuye facilitando la migración y aglomeración (Hancer et al. 2001). Para más detalles de los iones maker breaker y estructura de agua ver Gurney (1953) y Du y Miller (2007). La adsorción de iones como se ha visto en el trabajo de simulación muestra la dificultad de iones de menor tamaño con alta densidad de carga de penetrar la superficie de las partículas debido a su capa hidratada (Moreira y Firoozabadi, 2010; Ozdemir et al., 2011). En principio la cantidad de sales disueltas puede parecer ventajoso, gracias a que promueven la agregación de las partículas y clarificar el agua, sin embargo la reología del sedimento aumenta a ciertas concentraciones de sólidos (el esfuerzo de fluencia disminuye con el tamaño de partícula al cuadrado (Zhou et al., 2001)). Debido a que las operaciones de espesamiento, transporte de relaves y manejo son limitados por la reología y usualmente operan a un valor máximo de esfuerzo de fluencia, la excesiva aglomeración es perjudicial para el flujo que sale por el fondo del espesador y

así entonces a la recuperación de agua. Necesario es evaluar el efecto de la sal en la reología de las suspensiones de sílice. Estudios recientes muestran que las superficies de sílice pierden sus características hidrofílica en soluciones donde incrementa las concentraciones de sal y la valencia del ion (Troncoso et al., 2014). Franks (2002) ha determinado que el potencial zeta de soluciones de sílice con sales monovalentes a pH mayor a su punto isoeléctrico siguen la serie Hofmeister  $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ , lo que significa que iones breaker disminuyen el potencial zeta más que un ion maker, esto puede implicar la mayor depresión de la doble capa por parte de iones breaker. Además, se ha demostrado que suspensiones de sílice flocculadas en ambientes salinos desarrollan una compleja red que resiste el stress de cizalle pero eventualmente fluyen (Jeldres et al. 2014; Stickland et al. 2015; Goñi et al. 2015). Sin embargo, la transición de solido a fluido ocurre para un rango de esfuerzos (Barrie et al., 2004; Uhlherr et al. 2005; Le Grand y Petekidis, 2008; Gibaud et al., 2010) dependiendo de la magnitud del esfuerzo aplicado. La comprensión profunda de la transición de fluencia está aún en estudio (Buscall et al., 2015), sin embargo el comportamiento viscoelástico en suspensiones flocculadas puede ser determinado usando pruebas de arrastre. Kumar et al. (2012) sugiere que los parámetros obtenidos de los ensayos de arrastre, energía de deformación crítica y deformación de fluencia crítica, son más apropiados como descriptores del comportamiento reológico que el esfuerzo de fluencia en suspensiones mineras. El objetivo de este capítulo es de evaluar el impacto de iones monovalentes en las propiedades viscoelásticas en suspensiones de sílice flocculadas usando ensayos de arrastre-recuperación en una configuración de veleta en una cubeta y relacionar el comportamiento reológico a la fortaleza de las interacciones subyacentes de la red flocculada. Este capítulo es de interés fundamental en el diseño y operación de espesadores, transporte y manejo de relaves, en presencia de sales.

## **6.2 Metodología**

Partículas de sílice ( $SiO_2$  ~99% Sigma-Aldrich S5631) cercanas a forma esférica tienen densidad de 2.6 g/cm<sup>3</sup>, con un tamaño promedio de 2  $\mu m$  (Franks, 2002), y un punto isoeléctrico (iep) de pH ~ 2. Cada ensayo comprendía 30g de polvo de sílice con una fracción volumétrica inicial de 0.05, el agua utilizada en todos los experimentos fue en una unidad Milli-Q<sup>TM</sup>. Sal es añadida hasta obtener una concentración de 0.6M, se utilizó cloruros monovalentes LiCl, NaCl, KCl (Chem Supply), CsCl (AJAX), todos se añadieron en ensayos independientes. El pH de la solución resultante fue ajustado utilizando NaOH (Chem Supply) hasta obtener un pH cercano a 7. Finalmente un flocculante aniónico de alto peso molecular basado en copolímero de acrilamida (AN934SH, SNF Australia) fue añadido a las soluciones salinas en una concentración de 40 g/ton. La dosis fue previamente analizada para dar una óptima velocidad de sedimentación y una baja turbiedad del clarificado (Jeldres et al. 2014,

Stickland et al. 2015). Suspensiones flocculadas con polímeros de alto peso molecular son altamente tixotrópicas y sensibles al cizalle, por ende se requiere un protocolo que minimice las perturbaciones en cada experimento. Después de ajustar el pH las soluciones de sílice fueron vigorosamente agitadas para obtener una mezcla homogénea y luego se añadieron 2.4 ml de una solución de flocculante para generar una dosis de 40 g/ton. El método de émbolo fue utilizado para promover mezclado y turbulencia de manera controlada (Gladman et al., 2005). Esto consistió en un disco perforado unido a una varilla donde se movió arriba y abajo 4 veces cada 6 segundos. La suspensión se dejó asentar por 24 horas cuando no se detectaron cambios en la altura del sedimento. Por contacto visual los flóculos fueron medidos en tamaño. No se midió el tamaño de los flóculos debido a que es difícil medir sin romper los flóculos como se ha demostrado en estudios previos el efecto de la deformación (este trabajo, Gladman et al., 2005; van Deventer et al., 2011; como también Nguyen et al., 2012 y Tanguay et al., 2014). La velocidad de cizalle en la pared del cilindro con un fluido laminar newtoniano es  $4Q/\pi r^3$ , donde  $Q$  es el flujo volumétrico y  $r$  es el diámetro del cilindro. Para una velocidad de embolo  $\sim 0.1$  m/s y agujeros  $\sim 1$  cm y una área disponible para el fluido de 60 %, la velocidad de cizalle newtoniana es del orden de 100 1/s. Las suspensiones son altamente no-Newtonianas y el comportamiento de las suspensiones se involucran como una función del tiempo debido al mezclado y la flocculación, así que la predicción de la verdadera velocidad de cizalle no es directamente posible. El método del embolo utilizado aquí fue desarrollado para obtener una buena mezcla de la pulpa sin un excesivo rompimiento de los flóculos (Jeldres et al. 2014, Stickland et al. 2015, Usher 2002). Este método obtiene resultados altamente reproducibles, como se observa en el bajo nivel de ruido en los ensayos de deformación a distintos esfuerzos. No se alteró el procedimiento de flocculación en este trabajo debido a que no se enfocó en investigar tendencias al cambiar la intensidad del mezclado. Después del asentamiento, el sobrenadante fue removido con una jeringa cuidadosamente para no perturbar el sedimento. Las propiedades reológicas del sedimento fueron evaluadas usando los ensayos de arrastre-recuperación con una geometría de veleta en una cubeta (diámetro de la veleta 1 cm, longitud 2 cm, y un diámetro de cubeta de 3.2 cm) en un reómetro de esfuerzo controlado (AR-G2, TA Instrument). La veleta fue colocada luego del asentamiento de la pulpa, después de remover el sobrenadante. No fue posible colocar la veleta durante el asentamiento debido a que la columna de sedimentación no cabe en el reómetro. La veleta siempre fue colocada en la misma posición, 1 cm debajo de la superficie del sedimento, que asegura que las mediciones son efectuadas a una concentración similar en cada caso (por encima del punto gel). Aunque la veleta puede generar perturbaciones durante la inserción, es mínimo comparado con otras geometrías usadas en reómetros (ver Nguyen y Boger, 1983). La amplia brecha con una razón de diámetros de cubeta a veleta de 3.2 fue escogida para eliminar errores

asociados al deslice de la pared y el fenómeno de bandas de cizalle comúnmente encontrado en configuraciones como pequeña brecha Couette, platos paralelos o plato-cono, utilizados para suspensiones floculadas (Barnes, 1995; Johnson et al., 2000; Fisher et al., 2007; Stickland et al. 2015) Luego de los ensayos reológicos, la concentración de sólidos en el sedimento fue medido gravimétricamente. En los ensayos de arrastre, como en Jeldres et al. (2014), un esfuerzo constante ( $\tau_{creep}$ ) fueron aplicados a las muestras por 1200 s, lo que dio por resultado un incremento en el ángulo de arrastre  $\theta$  en función del tiempo. Debido a que la configuración de amplia brecha fue utilizada la relación exacta entre el ángulo y la deformación es desconocida para materiales no Newtonianos y por ende el valor de deformación aparente de cizalle  $\gamma$  fue obtenido utilizando la ecuación de materiales lineales:

$$\gamma = \frac{2 \cdot \theta}{\left(1 - \left(\frac{r_v}{r_c}\right)^2\right)} \quad (1)$$

Donde  $r_v$  y  $r_c$  son el radio de la veleta y la cubeta respectivamente. La complianza aparente  $J$  es la deformación aparente de cizalle normalizado por el esfuerzo aplicado:

$$J = \frac{\gamma}{\tau_{creep}} \quad (2)$$

Para materiales con comportamiento viscoelástico lineal,  $J$  no es una función del esfuerzo aplicado y por ello dicho comportamiento es fácilmente identificado. Adicionalmente la energía crítica de deformación ( $W_y$ ), cuantifica la energía requerida para romper la red de partículas que es formada, se determina como:

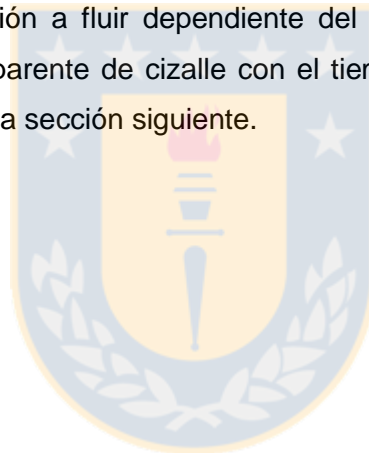
$$W_y = \tau_y \cdot \gamma_y \quad (3)$$

Donde  $\tau_y$  es el esfuerzo de fluencia (definido como el esfuerzo requerido para iniciar la fluidez) y  $\gamma_y$  es la deformación crítica de cizalle, esto es, el valor máximo de deformación justo antes de fluir o colapsar la red de partículas. La ecuación (1) es válida solo para materiales viscoelásticos lineales y por ende desviaciones son esperables debido a la no linealidad viscoelástica, sin embargo la determinación de la transición a la fluencia es más importante que un valor preciso de deformación y por ello se espera que las desviaciones usando este supuesto sean bajas y lineales a los valores reales de deformación y complianza (Buscall et al., 2015).

## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Deformación aparente

La Figura 6-1 muestra los resultados de varios ensayos de arrastre en la forma de evolución en el tiempo de la deformación aparente ( $\gamma$ ) para esfuerzos aplicados en aumento a suspensiones de sílice flocculadas con el polímero aniónico acrilamida con una dosis de 40 g/ton y un pH 7 ( $> i_{ep}$ ). Como en Jeldres et al. (2014), debajo del esfuerzo de fluencia la respuesta de la deformación de la suspensión presenta dos comportamientos marcados: (a) a tiempos cortos, bajo 0.1s, se observa un comportamiento típico en materiales viscosos pero en realidad es elasticidad instantánea que es retardada debido a la inercia inicial de la veleta, y (b) a tiempos largos, sobre 0.1s, el comportamiento muestra elasticidad retardada. Cuando el esfuerzo aplicado es menor al valor crítico ( $\tau_y$ ), la suspensión no fluye dentro del rango de tiempo del experimento. A esfuerzo sobre el valor crítico la suspensión muestra una transición a fluir dependiente del tiempo, identificado como un rápido incremento en la deformación aparente de cizalle con el tiempo. Las tendencias en la fluencia a distintas sales son discutidas en la sección siguiente.



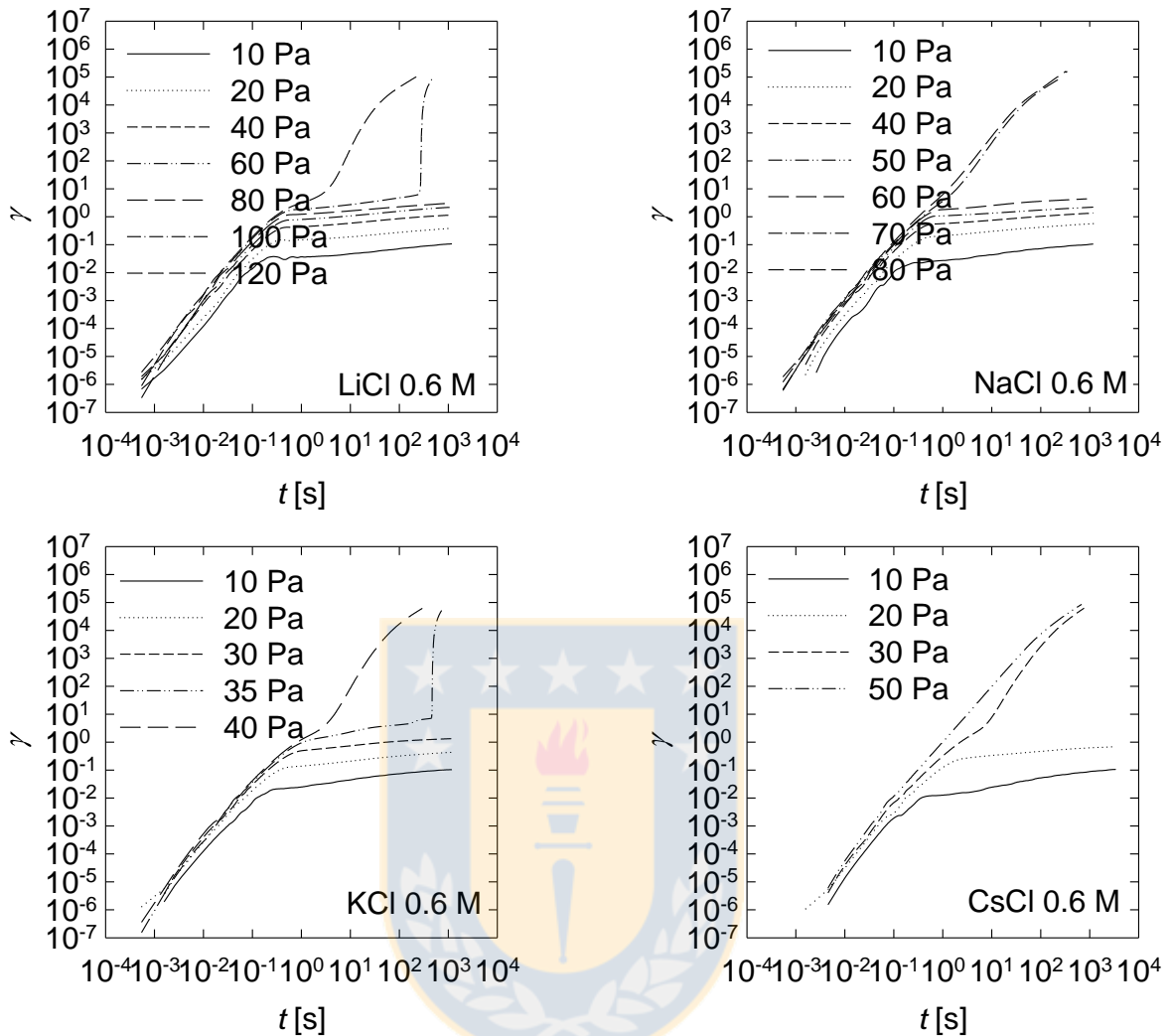


Figura 6-1 Deformación de cizalla aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones flocculadas de sílice a pH 7, con 0.6 M. Dosis de flocculante 40 g/ton. Fuente: elaboración propia

### 6.3.2 Recuperación

Las muestras de sedimento de sílice fueron expuestas a un esfuerzo constante por tiempos fijos (1200 s) y luego se retiró el esfuerzo para permitir la recuperación hasta un estado estacionario que en general demoró 120 s para todos los casos. La Figura 6-2 muestra el porcentaje de recuperación, la cual es una medida de la muestra de cuanto ha retornado a su estado inicial antes de aplicarle un esfuerzo y luego relajar, como una función del esfuerzo. Los resultados muestran que, una vez que el esfuerzo es removido, la suspensión recupera solo una fracción de su estado inicial, indicando una pérdida de energía atribuida a la componente viscosa del material. Por ende es evidente que las suspensiones de sílice poseen un comportamiento viscoelástico no lineal en vez de un comportamiento elástico lineal debajo de la fluencia. Claramente, el porcentaje de recuperación depende del tipo de sal usada en la formulación de las suspensiones de sílice pero más interesante,



el porcentaje de recuperación incrementa como la serie Hofmeister,  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ , con  $Cs^+$  produciendo menores recuperaciones que  $Li^+$ . Se demostrará luego que el porcentaje de recuperación de la suspensión es un indicador tanto de la fortaleza y de la naturaleza de la red formada por la presencia de la sal.

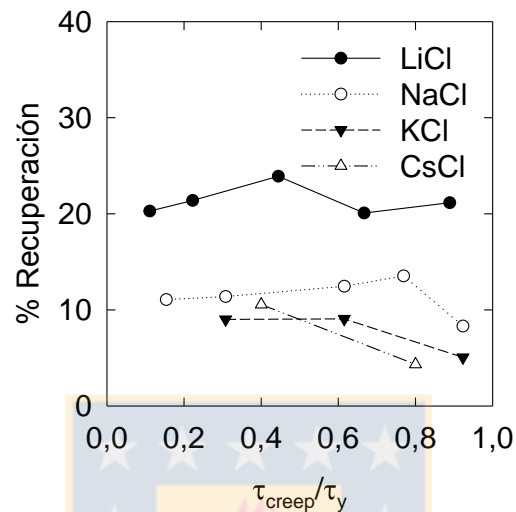


Figura 6-2 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus  $\tau_{creep}/\tau_y$  para sedimentos de sílice floclada a pH 7 0.6 M para sales monovalentes. Fuente: elaboración propia

### 6.3.3 Complianza aparente final

Una complianza aparente que es independiente del esfuerzo aplicado es característico de un material viscoelástico lineal. La data mostrada en la Figura 6-3 indica que no es el caso de los sedimentos de sílice floclada en presencia de sales. Esto es esperable basado en los resultados de la baja recuperación mostradas en la Figura 6-2. La complianza aparente en Figura 6-3 varía con el esfuerzo aplicado, siguiendo el comportamiento de un material viscoelástico no lineal. Para el rango de esfuerzos por debajo de la fluencia la complianza aparente sigue el comportamiento inverso de la serie Hofmeister, i.e., la complianza aumenta según la serie  $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ . A este rango de esfuerzos, la alta pendiente en relación entre  $J$  y  $\tau_{creep}$  para los sedimentos de sílice floclado en presencia de sales breaker ( $Cs^+$  y  $K^+$ ) revela un comportamiento fuertemente viscoelástico no lineal comparado con la moderada pendiente en presencia de sales maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ). Sedimentos en la presencia de sales maker son claramente menos deformables (baja complianza aparente) que en presencia de sales breaker.

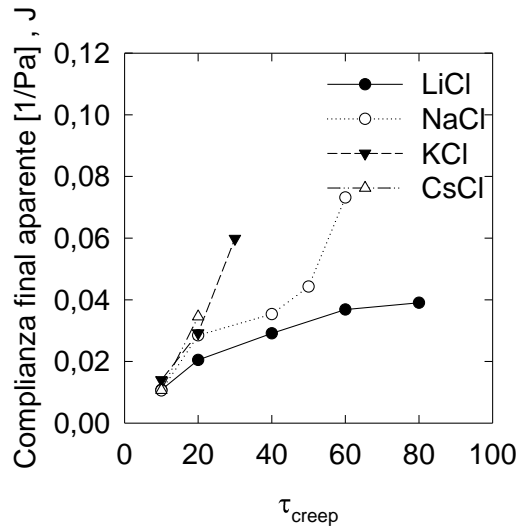


Figura 6-3 Complianza aparente para sales monovalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado para sedimentos de sílice floclada a pH 7 y 0.6M con distintas sales de cloruro de agua de mar. Fuente: elaboración propia

#### 6.3.4 Esfuerzo de fluencia de cizalle

El esfuerzo de fluencia  $\tau_y$  es determinado como el valor intermedio entre el valor máximo de esfuerzo que no se observó fluencia y el menor valor que si lo mostró dentro del rango de tiempo del ensayo (1200 s). De acuerdo a las Figura 6-4 el esfuerzo de fluencia varía con la presencia de sal siguiendo la serie Hofmeister  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ , con cationes breaker ( $Cs^+$ ) generando menores esfuerzo de fluencia que cationes maker ( $Li^+$ ). Este resultado es particularmente importante debido a que suspensiones no flocladas de sílice siguen la serie inversa de Hofmeister como se observó en el trabajo de Franks (2002). El resultados de la Figura 6-4 sugiere que el esfuerzo de fluencia es un buen indicador de la fortaleza de la red de partícula a las condiciones que los sedimentos fueron concedidos. El cambio de comportamiento de los sedimentos es significativo y fuera de error experimental como se observa en la Figura 6-4. Una posible causa de artefacto en la comparación es que los sedimentos seleccionados no están a la misma concentración de sólidos, se mostrará más adelante que no es un factor significativo. La compresibilidad de la pulpa varia con la dosis de floclante pero la compresibilidad se espera que sea proporcional al esfuerzo de fluencia, como se ha mostrado para un largo rango de materiales floclados. Por ende, se espera que las tendencias con las sales sea igual sin importar la dosis de floclante.

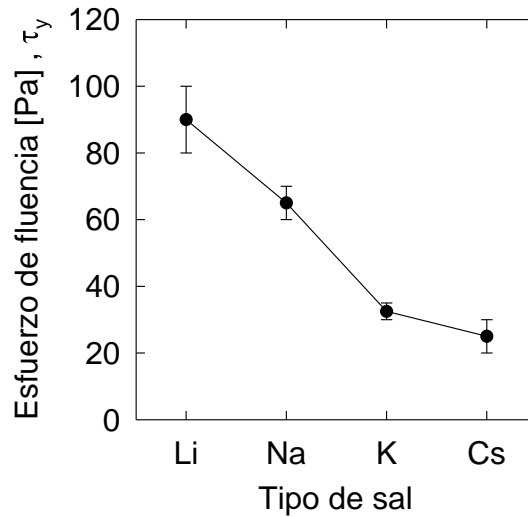


Figura 6-4 Esfuerzo de fluencia de cizalle en sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia

### 6.3.5 Fuerza de la red de partículas

La energía crítica de deformación  $W_y$ , que depende de la deformación crítica de cizalle  $\gamma_y$ , cuantifica la fortaleza de la red de partícula que se ha formado. La Figura 6-5a y Figura 6-5b muestran respectivamente que  $\gamma_y$  y  $W_y$ , para los sedimentos de sílice floculados, incrementan como la serie Hofmeister  $Cs^+ < K^+ < Na^+$ ,  $Li^+$  con  $Li^+$  y  $Na^+$  producen redes de partículas más fuertes que  $Cs^+$ . Claramente cationes maker, producen enlaces más fuertes que cationes breaker. En la Tabla 6-1 se compara la concentración de partículas en el sedimento y como se mencionó anteriormente, mientras que puede ser una fuente de error en la comparación de los ensayos a distintas sales, la ligera diferencia entre los valores entre LiCl y CsCl no es suficiente para explicar la alta energía de deformación mostrada anteriormente.

Tabla 6-1 Concentración de sólidos (fracción másica, peso/peso) de los sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6 M para distintas sales de agua de mar. Fuente: elaboración propia

Sal	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
Concentración sólidos	0.50	0.46	0.44	0.45

Las suspensiones de sílice a pH 7 en presencia de cationes maker ( $Li^+$ ) resisten mejor la deformación y si son deformados, el porcentaje de recuperación es mayor que en presencia de agua con cationes breaker. A pH 7, la sílice está por sobre su punto isoeléctrico por lo que está ligeramente cargada negativa, el agua alrededor de la sílice no está bien estructurada como lo es con alúmina

pero presenta un ordenamiento generando una capa de agua delgada. Los resultados de MD respaldan estas aseveraciones, donde en superficies cargadas de sílice el agua genera una capa de hidratación más débil que en superficies de alúmina donde si se observan capas más ordenadas y de mayor rango. La atmosfera iónica de la sílice a este pH está compuesta principalmente de cationes de la sal presente. Estos cationes también forman una atmosfera iónica en el flocculante aniónico. Cationes maker pueden penetrar profundamente en la capa de hidratación de la sílice produciendo una atmosfera con agua muy estructurada. El agua alrededor de las partículas de sílice y el agua alrededor de los monómeros del flocculante virtualmente no tienen diferencias. Cationes breaker son más grandes y por ende tienen una densidad de carga menor. Como consecuencia estos cationes no pueden penetrar muy profundo las capas hidratadas de la sílice y el flocculante, aun cuando el agua está menos estructurada, facilitando la movilidad del catión. El resultado es una red de partículas de sílice menos resistente a esfuerzos aplicados, con baja recuperación luego de deformarla y bajo esfuerzo de fluencia. De acuerdo al modelo de Torrie et al. (1989) la adsorción del flocculante sobre superficies debería ser similar cuando ambos tienen órdenes similares. Se ha observado en alúmina que esto ocurre (Jeldres et al. 2014, Goñi et al. 2015) y similarmente sedimentos de sílice muestran una red de partículas con un alto esfuerzo de fluencia y baja turbiedad (no reportada aquí) en presencia de sales maker como  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$ . El modo de producir sedimentos a partir del método de embolo y la ligera arbitrariedad de la remoción del sobrenadante junto con el procesamiento de los ensayos de arrastre pueden influir en una tendencia lineal en las Figura 6-5a y Figura 6-5b. La fortaleza de los sedimentos de sílice floccultada está acorde a los resultados obtenidos por MD en términos de la estabilidad de la adsorción del flocculante aniónico, donde para cationes maker como  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  se obtienen frecuencias y tiempos de duración más largos que con  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ .

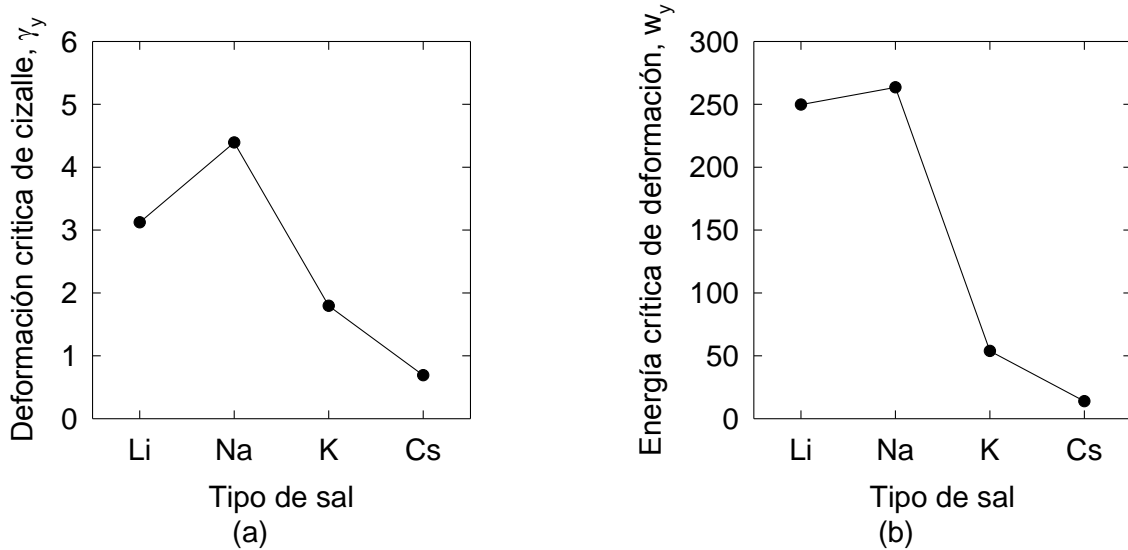


Figura 6-5 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de sedimentos de sílice flocculada a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia

## 6.4 Conclusiones

La energía crítica de deformación en las suspensiones de sílice flocculada aumenta como la serie Hofmeister para  $Cs^+ < K^+ < Na^+ \approx Li^+$ , con  $Li^+$  y  $Na^+$  producen una red de partículas más fuerte que con  $Cs^+$ . Cationes maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ) se observa que producen enlaces más fuertes que cationes breaker ( $K^+$  y  $Cs^+$ ). No solo es fuerte la red de partículas en sedimentos de sílice flocculada a pH 7 en presencia de sales maker, también son mejores para resistir esfuerzos aplicados y si se deforman muestran una gran capacidad para recuperar su estructura inicial. La respuesta está atribuida al conocimiento de que aun cuando la sílice es un maker débil a pH 7, una pequeña capa de hidratación es esperable encontrar en su superficie permitiendo adsorber cationes maker. Los cationes breaker de menor hidratación serán excluidos de la superficie. Los datos sugieren que procesos limitados por la reología se pueden beneficiar por una mayor presencia de iones breaker. La remoción selectiva de iones maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ) usando osmosis reversa o directa es en realidad posible y este trabajo ofrece una posible dirección a futuras investigaciones.

### Material complementario: Sales divalentes

Como trabajo complementario al original, se consideró el mismo estudio para sales cloruros divalentes  $MgCl_2$  y  $CaCl_2$  (Chem Supply) utilizando la misma metodología para genera sedimentos de sílice floculada a pH 7.

**Deformación aparente.** Los resultados de ensayos de arrastre se muestran en la Figura 6-6. Al igual que en cationes monovalentes, se observa el mismo comportamiento: (a) a tiempos cortos, bajo 0.1s, se observa un comportamiento típico en materiales viscosos pero en realidad es elasticidad instantánea que es retardada debido a la inercia inicial de la veleta, y (b) a tiempos largos, sobre 0.1s, el comportamiento muestra elasticidad retardada. Cuando el esfuerzo sobrepasa el valor crítico la suspensión muestra la transición a fluir obteniendo el esfuerzo de fluencia.

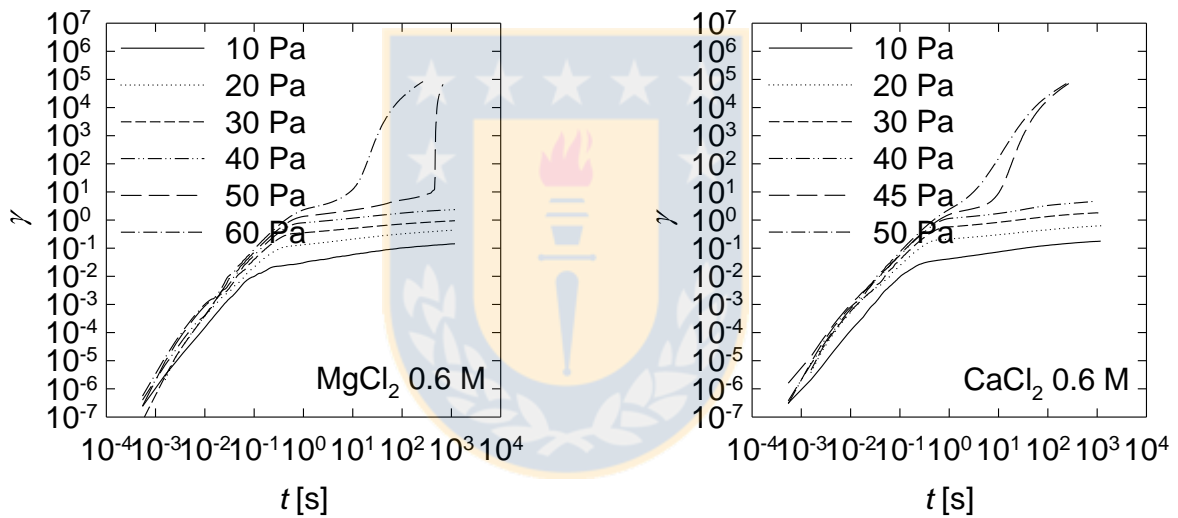


Figura 6-6 Deformación de cizalle aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones floculadas de sílice a pH 7, con 0.6 M. Dosis de floculante 40 g/ton. Fuente: elaboración propia

**Recuperación.** Se determinó el porcentaje de recuperación para las sales divalentes, la Figura 6-7 muestra que, al igual que en sales divalentes, la suspensión recupera solo una fracción de su estado inicial, indicando un comportamiento viscoelástico debajo de la fluencia. El porcentaje de recuperación sigue la serie  $Ca^{2+} < Mg^{2+}$ . Los porcentajes obtenidos son similares a los obtenidos en KCl y CsCl, por lo que es baja su recuperación para sales divalentes.

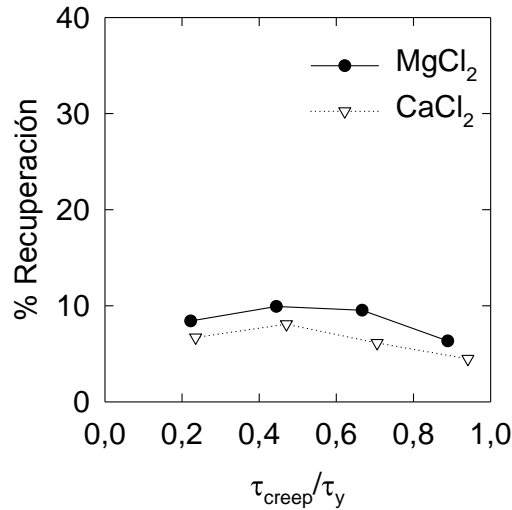


Figura 6-7 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus  $\tau_{creep}/\tau_y$  para sedimentos de sílice floculada a pH 7 0.6 M para sales divalentes. Fuente: elaboración propia

**Complianza aparente final.** La complianza obtenida de las curvas de arrastre para sedimentos de sílice floculada en presencia de sales divalentes se observa en la Figura 6-8. Al igual que cationes monovalentes se observa que también se produce un material viscoelástico no lineal debido a que la complianza es dependiente del esfuerzo aplicado. En este caso las curvas siguen un comportamiento inverso en la serie Hofmeister, la complianza aumenta según la serie  $Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . La mayor pendiente para CaCl<sub>2</sub> muestra que en presencia de esta sal el comportamiento es más no lineal y es más deformable que MgCl<sub>2</sub>.

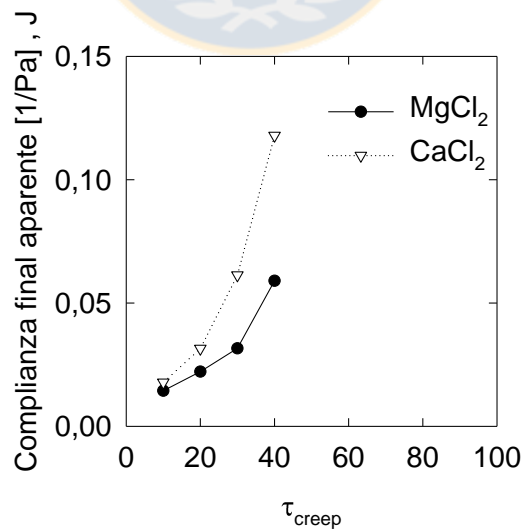


Figura 6-8 Complianza aparente para sales divalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado para sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M con distintas sales de cloruro de agua de mar. Fuente: elaboración propia

**Esfuerzo de fluencia y concentración de sólidos.** Se compararon los resultados de esfuerzo de fluencia y concentración de sólidos con los obtenidos para sales monovalentes. La Figura 6-9a muestra la comparación, se observa que para sales divalentes el esfuerzo de fluencia es menor que en sales de LiCl y NaCl pero mayor que sales KCl y CsCl. Se observa al igual que en las curvas de recuperación que para sales divalentes sigue la tendencia  $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ . Además se comparó la concentración de sólidos que posee el sedimento de sílice floculado en la Figura 6-9b, existe una tendencia similar al presentado en el esfuerzo de fluencia sin embargo el rango en que los sedimentos se mueven es diluido por lo que su efecto no es crítico o introduce artefacto en los resultados.

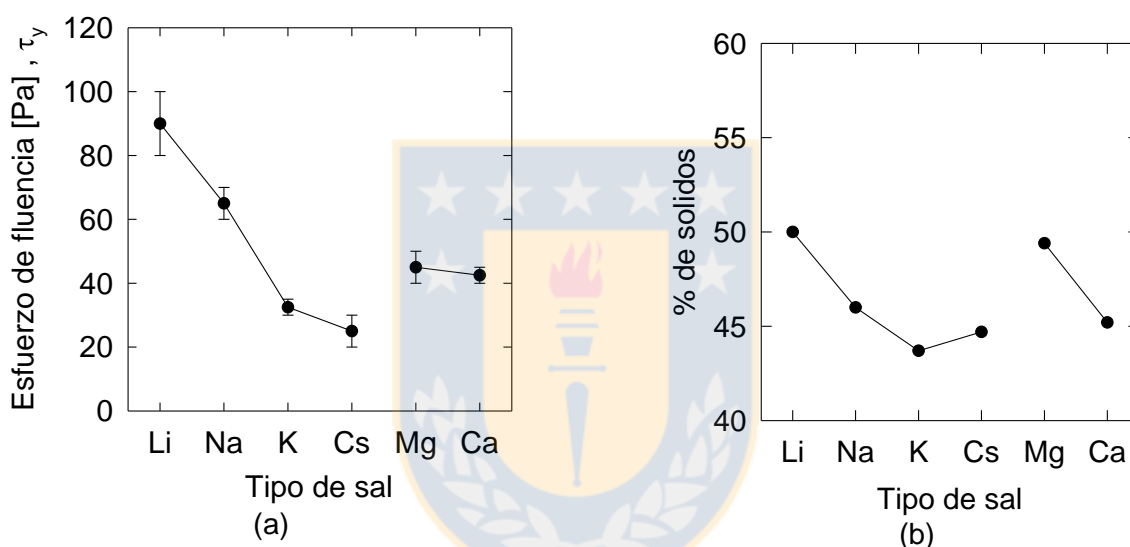


Figura 6-9 (a) Esfuerzo de fluencia de cizalle y (b) Concentración de sólidos (fracción másica, peso/peso) en sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia

**Fuerza de la red de partículas.** Finalmente se calcula la deformación crítica y energía crítica que miden cuantitativamente la fortaleza de las redes formadas. La comparación con sales monovalentes se ha graficado en la Figura 6-10. La deformación crítica de cationes divalentes es similar a las obtenidas por las sales LiCl y NaCl, incluso la misma tendencia. Eso muestra que resisten bastante antes de la ruptura de la red de partículas floculadas. Por otro lado el cálculo de energía crítica de deformación muestra una energía medianamente considerable para sales divalentes debido a que resisten esfuerzos mayores que cationes monovalentes breaker. La tendencia que posee la serie divalente tanto en deformación crítica como energía crítica es  $Mg^{2+} < Ca^{2+}$ . en el caso de cationes Li+ y Na+ se le puede atribuir a error experimental el cambio de tendencia entre estos dos casos pero en el caso de  $Mg^{2+} < Ca^{2+}$  puede existir efecto de hidratación debido a que el catión  $Mg^{2+}$  es fuertemente hidratado.



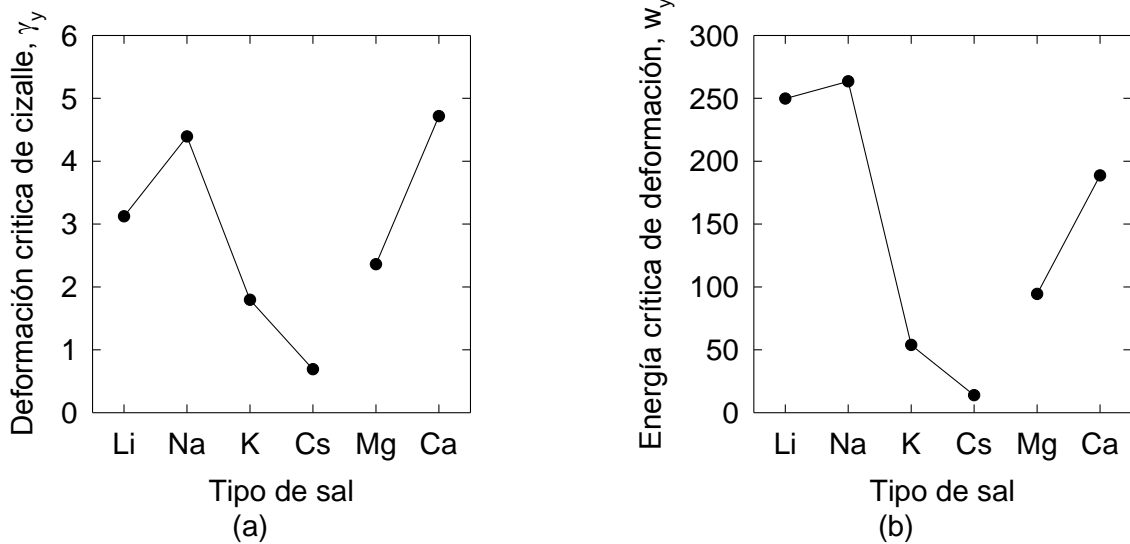


Figura 6-10 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de sedimentos de sílice floculada a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia

**Conclusiones.** Estos resultados complementarios muestran que para sales divalentes también se puede esperar un sedimento con fortaleza considerable al momento de considerar su remoción en relaves provenientes del espesamiento. Es interesante notar los resultados de complianza para los cationes divalentes, estos muestran una capacidad de deformación más pronunciada a los encontrados en cationes monovalentes, esto se debe a que con cationes divalentes es posible generar interacciones más fuertes entre el floculante y la superficie de cuarzo como muestran los resultados del Capítulo 5.

### **Material complementario: Suspensiones no flocculadas**

Se procede a preparar suspensiones de sílice con sales a la concentración de 0.6M y con porcentaje de sólidos correspondientes a los obtenidos de los sedimentos flocculados (Tabla 6-1), esto con el objetivo de comparar el efecto del flocculante en las propiedades reológicas también a pH 7.

**Deformación aparente.** La Figura 6-11 muestra los resultados de ensayos de arrastre en función del tiempo para distintos esfuerzos aplicados en sales monovalente y divalente. Las suspensiones estudiadas son bastante débiles, como se puede ver en los valores de los esfuerzos aplicados, esto debido a la concentración de sólidos a la que se prepararon en las figuras. Sin embargo los resultados muestran que existe un esfuerzo de fluencia dentro del tiempo de medición. La zona donde hay elasticidad se observa para esfuerzos aplicados bajos que la evolución de la deformación es una pendiente creciente más lenta, y a valores cercanos al esfuerzo crítico se tiene que la deformación llega a un valor tope a la cual sube mucho más lento. Como se verá más adelante, se muestra que la elasticidad de estas suspensiones es pequeña, debido al corto rango que tienen los iones adsorbidos con las superficies. También se puede ver oscilaciones a los valores de muy bajo esfuerzo aplicado, esto es debido al ruido que es perceptible a tan bajo esfuerzo aplicado y el sedimento muy débil. Sin embargo los resultados no se vieron afectados más allá de este rango inicial de las curvas.

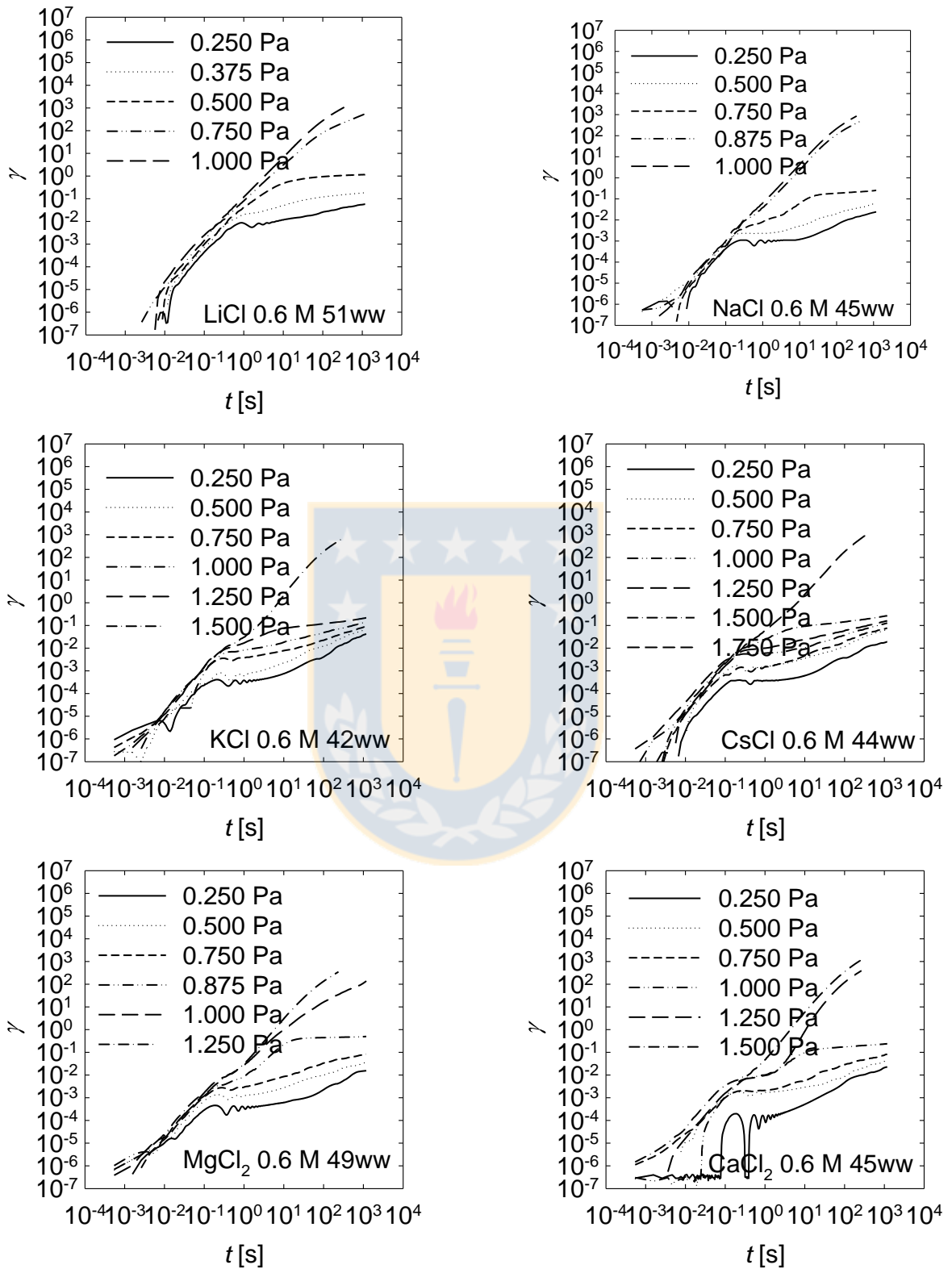


Figura 6-11 Deformación de cizalle aparente en el tiempo para esfuerzos ejercidos en las suspensiones de sílice a pH 7, con 0.6 M. Fuente: elaboración propia

**Recuperación.** También se obtuvieron resultados de recuperación de las suspensiones preparadas, la Figura 6-12 muestra estos resultados. Se observa un decrecimiento en la recuperación si se aumenta el esfuerzo, si bien se obtienen recuperaciones de incluso 10% estas son relativas en comparación a las obtenidas por flocculantes y su deformación es más pequeña. Aun así se observa entonces un comportamiento plástico donde si pueden recuperar parcialmente su estado original aunque sea poco.

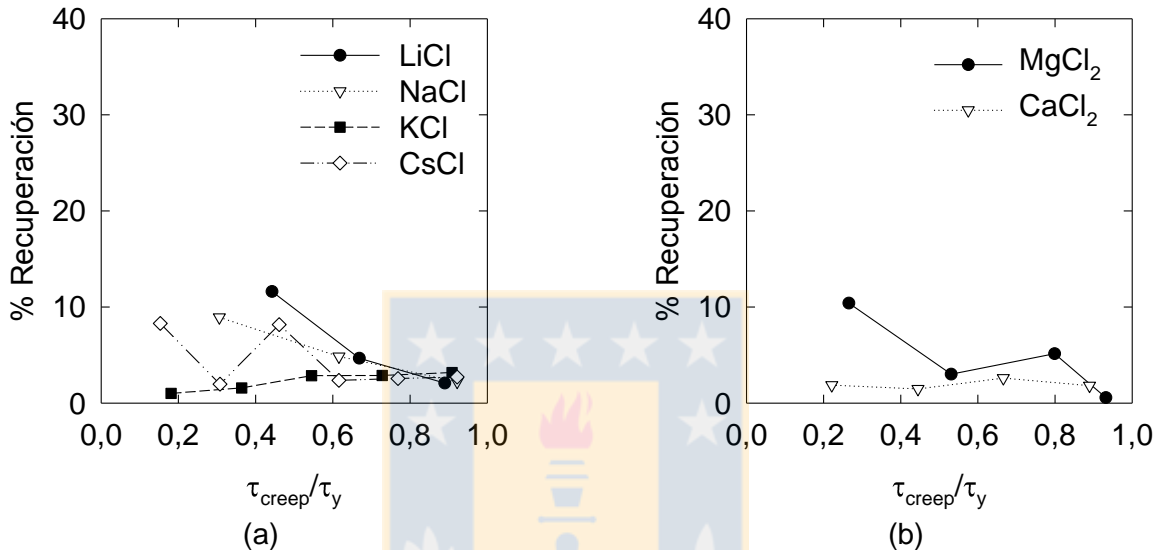


Figura 6-12 Porcentaje de recuperación después del arrastre por 1200 s versus  $\tau_{creep}/\tau_y$  para sedimentos de sílice a pH 7.0 para sales (a) monovalentes y (b) divalentes. Fuente: elaboración propia

**Compliance aparente final.** Los resultados de compliance se observan en la Figura 6-13. En el caso de suspensiones de sílice no flocculadas cambia fuertemente entre un material no lineal a lineal, vemos que la fuerza producida por el simple apantallamiento de las cargas genera una alta capacidad a deformarse como se ve para el Litio, vemos que su interacción efectiva genera la fuerza suficiente para lograr esto. No así para cationes de mayor tamaño donde la compliance es muy baja y lineal. En divalentes también se ve el decrecimiento de la compliance al aumentar el tamaño del catión sin embargo en menor manera para el  $Mg^{2+}$  que su interacción no es tan efectiva por la hidratación que posee.

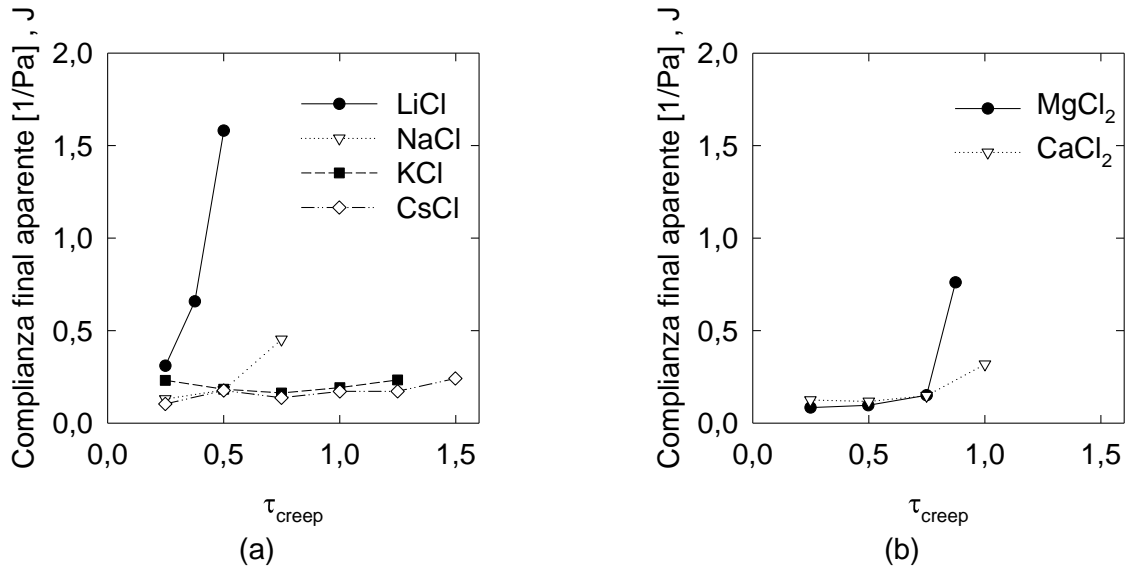


Figura 6-13 Complianza aparente en sales (a) monovalentes y (b) divalentes a tiempo 1200s desde el comienzo del ensayo en función del esfuerzo aplicado en suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6M. Fuente: elaboración propia

**Esfuerzo de fluencia.** La Figura 6-14 muestra el esfuerzo de fluencia para las suspensiones, es interesante observar que los resultados siguen la tendencia presentada por Franks (2002) incluso cuando las muestras no fueron preparadas a una concentración de sólidos similares o incluso constante. Se observa que en primer lugar son contrarias a las presentadas en la Figura 6-4 demostrando el efecto del floculante y aún más interesante es el valor del esfuerzo. Claramente la concentración de sólidos es muy baja para generar una suspensión con resistencia apreciable, y la sola presencia del floculante aumenta ordenes de magnitud el esfuerzo de fluencia del sistema.

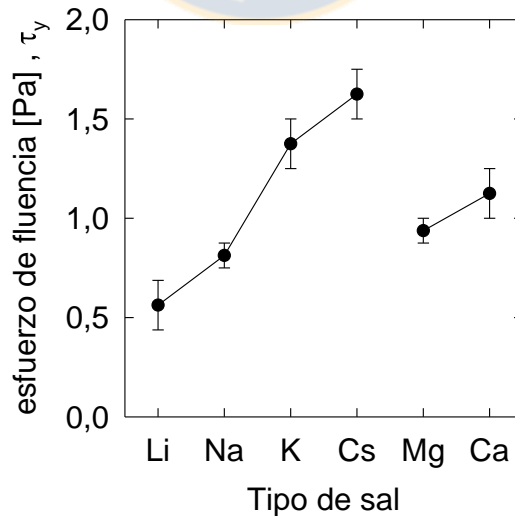


Figura 6-14 Esfuerzo de fluencia de cizalla en suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6 M a distintas sales. Fuente: elaboración propia

**Fuerza de la red de partículas.** Vemos finalmente las gráficas de deformación crítica (Figura 6-15a) y energía crítica de deformación (Figura 6-15b), las curvas muestran la deformación mayor en cationes de menor tamaño y vemos que la energía aumenta para cationes de mayores tamaños por su mayor resistencia a la fluencia. Es importante notar como se ha visto a lo largo de este trabajo como el ion litio y magnesio presentan un comportamiento inverso que se invierte luego al aumentar el tamaño, claramente existe un efecto de la capa hidratada muy presente en estos cationes.

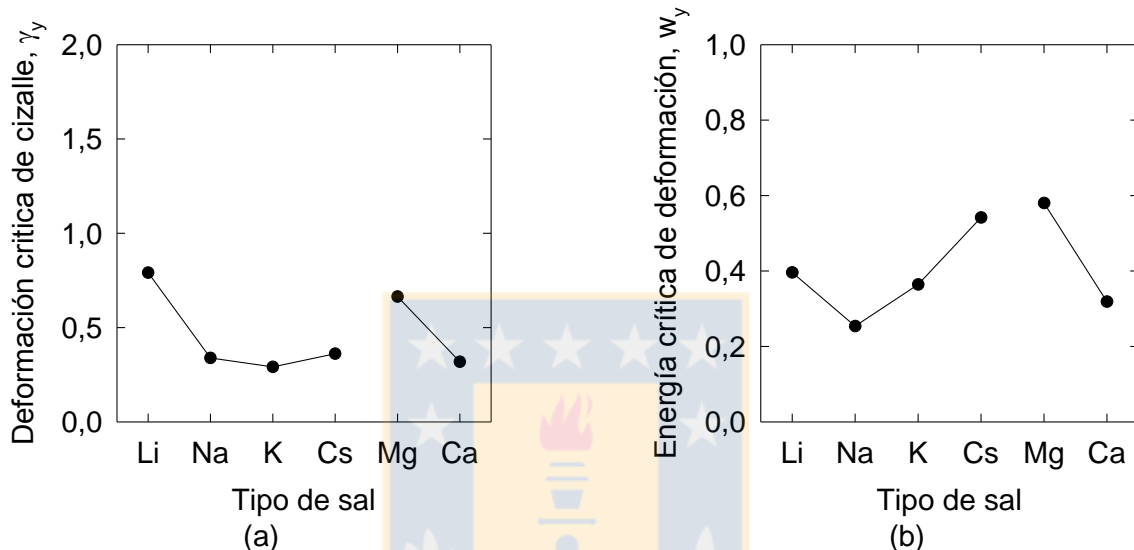


Figura 6-15 (a) Deformación crítica de cizalle y (b) energía crítica de deformación de los ensayos de suspensiones de sílice a pH 7 y 0.6M para distintas sales de mar. Fuente: elaboración propia

**Conclusiones.** Se efectuaron ensayos de arrastre recuperación para suspensiones de sílice no flocculada a pH 7 y concentración de sales a 0.6 M. Los resultados muestran que las tendencias presentadas en otros trabajos experimentales se mantienen independiente de la concentración de sales. Se evidencia la fortaleza que le confiere el flocculante a una suspensión de sílice en presencia de sales, la fortaleza de la red de partículas es baja sin la presencia de sales y aumenta ordenes de magnitud cuando esta presente. Esto significa que el flocculante adhiere fuertemente a la superficie y que dependiendo si son sales hacer la interacción aumenta aun más. Estos resultados esta acorde a los presentados en el Capítulo 5 sobre la interacción del flocculante con la superficie de sílice a distinta sal presente.

## Conclusiones y recomendaciones finales

El comportamiento interfacial de sílica-agua determina la eficiencia de un gran número de procesos industriales en que participa este mineral. Tal comportamiento puede ser modificado no solo mediante activación de las superficies involucradas con sales sino mediante la adsorción de surfactantes, polímeros y sus mezclas. Interrogantes sobre qué polímero agregar y cuánto agregar generalmente no tienen respuestas fáciles porque la efectividad del polímero depende de múltiples factores y muy especialmente del pH cuando determina el grado de hidrólisis de la superficie mineral y del polímero, o sea la carga eléctrica sobre las superficies que interactúan, también depende de la concentración y peso molecular del polímero. Las decisiones sobre el polímero a usar se adoptan finalmente en terreno y se evalúan en base a los rendimientos que se obtengan. Una dificultad adicional se relaciona con la presencia de electrolitos que alteran las superficies tanto de las partículas minerales como del polímero. Este escenario es cada vez más común debido a que la escasez de agua fresca en un número creciente de regiones está empujando el uso de agua de mar tal cual o parcialmente desalada. Dilucidar lo que ocurre en la interfaz entre minerales eléctricamente cargados y agua en presencia de polímeros y electrolitos en alta concentración requiere de una aproximación molecular para lo cual simulaciones de dinámica molecular (DM) son particularmente adecuadas. En particular existe una amplia literatura sobre simulaciones moleculares de la interfaz cuarzo-agua, y una literatura bastante más modesta en número sobre simulaciones moleculares de HPAM en soluciones acuosas de electrolitos y sobre simulaciones moleculares de adsorción de HPAM sobre cuarzo en agua. La gran mayoría de estos estudios ha sido desarrollada en ausencia de sales.

La investigación informada en esta tesis es parte de un programa amplio en la Universidad de Concepción – en el Departamento de Ingeniería Química (DIQ) y en el Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CRHIAM) – para avanzar la comprensión de fundamentos fisicoquímicos que gobiernan la interacción de minerales con agua en presencia de electrolitos, surfactantes y polielectrolitos especialmente a alta concentración de sal y en rangos amplios de pH y aplicar esa comprensión a la simulación molecular de procesos de separación sólido-líquido como coagulación, floculación, espesamiento, sedimentación, flotación, entre otros.

Las conclusiones detalladas han sido presentadas en cada capítulo de la tesis, a continuación se resumen las grandes conclusiones:

- Los resultados respaldan la clasificación de los iones en constructores (*maker*) y destructores (*breaker*) de la estructura del agua. Cationes *maker* producen capas de hidratación más rígidas

y duraderas, esto genera una rigidización del medio y como consecuencia el coeficiente de difusión disminuye para estos iones. Por otro lado cationes breaker generan menos interacción con el medio promoviendo capas de hidratación de menor duración y por tanto el coeficiente de difusión de los iones es mayor que e de iones maker.

- La adsorción de cationes monovalentes sobre una cadena de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) sigue la serie  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  pero la adsorción de cationes divalentes sigue la serie  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ . La adsorción de cationes ocurre de preferencia en estado no hidratado sobre los oxígenos aniónicos de las unidades de acrilato. De todos los cationes considerados,  $\text{Mg}^{2+}$  es el único que se adsorbe permanentemente hidratado.
- La repulsión electrostática entre acrilatos aniónicos provoca que la HPAM adopte conformaciones terciarias extendidas, diversas y complejas, sin embargo en presencia de cationes esta repulsión es apantallada provocando un plegado del polímero en estructuras más compactas. La estructura que adopta el polímero de HPAM depende algo del catión involucrado y mucho del reticulado intramolecular.
- La densidad de adsorción de cationes sobre cuarzo muestra un aumento sostenido a medida que el tamaño de los cationes aumenta tanto para cationes monovalentes como divalentes. La densidad de adsorción de cationes divalentes es menor que la de cationes monovalentes debido a su alta densidad de carga que los hace más efectivos para apantallar la carga de cuarzo.
- La densidad de adsorción de cationes monovalentes sobre corindón sigue una tendencia opuesta al cuarzo, el número de cationes adsorbidos disminuye a medida que el tamaño del catión aumenta y este efecto es pronunciado a medida que la carga superficial, o equivalentemente el pH aumenta. La adsorción en corindón es mucho más extensa que en cuarzo para todas las cargas superficiales y cationes.
- Las secuencias de adsorción de cationes sobre sílice y alúmina son conocidas y han sido explicadas satisfactoriamente mediante la regla de oro “parecido adsorbe a parecido”, esto es, materiales con alto punto isoeléctrico prefieren adsorber cationes fuertemente hidratados y materiales con bajo punto isoeléctrico prefieren adsorber cationes pobremente hidratados. Los resultados en esta tesis son importantes porque proveen soporte molecular a la regla empírica.
- En presencia de cationes monovalentes y para una carga superficial dada, la adsorción de HPAM decrece a medida que aumenta el tamaño del catión, lo que es esperable si se considera que cationes más pequeños, neutralizan mejor tanto al cuarzo como a la cadena de HPAM. La tendencia de los cationes divalentes también es influida por la densidad de carga y se observa una tendencia de adsorción contraria a los cationes monovalentes. Los resultados muestran que la adsorción de HPAM sobre cuarzo a cualquier condición de carga superficial del cuarzo es



menor y más localizada en presencia de cationes divalentes que en cationes monovalentes y que la adsorción de HPAM aumenta con el tamaño del catión divalente.

- Los resultados muestran que la adsorción de HPAM ocurre exclusivamente vía puentes de sal, los puentes hidrógeno son débiles y de muy corta vida. Una forma de describir la conformación de una cadena de HPAM adsorbida sobre cuarzo es reducirla al backbone de la cadena y luego determinar la proporción de átomos de la cadena que participa en bucles, trenes y colas. En términos generales se puede decir que la adsorción de HPAM es muy pobre, la fracción de carbonos en trenes es baja, menor a 7%, los puntos de adsorción son contiguos por lo que no hay posibilidad de formar lazos, a lo más 5%, y que la mayor parte de HPAM se encuentra formando largas colas, 90% o más. Este comportamiento se acentúa en presencia de cationes de menor tamaño, tanto en la serie monovalente como en la serie divalente. Esto es sumamente interesante porque cada cola podría hacer lo mismo en otra partícula y así sucesivamente, esta es la base mecánica de los renombrados puentes poliméricos que operan en procesos de floculación en presencia de polímeros de alto peso molecular.
- Finalmente, los tiempos de vida de las distintas interacciones o puentes entre cuarzo y HPAM son extremadamente cortos lo que puede ser de la mayor importancia porque no respaldan la idea extendida en la literatura y más aún en las aplicaciones sobre puentes estables y duraderos.
- Los resultados aquí muestran que los puentes entre cuarzo y HPAM son escasos y que sus tiempos de vida son cortos, pero esto finalmente es una buena noticia respecto a la eficiencia de HPAM, y posiblemente otros floculantes, porque su interacción intermitente con el cuarzo hace posible un mayor número de contactos y una mayor agregación de partículas.
- Se ha demostrado experimentalmente que la energía crítica de deformación en suspensiones de sílice floculada aumenta como la serie Hofmeister para  $Cs^+ < K^+ < Na^+ \approx Li^+$ , con  $Li^+$  y  $Na^+$  producen una red de partículas más fuerte que con  $Cs^+$ . Lo que está de acuerdo con resultados de simulación molecular. Cationes maker ( $Li^+$  y  $Na^+$ ) se observa que producen enlaces más fuertes que cationes breaker ( $K^+$  y  $Cs^+$ ). No solo es fuerte la red de partículas en sedimentos de sílice floculada a pH 7 en presencia de sales maker, también son mejores para resistir esfuerzos aplicados y si se deforman muestran una gran capacidad para recuperar su estructura inicial. Los datos indican que procesos limitados por la reología se pueden beneficiar por una mayor presencia de iones breaker. La remoción selectiva de iones maker ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) usando osmosis reversa o directa es en realidad posible y este trabajo ofrece una posible dirección a futuras investigaciones.

Este trabajo sigue extendiéndose para incluir otros efectos no cubiertos en esta tesis como por ejemplo: el efecto de la concentración de sal, la densidad de carga del polímero, densidades de

carga superficial positiva sobre la superficie, y efecto de los grupos funcionales del polímero. Especialmente interesa enriquecer los potenciales considerados para incluir efectos de polarización. La idea es extender los resultados de esta tesis a minerales aún más complejos y que a la fecha desafían la operación minera como son las arcillas. Lo interesante es que la caolinita por ejemplo está compuesta de sílice y alúmina, minerales que han sido estudiados en esta tesis. También interesan otros minerales como el espodumeno rico en litio, sílice, alúmina y dióxido de litio, cuya explotación recién comienza a estudiarse.



## Bibliografía

- Abidin, A. Z., Puspasari, T., y Nugroho, W. A. (2012). *Procedia Chemistry*, 4, 11-16.
- Acuña, S. M., Toledo, P. G., (2008). *Langmuir*, 24, 4881-4887.
- Acuña, S. M., Toledo, P. G., (2011). *Journal of colloid and interface science*, 361, 397-399.
- Adhikari, A.; Re, S.; Nishima, W.; Ahmed, M.; Nihonyanagi, S.; Klauda, J. B.; Sugita, Y.; Tahara, T. (2016) *J. Phys. Chem. C*, 120, 23692-23697
- Adiga, S. P., Zapol, P., y Curtiss, L. A. (2007). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7422-7429.
- Agashe, M., Raut, V., Stuart, S. J., y Latour, R. A. (2005). *Langmuir*, 21(3), 1103-1117.
- Ahmed, M., Namboodiri, V., Singh, A. K., Mondal, J. A., y Sarkar, S. K. (2013). *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(51), 16479-16485.
- Alam, N., Ozdemir, O., Hampton, M. A., y Nguyen, A. V. (2011). *Fuel*, 90(1), 26-35.
- Allen, G. C., Hallam, K. R., Eastman, J. R., Graveling, G. J., Ragnarsdottir, V. K., y Skuse, D. R. (1998). *Surface and interface analysis*, 26(7), 518-523.
- Allen, G. C., Eastman, J. R., Hallam, K. R., Graveling, G. J., Ragnarsdottir, K. V., y Skuse, D. R. (1999). *Clay Minerals*, 34(1), 51-56.
- Alvarez, J., Castro, S., (1976). *Anais IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, São José Dos Campos, Brazil*, 1, 39-44
- Aly, S. M., y Letey, J. (1988). *Soil Science Society of America Journal*, 52(5), 1453-1458.
- Antipova, M. L.; Petrenko, V. E. (2013) *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 87(7), 1170-4.
- Argyris, D.; Cole, D. R.; Striolo, (2009) *J. Phys. Chem. C*, 113, 19591-19600
- Argyris, D., Ho, T., Cole, D. R., y Striolo, A. (2011). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 2038-2046.
- Au, P. I., Leong, Y. K., (2016). *KONA*, 33, 17-32.
- Au, P. I., Siow, S. Y., Avadiar, L., Lee, E. M., Leong, Y. K., (2014). *Powder Technol*, 262, 124-130.

- Bakker, H. J. (2009) *Nature Chemistry*, 1, 24-25.
- Baldwin, R. L., y Rose, G. D. (1999). *Trends in biochemical sciences*, 24(1), 26-33.
- Barisik, M., Atalay, S., Beskok, A., y Qian, S. (2014). *J. Phys. Chem. C*, 118, 1836–1842.
- Barnes, H. A., (1995). *J Non-Newton Fluid*, 56, 221-251.
- Barnes, H. A., (1999). *J Non-Newton Fluid*, 81, 133-178.
- Barnes, H. A., Walters, K., (1985). *Rheol Acta*, 24, 323-326.
- Barrie, C. L., Griffiths, P. C., Abbott, R. J., Grillo, I., Kudryashov, E., Smyth, C., (2004). *J Colloid Interf science*, 272, 210-217.
- Behrens, S. H., y Grier, D. G. (2001). *J. Chem. Phys.*, 115, 6716-6721.
- Bellucci, F., Lee, S. S., Kubicki, J. D., Bandura, A., Zhang, Z., Wesolowski, D. J., y Fenter, P. (2015). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9), 4778-4788.
- Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. (1987). *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269-6271.
- Berendsen, H. J., Postma, J. V., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. R. H. J., y Haak, J. R. (1984). *The Journal of chemical physics*, 81(8), 3684-3690.
- Berendsen, H. J., van der Spoel, D., y van Drunen, R. (1995). *Computer Physics Communications*, 91(1), 43-56.
- Berg, J. M.; Claesson, P. M.; Neuman, R. D. J. *Colloid Interf. Sci.* (1993), 161(1), 182-9.
- Bingham, E. C., (1916). *Bulletin of the U.S. Bureau of Standards*, 13, 309-353.
- Bird, R. B., Dai, G. C., Yarusso, B. J., (1983). *Rev Chem Eng*, 1, 1-70.
- Blaine, J., Chonchol, M., y Levi, M. (2015). *Clin J Am Soc Nephrol*, 1257-1272.
- Blonski, S., y Garofalini, S. H. (1993). *Surface Science*, 295(1), 263-274.
- Bloomfield, V. A. (1996). *Current opinion in structural biology*, 6(3), 334-341.  
Chicago

- Boger, D. V., (2013). *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 4, 239-257.
- Böhme, U., y Scheler, U. (2010). *Advances in colloid and interface science*, 158(1), 63-67.
- Borukhov, I., Andelman, D., y Orland, H. (1998). *Macromolecules*, 31(5), 1665-1671.
- Brilliantov, N. V., Kuznetsov, D. V., y Klein, R. (1998). *Physical review letters*, 81(7), 1433.
- Broström, M., Deniz, V., Franks, G. V., y Ninham, B. W. (2006). *Advances in colloid and interface science* 123-126, 5-15.
- Burlamacchi, L., Ottaviani, M. F., Ceresa, E. M., y Visca, M. (1983). *Colloids and Surfaces*, 7(3), 165-182.
- Buscall, R., Scales, P. J., Stickland, A. D., Teo, H.-E., Lester, D. R., (2015). *J Non-Newton Fluid*, 221, 40-54.
- Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. (2007). *The Journal of Chemical Physics*, 126(1), 014101.
- Butenuth, A.; Moras, G.; Schneider, J.; Koleini, M.; Köppen, S.; Meißner, R.; Ciacchi, L. C. (2012). *Physica Status Solidi (b)*, 249(2), 292-305.
- Campo, A. F., Marinho, E. P., Ferreira, M. A., y Tourinho, F. A. (2009). *Braz. J. Phys.*, 39, 230-235.
- Carnal, F., y Stoll, S. (2011a). *J. Chem. Phys.*, 134, 044909.
- Carnal, F.; y Stoll, S. (2011b). *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 12007-12018.
- Carnal, F., y Stoll, S. (2012). *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(25), 6600-6608.
- Carrillo, J. M. Y., y Dobrynin, A. V. (2007). *Langmuir*, 23(5), 2472-2482.
- Caskey, J. A.; Primus, R.J. (1986) *Environ. Pro.* 5(2), 98-103.
- Casson, N. (1959). In *Proceedings of a Conference Organized by the British Society of Rheology*. Pergamon Press, New York.
- Castro, S. (2012). In *Water in Mineral Processing—Proc. of the First International Symposium (J. Drelich, Ed.)*, SME (pp. 29-40).
- Castro, S., Laskowski, J. S., (2011). *KONA*, 29, 4-15.

Castro, S.; Laskowski, J. S. (2015) *Miner. Eng.*, 74, 13-9.

Castro, S.; Toledo, P.; Laskowski, J. S. (2012). In *Water in Mineral Processing—Proc. of the First International Symposium* (J. Drelich, ed.), SME (pp. 51-60).

Cerbelaud, M., Lestriez, B., Guyomard, D., Videcoq, A., y Ferrando, R. (2012). *Langmuir*, 28, 10713-10724.

Changxiu, H., Meng, C., y Baogui, Z. (2006). *Industrial water treatment tianjin*, 26(9), 5.

Chapman, D. L. (1913). *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 25(148), 475-481.

Chen, P., Yao, L., Liu, Y., Luo, J., Zhou, G., y Jiang, B. (2012). *Journal of molecular modeling*, 18(7), 3153-3160.

Cheng, C. H., y Lai, P. Y. (2005). *Physical Review E*, 72(1), 011808.

Cheng, H., Zhang, K., Libera, J. A., de la Cruz, M. O., y Bedzyk, M. J. (2006). *Biophysical journal*, 90(4), 1164-1174.

Chung, Y. T., y Huang, C. I. (2012). *The Journal of chemical physics*, 136(12), 124903.

Cisternas, L. A., Gálvez, E. D., (2014). *Chem Eng Prog*, 110, 46-51.

Claesson, P. M., Poptoshev, E., Blomberg, E., y Dedinaite, A. (2005). *Advances in colloid and interface science*, 114, 173-187.

Colic, M., Fisher, M. L., y Franks, G. V. (1998). *Langmuir*, 14(21), 6107-6112.

Collins, K. D. (1997). *Biophysical journal*, 72(1), 65.

Coussot, P., (2014). *J Non-Newton Fluid*, 211, 31-49.

Cygan, R. T.; Liang, J. J.; Kalinichev, A. G. (2004). *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1255-1266.

Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., y Robens, E. (2004). *Chemosphere*, 91-106.

Dalton, J. S., Allen, G. C., Hallam, K. R., Elton, N. J., Hooper, J. J., y Skuse, D. R. (2002). *Special publication-Royal society of chemistry*, 282, 71-80.

Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. (1993). *The Journal of Chemical Physics*, 98(12), 10089-10092.

- Das, P., y Walther, A. (2013). *Nanoscale*, 5(19), 9348-9356.
- DelloStritto, M. J.; Kubicki, J. D.; Sofo, J. O. (2016) *Langmuir*, 32 (44), 11353-11365
- Depasse, J.; Watillon, A. (1970) *J. Colloid Interface Sci.* 33(3), 430-438
- Dewan, S., Carnevale, V., Bankura, A., Eftekhari-Bafrooei, A., Fiorin, G., Klein, M. L., y Borguet, E. (2014). *Langmuir*, 30(27), 8056-8065.
- Dill, K., Truskett, T., Vlachy, V., y Hribar-Lee, B. (2005). *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 34, 173-99.
- Dishon, M., Zohar, O., y Sivan, U. (2011). *Langmuir*, 27(21), 12977-12984.
- Dobrynin, A., (2012). vol. 1 Ed. 2 Ch. 1.5, 81-132, Elsevier
- Dumont, F.; Warlus, J.; Watillon, A. (1990) *J. Colloid Interface Sci.* 138(2), 543-554
- Dupont, L., Foissy, A., Mercier, R., y Mottet, B. (1993). *Journal of Colloid and Interface science*, 161(2), 455-464.
- Du, H., Miller, J. D., (2007). *J Phys Chem C*, 111, 10013-10022.
- Ellis, M., Kong, C. Y., y Muthukumar, M. (2000). *The Journal of Chemical Physics*, 112(19), 8723-8729.
- Emami, F. S.; Puddu, V.; Berry, R. J.; Varshney, V.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C.; Heinz, H. (2014). *Chemistry of Materials*, 26(8), 2647-2658.
- Fan, C. W., Markuszewski, R., Wheelock, T. D., (1987). *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 19, 17-26.
- Farauo, J., y Martin-Molina, A. (2013). *Current Opinion in Colloid y Interface Science*, 18(6), 517-523.
- Farmer, V. C. (1971). *Soil science*, 112(1), 62-68.
- Fierro, J. (2006). *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Boca Raton, FL: Taylor y Francis.
- Fisher, D. T., Clayton, S. A., Boger, D. V., Scales, P. J., (2007). *J Rheol*, 51, 821-831.
- Flood, C., Cosgrove, T., Espidel, Y., Howell, I., y Revell, P. (2007). *Langmuir*, 23(11), 6191-6197.

- Flores, S. C., Kherb, J., Konelick, N., Chen, X., y Cremer, P. S. (2012). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5730-5734.
- Flory, P. J. (1953). Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Franks, G. V. (2002). *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1), 44-51.
- Franks, G. V., Johnson, S. B., Scales, P. J., Boger, D. V., y Healy, T. W. (1999). *Langmuir*, 15(13), 4411-4420.
- Fuoss, R. (1951). *Discussions of the Faraday Society*, 11, 125-134.
- Gibaud, T., Frelat, D., Manneville, S., (2010). *Soft Matter*, 6, 3482-3488.
- Girod, G., Lamarche, J. M., y Foissy, A. (1988). *Journal of colloid and interface science*, 121(1), 265-272.
- Gladman, B., De Kretser, R. G., Rudman, M., Scales, P. J., (2005). *Chem Eng Res Des*, 83, 933-936.
- Goloub, T. P.; Koopal, L. K.; Bijsterbosch, B. H. (1996) *Langmuir*, 12, 3188-3194
- González-Melchor, M., Mayoral, E., Velázquez, M. E., y Alejandre, J. (2006). *The Journal of chemical physics*, 125(22), 224107.
- Goñi C.; Jeldres R. I.; Toledo P. G.; Stickland A. D.; Scales, P.J. (2015). *Colloids and Surfaces A*, 482, 500–506.
- Gouy, M. (1910). *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1), 457-468.
- Graveling, G. J., Ragnarsdottir, K. V., Allen, G. C., Eastman, J., Brady, P. V., Balsley, S. D., y Skuse, D. R. (1997). *Geochimica et cosmochimica acta*, 61(17), 3515-3523.
- Green, V. S., y Stott, D. E. (1999). In *The 10th Int. Soil Conservation Organization Meeting* (pp. 384-389).
- Greenwell, H. C.; Jones, W.; Coveney, P. V.; Stackhouse, S. (2006) *J. Mater. Chem.*, 16(8), 708-723.
- Gregory, J., y Barany, S. (2011). *Advances in colloid and interface science*, 169(1), 1-12.
- Grządka, E., y Chibowski, S. (2009). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43, 31-42.
- Gulicovski, J. J., Čerović, L. S., y Milonjić, S. K. (2008). *Materials and Manufacturing Processes*, 23(6), 615-619.



- Gurney, R. W., (1953). McGraw-Hill, New York.
- Hancer, M., Celik, M. S., Miller, J. D., (2001). *J Colloid Interf Sci*, 235, 150-161.
- Hartnett, J. P., Hu, R. Y. Z., (1989). *Journal of Rheology*, 33, 671-679.
- Helmholtz, H. V. (1853). *Annalen der Physik*, 165(6), 211-233.
- Hernández, P. C., Taboada, M. E., Herreros, O. O., Torres, C. M., Ghorbani, Y., (2015). *Hydrometallurgy*, 157, 325-332.
- Herschel, W. H., Bulkley, R., (1926). *Kolloid Zeitschrift*, 39, 291-300.
- Heyda, J., y Dzubiella, J. (2012). *Soft Matter*, 8(36), 9338-9344.
- Hirajima, T., Suyantara, G. P. W., Ichikawa, O., Elmahdy, A. M., Miki, H., y Sasaki, K. (2016). *Minerals Engineering*, 96, 83-93.
- Hoeve, C. A. J. (1970). In *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 30 (1), 361-367. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- Hocking, M., Klimchuk, K., y Lowen, S. (1999). *Journal of macromolecular science. Reviews in macromolecular chemistry and physics*, 39(2), 177-203.
- Hribar, B., Southall, N., Vlachy, V., y Dill, K. (2002). *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12302-12311.
- Hsiao, P. Y. (2006). *Macromolecules*, 39(20), 7125-7137.
- Hsiao, P. Y. (2008). *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(25), 7347-7350.
- Huang, C. H., Lee, Y. F., y Lee, E. (2016). *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7(2), 96.
- Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*. (1979) Wiley Interscience, NY,
- Jeffrey, G. A., y Jeffrey, G. A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding* (Vol. 32). New York: Oxford university press.
- Jeldres, R. I., Arancibia-Bravo, M. P., Reyes, A., Aguirre, C. E., Cortes, L., y Cisternas, L. A. (2017a). *Minerals Engineering*, 109, 10-13.
- Jeldres, R. I., Concha, F., Toledo, P. G. (2015) *Adv. Colloid Interfac.* 224, 62-71.

- Jeldres, R. I., Forbes, L., y Cisternas, L. A. (2016). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369-384.
- Jeldres, R. I., Piceros, E. C., Leiva, W. H., Toledo, P. G., y Herrera, N. (2017b). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 1009-1015.
- Jeldres, R. I., Toledo, P. G., Concha, F., Stickland, A. D., Usher, S. P., Scales, P. J., (2014). *Colloid Surface A*, 461, 295-302.
- Jenkins, H. D. B., y Marcus, Y. (1995). *Chemical Reviews*, 95(8), 2695-2724.
- Jha, A., Agrawal, S., Mishra, A., y Rai, J. P. (2001). *Iranian polymer journal*, 10 (2), 85-90.
- Ji, Y., Lu, Q., Liu, Q., y Zeng, H. (2013). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 430, 29-38.
- Joekar-Niasar, V. (2010) *Geologica Ultraiectina* 318, Earth Sciences Department, Utrecht University
- Joekar-Niasar, V., Hassanizadeh, S.M. (2012). *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42(18), 1895–1976
- Johnson, S. B., Franks, G. V., Scales, P. J., Boger, D. V., Healy, T. W., (2000). *Int J Miner Process*, 58, 267-304.
- Johnson, S. B., Scales, P. J., y Healy, T. W. (1999). *Langmuir*, 15(8), 2836-2843.
- Jones, G., y Dole, M. (1928). *Journal of the American Chemical Society*, 51(10).
- Kalinichev, A. G., y Kirkpatrick, R. J. (2002). *Chemistry of Materials*, 14(8), 3539-3549.
- Katchalsky, A., Shavit, N., y Eisenberg, H. (1954). *Journal of Polymer Science*, 13(68), 69-84.
- Kerekes, R. J., Soszynski, R. M., y Doo, T. (1985). *Transactions of the Eighth Fundamental Research Symposium held at Oxford: September 1985* (pp. 265-310). Mechanical Engineering Publications Limited.
- Kim, S., Lee, K., Zachariah, M., y Lee, D. (2010). *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 353-361.
- Kjellander, R. (1996). *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100(6), 894-904.
- Koper, G. J., y Borkovec, M. (2010). *Polymer*, 51(24), 5649-5662.
- Koretsky, C. M.; Sverjensky, D. A.; Salisbury, J. W.; D'Aria, D. M. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (11), 2193–2210.

- Kosmulski, M. (1998). *Journal of colloid and interface science*, 208(2), 543-545.
- Kosmulski, M.; Matijevic, E. (1992) *Colloid Polym. Sci.* 270, 1046-1048
- Kroutil, O.; Chval, Z.; Skelton, A. A.; Predota, M. (2015). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(17), 9274-9286.
- Kumar, A., Stickland, A. D., Scales, P. J., (2012). *Korea-Aust Rheol J*, 24, 105-111.
- Lapuente, E., (2012). *Desalination*, 300, 40-45.
- Kundagrami, A., y Muthukumar, M. (2008). *The Journal of chemical physics*, 128(24), 244901.
- Kurenkov, V. F., Gogolashvili, E. L., Saifutdinov, R. R., Snigirev, S. V., y Isakov, A. A. (2001). *Russian journal of applied chemistry*, 74(9), 1600-1603.
- Kurenkov, V. F., Hartan, H. G., y Lobanov, F. I. (2002). *Chem. Comput. Simul. Butl. Commun*, 3, 31-40.
- Laird, D. A. (1997). *Soil science*, 162(11), 826-832.
- Laskowski, J. S.; Castro, S. (2012) *Proc. 13th International Mineral Processing Symposium, IMPS. Bodrum–Turkey*, 219–227
- Laskowski, J., Castro, S., (2015). *Int J Miner Process*, 144, 50-55.
- Le Grand, A., Petekidis, G., (2008). *Rheol Acta*, 47, 579-590.
- Lecourtier, J., Lee, L. T., y Chauveteau, G. (1990). *Colloids and Surfaces*, 47, 219-231.
- Lee, L. T., Rahbari, R., Lecourtier, J., y Chauveteau, G. (1991). *Journal of colloid and interface science*, 147(2), 351-357.
- Lee, K. P., Arnot, T. C., Mattia, D., (2011). *J Membrane Sci*, 370, 1-22.
- Lee, L. T., y Somasundaran, P. (1989). *Langmuir*, 5(3), 854-860.
- Lee, S. G., Choi, J. I., Koh, W., y Jang, S. S. (2013). *Applied Clay Science*, 71, 73-81.
- Leeuw, N. H.; Parker, S. C. (1998) *Phys. Rev. B*, 58, 13901

- Li, P., Song, L. F., y Merz Jr, K. M. (2015). *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(4), 1645-1657.
- Li, P.; Merz Jr, K. M. (2013). *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(1), 289-297.
- Liddel, P. V., Boger, D. V., (1996) *J Non-Newton Fluid*, 63, 235-261.
- Linse, P. (2012). *Soft Matter*, 8(19), 5140-5150.
- Liu, H., y Cathles III, L. M. (2013). arXiv preprint arXiv:1308.3974.
- Liu, Z., Sun, Z., y Yu, J. G. (2015). *Molecular Physics*, 113(22), 3423-3430.
- Livney, Y. D., Portnaya, I., Faupin, B., Ramon, O., Cohen, Y., Cogan, U., y Mizrahi, S. (2003). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(5), 508-519.
- Lucay, F., Cisternas, L. A., Gálvez, E. D., López-Valdivieso, A., (2015). *Miner Metall Proc*, 32, 203-208.
- Luckham, P. F., y Rossi, S. (1999). *Advances in colloid and interface science*, 82(1), 43-92.
- Lukanov, B., y Firoozabadi, A. (2014). *Langmuir*, 30, 6373-6383.
- Luque-Caballero, G., Martín-Molina, A., y Quesada-Pérez, M. (2014). *The Journal of chemical physics*, 140(17), 174701.
- Lyklema, J., Rovillard, S., y De Coninck, J. (1998). *Langmuir*, 14(20), 5659-5663.
- Majer, J. R., y Khalil, S. E. A. (1981). *Analytica Chimica Acta*, 126, 175-183.
- Manning, G. S. (1969). *J. Chem. Phys.*, 924-933.
- Marcus, Y. (1991). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 95, 2995-2999.
- Marcus, Y. (2009). *Chemical reviews*, 109(3), 1346-1370.
- Martin-Molina, A., Hidalgo-Alvarez, R., y Quesada-Pérez, M. (2009). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(42), 424105.
- Marry, V.; Rotenberg, B.; Turq, P. (2008) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 4802-4813

- Maxwell, J. C. (1867). *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 157, 49-88.
- McNamara, J., Kong, C. Y., y Muthukumar, M. (2002). *The Journal of chemical physics*, 117(11), 5354-5360.
- Melián-Martel, N., Sadhwani, J. J., y Báez, S. O. P. (2011). *Desalination*, 281, 35-41.
- Metrópolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., y Teller, E. (1953). *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092.
- Michaels, A. S. (1954). *Industrial y Engineering Chemistry*, 46(7), 1485-1490.
- Micka, U., y Kremer, K. (2000). *EPL (Europhysics Letters)*, 49(2), 189.
- Moller, P., Fall, A., Chikkadi, V., Derks, D., Bonn, D., (2009). *Phil Trans R Soc A*, 367, 5139-5155.
- Moreira, L., Firoozabadi, A., (2010). *Langmuir*, 26, 15177-15191.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., y Varoqui, R. (1984). *Journal of colloid and interface science*, 102(2), 380-388.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., y Varoqui, R. (1988). *Colloids and surfaces*, 30(3-4), 345-353.
- Nabzar, L., y Pefferkorn, E. (1985). *Journal of colloid and interface science*, 108(1), 243-248.
- Nagasawa, M., y Holtzer, A. (1964). *Journal of the American Chemical Society*, 86(4), 531-538.
- Nasser, M. S., y James, A. E. (2006). *Separation and purification technology*, 52(2), 241-252.
- Newton, R. C.; Manning, C. E. (2008). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 274 (1-2), 241-249.
- Nguyen, Q. D., Boger, D. V. (1983). *J Rheology*, 27, 321-349
- Nguyen, T. V., Farrow, J. B., Smith, J., Fawell, P. D., (2012). *J S Afr Inst Min Metall*, 112, 939-948
- Notman, R.; Walsh, T. R. (2009). *Langmuir*, 25(3), 1638-1644.
- Ntalikwa, J. W. (2007). *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 21(1).

- O'Gorman, J. V., y Kitchener, J. A. (1974). *International Journal of Mineral Processing*, 1(1), 33-49.
- Ohtaki, H., y Radnai, T. (1993). *Chem. Rev.*, 93, 1157-1204.
- Olivier, E., y Pefferkorn, E. (2001). *Colloid and Polymer Science*, 279(11), 1104-1111.
- Oren, E.E., Notman, R., Kim, I.W., Evans, J.S., Walsh, T.R., Samudrala, R., Tamerler, C. y Sarikaya, M., (2010). *Langmuir*, 26(13), 11003-11009.
- Øren, P.-E., Bakke, S. (2002). *Transp. Porous Med.* 46(2-3), 311-343
- Øren, P.-E., Bakke, S. (2003). *J. Petrol. Sci. Eng.* 39(3), 177-199
- Oseguera, F. A., Pérez, E., y Goicochea, A. G. (2010). arXiv preprint arXiv:1001.3357.
- Ovarlez, G., Cohen-Addad, S., Krishan, K., Goyon, J., Coussot, P., (2013). *J Non-Newton Fluid*, 193, 68-79.
- Ovarlez, G., Mahaut, F., Deboeuf, S., Lenoir, N., Hormozi, S., Chateau, X., (2015). *J Rheol*, 59, 1449-1486.
- Ozdemir, O., Du, H., Karakashev, S. I., Nguyen, A. V., Celik, M. S., Miller, J. D., (2011). *Adv Colloid Interfac*, 163, 1-22.
- Papakonstantinou, P.; Vainos, N.; Fotakis, C. (1999). *Appl. Surf. Sci.*, 151 (3-4), 159-170.
- Park, C., Fenter, P. A., Nagy, K. L., y Sturchio, N. C. (2006). *Physical review letters*, 97(1), 016101
- Parsons, D. F., y Ninham, B. W. (2010). *Langmuir*, 26(9), 6430-6436
- Parsons, D. F., y Ninham, B. W. (2011). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 383(1), 2-9.
- Pefferkorn, E., Nabzar, L., y Carroy, A. (1985). *Journal of colloid and interface science*, 106(1), 94-103.
- Peng, F. F., y Di, P. (1994). *Journal of colloid and interface science*, 164(1), 229-237.
- Pinto, E. M.; Gouveia-Caridade, C.; Soares, D. M.; Brett, C. M. A. (2009). *Appl. Surf. Sci.*, 255 (18), 8084-8090.
- Pivovarov, S. (2010). *Journal of colloid and interface science*, 352(1), 158-162.

- Prado, A. G., Pertusatti, J., y Nunes, A. R. (2011). *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(8), 1478-1483.
- Quesada-Pérez, M., González-Tovar, E., Martín-Molina, A., Lozada-Cassou, M., y Hidalgo-Álvarez, R. (2005). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 267(1), 24-30.
- Quezada, G.; Jeldres, R. I.; Goñi, C.; Toledo, P. G.; Stickland, A. D.; Scales, P. J. (2017) *Miner. Eng.* 110, 131–138.
- Quezada, G.; Saavedra, J. H.; Rozas, R. E.; Toledo, P. G. (2017a) *Submitted to J. Chem. Theory Comput*
- Quezada, G.; Rozas, R. E.; Toledo, P. G. (2017b) *Submitted to J. Phys. Chem. C*
- Ralph, J., y Chau, I. (2014). Mindat.org -the mineral and locality database.
- Ramos, O.; Castro, S.; Laskowski, J. S. (2013) *Miner. Eng.* 53, 108-12.
- Ran, Q., Zhao, H., Shu, X., Zhang, Q., Yang, Y., Liu, J., y Wu, S. (2015). *Computational Materials Science*, 109, 90-96.
- Rhodes, G. (2006). *Crystallography made crystal clear: a guide for users of macromolecular models*. Academic press.
- Richmond, W. R., Jones, R. L., Fawell, P. D., (1998). *Chem Eng J*, 71, 67-75.
- Romero, C. P. , Jeldres, R. I., Concha, F., Toledo, P. G., (2017) *submitted to Journal of Colloid Surface*
- Rose, D. A., y Benjamin, I. (1993). *The Journal of chemical physics*, 98(3), 2283-2290.
- Rose-Innes, I. H., Nossel, S., (1983). *Water Sci Technol*, 15, 59-76.
- Samoshina, Y., Diaz, A., Becker, Y., Nylander, T., y Lindman, B. (2003). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 231(1), 195-205.
- Sano, K. -I.; Sasaki, H.; Shiba, K. (2005). *Langmuir*, 21 (7), 3090–3095.
- Sarraguça, J. M. G., y Pais, A. A. C. C. (2006). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(36), 4233-4241
- Sarraguça, J. M. G., Skepö, M., Pais, A. A. C. C., y Linse, P. (2003). *The Journal of chemical physics*, 119(23), 12621-12628
- Schiessel, H., y Pincus, P. (1998). *Macromolecules*, 31(22), 7953-7959.

- Schlegel, M. L., Nagy, K. L., Fenter, P., y Sturchio, N. C. (2002). *Geochimica et Cosmochimica acta*, 66(17), 3037-3054.
- Schulz, M. S.; White, A. F. (1999). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (3-4), 337-350.
- Serr, A., Horinek, D., y Netz, R. R. (2008). *Journal of the American Chemical Society*, 130(37), 12408-12413.
- Shafir, A., y Andelman, D. (2004). *Physical Review E*, 70(6), 061804
- Shaw, D. J. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. England: Butterworth-Heinemann.
- Shi, G., Liu, J., Wang, C., Song, B., Tu, Y., Hu, J., y Fang, H. (2013). *Scientific reports*, 3, 3436.
- Sigel, R., y Pyle, A. (2007). *Chem. Rev.*, 97-113.
- Silberberg, A. (1968). *The Journal of Chemical Physics*, 48(7), 2835-2851.
- Skelton, A. A.; Fenter, P.; Kubicki, J. D.; Wesolowski, D. J.; Cummings, P. T. (2011). *J. Phys. Chem. C* 2011, 115 (5), 2076-2088.
- Skuse, D. R. (2002) *Speciality chemicals in mineral processing*. Royal Society of Chemistry.
- Smith, D. W. (1977). *J. Chem. Educ*, 54(9), 540.
- Smith-Palmer, T., y Wentzell, B. R. (1990). *Canadian Journal of Chemistry*, 68(1), 26-28.
- Somasundaran, P., y Zhang, L. (2000). *Surfactant science series*, 441-462.
- Sommerauer, A., Sussman, D. L., y Stumm, W. (1968). *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 225(2), 147-154.
- Sonnefeld, J.; Göbel, A.; Vogelsberger, W. (1995) *Colloid Polym. Sci.* 273(10), 926-931
- Sorin, E. J., y Pande, V. S. (2005). *Biophysical Journal*, 88(4), 2472-2493.
- Spencer, J. N.; Bodner, G. M.; Rickard, L. H. (2011) 5th ed; Wiley: Somerset, NJ
- Spohr, E. (1998). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450(2), 327-334.



- Sprycha, R. (1989) *J. Colloid Interface Sci.* 127(1), 1-11
- Stack, A. G.; Higgins, S. R.; Eggleston, C. M. (2001) *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3055–3063
- Stern, O. Z. (1924) *Electrochem*, 30, 508
- Stevens, M. J. (2001). *Biophysical journal*, 80(1), 130-139.
- Stewart, G. W. (1939). *The Journal of Chemical Physics*, 7(10), 869-877.
- Stickland, A. D., Kumar, A., Kusuma, T. E., Scales, P. J., Tindley, A., Biggs, S., Buscall, R., (2015) *Rheol Acta*, 54, 337-352.
- Suarez, S., Lema, J. M., y Omil, F. (2009). *Bioresource Technology*, 100(7), 2138-2146.
- Suresh, S. J., Kapoor, K., Talwar, S., y Rastogi, A. (2012). *Journal of Molecular Liquids*, 174, 135-142.
- Sushko, M. L., y Shluger, A. L. (2007). *Materials Science and Engineering: C*, 27(5), 1090-1095
- Tadros, Th. F.; Lyklema, J. (1968) *J. Electroanal. Chem.* 17(3-4), 267-275
- Tamerler, C.; Kacar, T.; Sahin, D.; Fong, H.; Sarikaya, M. (2007). *Mater. Sci. Eng.*, 27 (3), 558–564.
- Tan, Z., y Chen, S. (2006). *Biophys J.*, 1175-1190.
- Tanguay, M., Fawell, P., Adkins, S., (2014). *Appl Math Model.* 38, 4262-4276.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N. (2002). *Environmental science y technology*, 36(17), 3855-3863.
- Tiraferri, A., Maroni, P., y Borkovec, M. (2015). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(16), 10348-10352.
- Tong, K., Song, X., Sun, S., Xu, Y., y Yu, J. (2014). *Molecular Physics*, 112(16), 2176-2183.
- Torres, M. A., Meruane, G. E., Graber, T. A., Gutiérrez, P. C., Taboada, M. E., (2013). *Hydrometallurgy*, 133, 100-105.
- Torrie, G. M., Kusalik, P. G., Patey, G. N., (1989). *J Chem Phys*, 91, 6367-6375.

- Troncoso, P., Saavedra, J. H., Acuña, S. M., Jeldres, R. I., Concha, F., Toledo, P. G., (2014). *J Colloid Interf Sci*, 424, 56-61.
- Tschapek, M.; Wasowski, C.; Torres Sanchez, R. M. (1976) *J. Electroanal. Chem.*, 74(2), 167-176
- Turesson, M., Labbez, C., y Nonat, A. (2011). *Langmuir*, 27(22), 13572-13581.
- Uhlherr, P. H., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X. M., Zhou, J. Z. Q., Fang, T. N., (2005). *J Non-Newton Fluid*, 125, 101-119.
- Usher S. P., (2002). PhD Thesis. The University of Melbourne.
- Underwood, T., Erastova, V., y Greenwell, H. C. (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Valhalla, Sustainable energy for the world. <http://valhalla.cl/our-projects/>, (2017) (accessed 22.03.2017).
- van Deventer B. B. G., Usher S. P., Kumar A., Rudman M., Scales P. J., (2011). *Chem Eng J*, 171, 141-151.
- Vincent, B. (1974). *Advances in Colloid and Interface Science*, 4(2-3), 193-277.
- Voloshin, V. P.; Naberukhin, Y. I. (2009) *J. Struct. Chem.* 50(1), 78-89.
- Wang, B., Peng, Y., (2014). *Miner Eng*, 66-68, 13-24.
- Wang, D., Tang, H., y Gregory, J. (2002). *Environ. Sci. Technol.*, 1815-1820.
- Wang, H., Zhang, H., Liu, C., y Yuan, S. (2012). *Journal of colloid and interface science*, 386(1), 205-211.
- Wang, S., Zhang, L., Yan, B., Xu, H., Liu, Q., y Zeng, H. (2015). *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13), 7327-7339.
- Whitby, C. P., Scales, P. J., Grieser, F., Healy, T. W., Kirby, G., Lewis, J. A., y Zukoski, C. F. (2003). *Journal of colloid and interface science*, 262(1), 274-281.
- Wilson, R. W., y Bloomfield, V. A. (1979). *Biochemistry*, 18(11), 2192-2196.
- Witham, M. I., Grabsch, A. F., Owen, A. T., y Fawell, P. D. (2012). *International Journal of Mineral Processing*, 114, 51-62.
- Wong, S. S., Teng, T. T., Ahmad, A. L., Zuhairi, A., y Najafpour, G. (2006). *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 378-388.

Yang, T. H. (2008) Recent Patents on Materials Science. 1(1), 29-40.

Yang, X.-S. (2001). Tectonophysics, 330 (1-2), 141-151.

Yeh, I. C., Lenhart, J. L., y Rinderspacher, B. C. (2015). The Journal of Physical Chemistry C, 119(14), 7721-7731.

Yeh, L. H., Hsu, J. P., Qian, S., y Tseng, S. (2012). Electrochemistry Communications, 19, 97-100.

Yong, C. W., Warren, M. C., Hillier, I. H., y Vaughan, D. J. (2003). Physics and chemistry of minerals, 30(2), 76-87.

Zhang, R. H., y Lei, F. (1998). Transactions of the ASAE, 41(4), 1103.

Zhou, Z., Scales, P. J., Boger, D. V., (2001). Chem Eng Sci, 56, 2901-2920.

Zhu, S., Avadiar, L., y Leong, Y. K. (2016). International Journal of Mineral Processing, 148, 1-8.



## Anexo A

### Generación de modelos de redes espacialmente correlacionados para medios porosos

Aquí se informan resultados de la primera actividad de investigación realizada al ingresar al grupo de investigación del profesor Pedro Toledo, la actividad fue más una excusa para capacitarme en cálculos discretos, programación vectorial y paralela y manejo de grandes bases de datos para abordar los desafíos de simulación mediante dinámica molecular necesarios para mi tesis. No solo me capacité sino también logré resultados que se han considerado útiles al punto que han sido publicados en la revista especializada *Transport in Porous Media*.

En este trabajo se ha desarrollado un algoritmo Monte Carlo (MC) para generar redes de poro con correlación espacial del tamaño de los poros. El algoritmo es ilustrado para modelos de medios porosos descritos como un arreglo cuadrado bidimensional de nodos y enlaces que representan a los cuerpos de poros y gargantas de poros respectivamente. Se busca un rearrreglo espacial de las gargantas de poros que minimicen la diferencia entre el semivariograma de la red de poros y un modelo de semivariograma dado. La correlación espacial de una red inicialmente no correlacionada incrementa producto de movimientos MC donde el diámetro de un par elegidos aleatoriamente son intercambiados. El algoritmo preserva la distribución inicial del tamaño de poros. Finalmente, la red de gargantas de poros correlacionada es usada para correlacionar la red de cuerpos de poros una vez que se fija la razón de tamaño de cuerpo a garganta. Se presenta una implementación paralela sencilla del algoritmo.

#### A.1 Introducción

A raíz de la importancia de las propiedades de transporte en medios porosos en muchos procesos, incluidos los de sedimentación de suspensiones floculadas en minería, se dio paso a describir por modelos simples propiedades de transporte y evaluar el efecto de modificar la correlación espacial que posee la red de un medio poroso. En la decantación de los agregados de floculación se genera un sedimento que inicialmente es bastante poroso y que luego por efectos de interacciones moleculares se comprime expulsando el agua hacia el sobrenadante y volviendo más denso al sedimento (Concha, 2014). Se ha visto experimentalmente que el tipo de sales de cloruro utilizada influye en gran parte en la velocidad de sedimentación (Romero, 2017) y con ello en la morfología

del sedimento. La modelación de medios porosos ha sido importante en explicar información experimental (Blunt 2001, Joekar-Niasar and Hassanizadeh 2012), hasta la fecha existe una gran cantidad de trabajos que utilizan el modelaje de poros para referirse a distintos procesos, como por ejemplo: flujo monofásico y multifásico (Singh y Mohanty 2000, Øren y Bakke 2003, Joekar-Niasar 2010, Rozas y Toledo 2012), secado y mojado (Segura y Toledo 2005, Prat 2011), presión capilar (Held y Celia 2001, Pentland 2010), procesos de adsorción-desorción (Soóš and Rajniak 2001), migración de partículas y obturación (Seminario et al., 2002). Las propiedades de interés son porosidad, permeabilidad, coeficientes de difusión y dispersión donde es necesario una descripción del espacio poroso confiable. Las predicciones requieren una descripción realista del espacio poroso, rugosidad de la superficie y la matriz del sólido. Considerando que las técnicas actuales permiten la reconstrucción del espacio poroso a nivel de poros, un mayor desafío es determinar los suficientes detalles en la descripción del espacio poroso para una correcta descripción de propiedades macroscópicas. Para describir un espacio poroso se puede definir el tamaño, forma y conectividad de un poro así como la correlación espacial entre poros. Gran atención se ha colocado en evaluar el impacto del tamaño de poro y la forma de la distribución, conectividad del espacio poroso, rugosidad de la superficie y la mojabilidad. Poca atención se ha enfocado a la correlación espacial aun cuando medios porosos poseen una estructura a distinta longitud de escala. Capturar la correlación espacial no es fácil, debido a todas longitudes de escala en la que están involucradas en las muestras. Una de las metodologías utilizadas para representar un medio poroso real es la reconstrucción de una red de poros, existen esencialmente cuatro tipos de metodologías: (1) por medio de microtomografía o resonancia magnética (Ioannidis and Chatzis 2000, Al-Raoush et al. 2003), (2) correlación de dos puntos a partir de secciones bidimensionales de un espacio tridimensional (Adler y Thovert 1998, Pebesma 2004, Zachary y Torquato 2011), (3) simulación del proceso de formación geológica (Roberts and Schwartz 1985, Øren and Bakke 2002) y (4) estadística de multipunto (Hamzhepour et al. 2007, Comunian et al. 2012). La computación intensiva extrema involucrada requiere gran capacidad computacional y estrategias de programación paralelas. En la mayoría de los casos, la red equivalente de cuerpos de poros y gargantas de poros no es extraída y los autores efectúan cálculos mesoscópico (lattice Boltzmann) o macroscópico (diferencias o elementos finitos) de transporte y flujo directamente en imágenes tridimensionales del espacio poroso. En algunos casos, la red de poros (tamaño de poro y conectividad) es extraída y luego el transporte y flujo pueden ser simulados en geometrías idealizadas (cilindros conectados a esferas) con física a escala de poros. Los métodos descritos son atractivos y probablemente se volverán muy utilizados cuando las limitantes actuales sean resueltas. Mientras se espera por métodos generales para la reconstrucción del espacio poroso que contenga correlación espacial de tamaños de poros, una idea atractiva es generar redes de poros la cual se puede añadir correlación

espacial a distintos grados medibles. Tal red de poros correlacionada puede ser utilizada luego para anticipar efectos de correlación en propiedades de transporte como la permeabilidad, presión capilar y flujo residual en flujo multifásico. Reducir el espacio poroso a una red de cuerpos de poros interconectadas por gargantas de poros ha sido propuesta y usada por varios autores (para una revisión ver Sahimi, 2011). Varios trabajos han considerado el flujo y transporte en medios porosos correlacionados (Mani y Mohanty 1999, Ioannidis y Chatzis 2000, Sheppard et al. 2005). En particular Cordero et al. (2004), y Matadamas et al. (2012) han desarrollado un método Montecarlo considerando que una garganta de poro no puede ser más grande que un cuerpo de poro con ello se imprime correlación a la malla porosa. Empezando por una red de poros decorada aleatoriamente de una distribución dada de tamaños de cuerpos y gargantas, el esquema sigue seleccionando dos poros aleatoriamente, dos cuerpos o dos gargantas y luego intercambian su tamaño, el movimiento se acepta si la restricción natural es cumplida. El esquema continuo hasta que la red completa cumple con la restricción natural. La red de poros producida de esta manera claramente exhibe correlación de tamaño sin embargo no se cuantifica el grado de correlación. Varios algoritmos han sido implementado para este esquema Monte Carlo, la mayoría incluye estrategias paralelas que requieren un consumo de memoria grande. En este trabajo se propone un método para generar redes de poros con correlación espacial. Se inicia con un red de gargantas de poro sin correlación y mediante una serie de intercambios aleatorios de gargantas de poro se introduce un nivel deseado de correlación, a de acuerdo a un modelo de variograma dado, mientras se preserva la distribución de tamaños de poro en el sistema. La correlación de tamaños de gargantas de poro es cuatificada a través del correspondiente variograma empírico. Para incrementar el desempeño computacional se implementó un código paralelo para el cálculo del variograma. Finalmente, la red de gargantas de poros correlacionada es utilizada para obtener la red de cuerpos de poro, de acuerdo a una razón definida entre los tamaños de gargantas y tamaños de cuerpos de poros.

## A.2 Metodología

Las redes de poros son construidas en un arreglo de nodos y enlaces, cuando se les asigna un tamaño (diámetro) se convierten en cuerpos o gargantas de poros respectivamente. Definiciones prácticas de gargantas y cuerpos de poros pueden encontrarse en Toledo et al. (1994). En la decoración se utilizó una distribución uniforme  $U(d; a, b) = 1/(b - a) \forall d \in [a, b]$  donde  $a$  y  $b$  son los límites menor y mayor de los diámetros respectivamente. Fronteras periódicas fueron aplicadas en la dirección  $x$ . La distancia entre nodos, i. e. la longitud del enlace, es  $l$ . Por ende en la red de poros hay  $n_b = n_x \cdot n_y$  cuerpos y  $n_t = 2n_b + n_x$  gargantas (Figura A - 1). La longitud de la red es  $L_x = n_x \cdot l$  y  $L_y = (n_y + 1) \cdot l$ . Durante todo el documento se utilizan longitudes reducidas; el

diámetro de poro está en unidades del menor diámetro de poros  $a$ , y todas las demás longitudes están en unidades de la longitud de la red  $L_x$ .

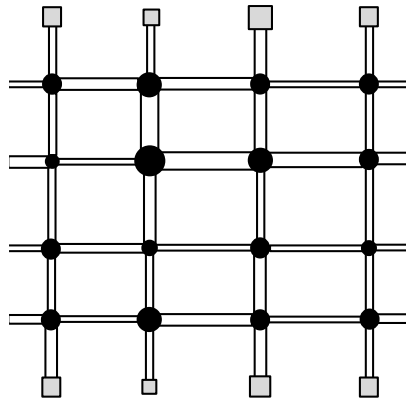


Figura A - 1 Red cuadrada de  $n_b = 16$  cuerpos,  $n_t = 36$  gargantas. Contorno periódico conecta los enlaces de izquierda y derecha. Los cuerpos de poros del tope y fondo están abiertos para el fluido. Fuente: elaboración propia

La correlación de las gargantas de poros es cuantificada a través del semivariograma empírico, para longitudes de gargantas de poros (diámetro)  $d_i$  para  $i = 1 \dots n_t$  en las posiciones  $\mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_{n_t}$ , el semivariograma empírico para una red de poros isotrópico se define como

$$\hat{\gamma}(k) = \hat{\gamma}_k = \frac{1}{2|N_k|} \sum_{i,j \in N(k)} (d_i - d_j)^2$$

Donde  $k$  es el índice de la casilla, es el set de pares  $i - j$  que su distancia esta dentro de la casilla  $k$ , y  $|N_k|$  es la cardinalidad del set. El ancho de la casilla  $h_k$  no es constante pero se elige de tal manera que  $|N_k|$  sea aproximadamente constante. Se define la suma de las diferencias al cuadrado de los tamaños de gargantas de poros

$$S_k = \sum_{i,j \in N(k)} (d_i - d_j)^2$$

De tal manera que el semivariograma es calculado como  $\hat{\gamma}(k) = S_k/(2|N_k|)$  y  $|N_k|$  se mantiene constante a los intercambios producidos por las movidas Monte Carlo. El semivariograma empírico  $\hat{\gamma}$  es definido sobre todo el intervalo  $r \leq r_c$  donde  $r$  es la distancia entre el centro de dos gargantas de poros, considerando la imagen mínima en las direcciones  $x$  y  $r_c$  es la distancia de corte, aquí se eligió la mitad de la caja (i.e. 0.5). Notar que el semivariograma empírico se refiere a la información discreta de los tamaños de poros, que eventualmente pueden ser experimentales. Para un modelo de  $\gamma$ , se busca un acomodo espacial de las gargantas de poros que minimice la diferencia entre el semivariograma empírico  $\hat{\gamma}$  y el modelo  $\gamma$ . Se define la función

$$f_{\gamma} = \sum_k (\hat{\gamma}_k - \gamma_k)^2$$

En otras palabras es la norma de las diferencias entre el semivariograma de la red  $\hat{\gamma}$  y el semivariograma modelo  $\gamma$ . El método Monte Carlo consiste en hacer movidas que intercambian aleatoriamente dos gargantas de poros  $m$  y  $n$ . Si  $f_{\gamma}$  decrece el movimiento es aceptado: si no, el movimiento se acepta con la probabilidad  $p = \min[1, \exp(-\Delta f_{\gamma}/\Lambda)]$  donde  $\Delta f_{\gamma}$  es el cambio de  $f_{\gamma}$  en el movimiento efectuado y  $\Lambda$  es un parámetro similar a la temperatura. Cuando el movimiento es aceptado el arreglo y su semivariograma  $\hat{\gamma}$  es actualizado, el caso limite  $\Lambda = 0$  corresponde a una simulación donde los movimientos que decrecen  $f_{\gamma}$  son aceptados. Varios modelos de variogramas existen en literatura, aquí utilizamos el modelo modificado gaussiano

$$\gamma(r, \sigma, s, n_g) = (s - n_g) \left( 1 - \exp \left[ -c \frac{r^2}{\sigma^2} \right] \right) + n_g$$

donde los parámetros  $s$ ,  $n_g$  y  $\sigma$  son el sill, nugget y rango respectivamente. La constante  $c$  es elegida igual a 3 para que cuando  $r = \sigma$  corresponda a  $\gamma \approx 0.95s$  (Chiles y Delfiner, 1999). El semivariograma Gaussiano con parámetro  $n = 0.01$  y  $s = 1$  es ilustrado en la Figura A - 2 para diferentes valores de  $\sigma$ . En este trabajo se generan las redes con diferente rango de correlación al variar el valor de  $\sigma$ ; mayor es su valor mayor es la longitud de correlación. La búsqueda del reordenamiento espacial de los poros para un semivariograma dado y manteniendo la distribución de poros es un problema de optimización con restricciones que generalmente no siempre poseen solución. Por ejemplo una red formada por dos tipos de poros donde uno está en mayor cantidad que el otro, entonces para un modelo de semivariograma arbitrario que correlaciona un sistema con bastantes heterogeneidades no existirían suficientes poros para poder reproducir el modelo impuesto. En este caso se relajó una de las restricciones del problema y se deja  $s$  que sea un parámetro libre en el modelo de semivariograma. En el inicio del método de Monte Carlo  $s$  toma como valor del sill de la red no correlacionada y su valor es actualizado cada 5000 pasos Monte Carlo.



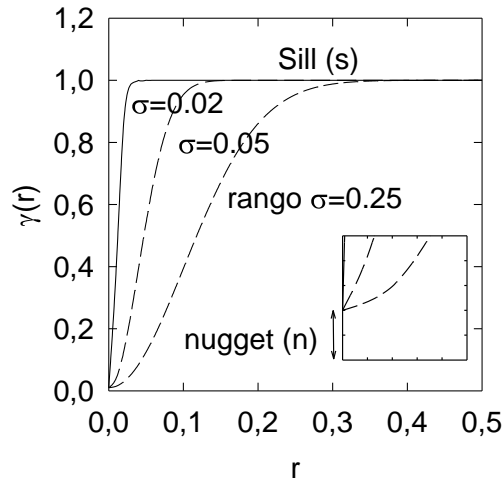


Figura A - 2 Función variograma modelo gaussiano con distintos valores de  $\sigma$ . Fuente: elaboración propia

El criterio de aceptar o rechazar un intercambio de poros  $m$  y  $n$  requiere el cálculo del cambio en  $S_k$ . El cálculo del semivariograma es costoso porque requiere el cálculo de  $S_k$  que involucra la suma sobre cada par de poros. Como alternativa este cálculo puede ser efectuado considerando solo el cambio de la contribución de pares  $i - m$  y  $i - n$  a  $S_k$

$$\Delta S_k = S_k^{new} - S_k^{old} = \sum_{i,m \in N(k)} (d_i - d_m(\mathbf{r}_n))^2 + \sum_{i,n \in N(k)} (d_i - d_n(\mathbf{r}_m))^2 - \sum_{i,m \in N(k)} (d_i - d_m(\mathbf{r}_m))^2 - \sum_{i,n \in N(k)} (d_i - d_n(\mathbf{r}_n))^2$$

Donde  $d_u(\mathbf{r}_v)$  denota que el poro  $u$  toma el valor de diámetro de poro en la posición  $\mathbf{r}_v$ , si el intercambio de poro es aceptada, entonces el semivariograma es actualizado como

$$\hat{\gamma}_k = \frac{S_k + \Delta S_k}{2|N_k|}$$

Luego se ingresa este valor en la ecuación de la función objetivo  $f_\gamma$ . Intercambiar dos diámetros de gargantas de poros  $m$  y  $n$  genera una gran cantidad de pasos Monte Carlo rechazados. Se ha encontrado que una forma de mejorar la convergencia es por una evaluación preliminar de la contribución de  $\Delta S_k$  a  $S_k$  limitada a los primeros vecinos de garganta de poros en  $\mathbf{r}_m$  y  $\mathbf{r}_n$ . En la Figura A - 3 se ilustra el intercambio y los primeros vecinos involucrados. Si esta aproximación  $\Delta S_k$  es positiva entonces este par de poros no se consideran en el intercambio y se vuelve a elegir un nuevo par de gargantas de poro. Si ningún par ha sido encontrado que minimice  $S_k$  luego de un número dado de intentos, entonces el último par elegido aleatoriamente se utiliza para hacer la

movida de intercambio y se efectúa el cálculo del semivariograma. Se ha observado que para casos con  $\sigma = 0.1$  el número máximo de intento que genera una rápida minimización de  $f_\gamma$  es entre 50 a 100, valores menores a estos generan un decrecimiento de la función objetivo lento. Aquí se utiliza un máximo número de intentos de 300 para cubrir todos los casos de  $\sigma$ .

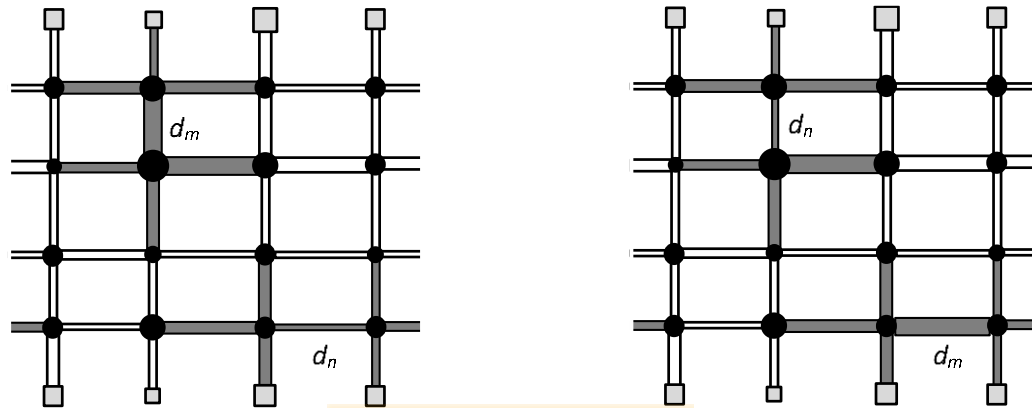


Figura A - 3 Intercambio de dos gargantas de poros en  $r_m$  y  $r_n$ , los 6 vecinos se han destacado. Fuente: elaboración propia

Una vez que  $f_\gamma$  es minimizada el resultado es una red de gargantas de poros que posee correlación espacial con los parámetros elegidos. En este punto es sencillo la asignación de los cuerpos de poros y que además también están correlacionados. La razón de tamaños entre los cuerpos y gargantas de poros es conocido como el radio de aspecto, concepto utilizado ampliamente en literatura de medios porosos. El radio de aspecto puede llegar a 10:1 en piedras cementadas y mucho más en rocas empaquetadas (Rezaee, 2015). Por ende fijando el radio de aspecto y la red de gargantas con correlación el tamaño de los cuerpos de poro puede ser determinado multiplicando el valor de la mayor garganta de poro que conecta al cuerpo de poro. Para ilustrar esto se utilizó un radio de aspecto 1:1, notar que el principio de construcción de una red requiere cuerpos iguales o mayores que el tamaño de las gargantas.

### A.3 Implementación paralela

Aprovechando las ventajas de la programación paralela se implementó la metodología anterior en el lenguaje paralelo CUDA-C que se ejecuta en las tarjetas gráficas NVIDIA. En primer lugar se efectuó el cálculo de  $S_k$  y  $N_k$  con los que se construye el semivariograma inicial. Para ello se define el arreglo  $S_{i+k \cdot n_t}^*$  y  $N_{i+k \cdot n_t}^*$  cada uno de tamaño  $n_t \cdot n_{bin}$ . El subíndice  $i$  corre en paralelo mientras que  $j$  lo hace secuencial, ambos corren desde 1 a  $n_t$

$$S_{i+k \cdot n_t}^* = \sum_{\substack{j=1 \\ i,j \in N_k}}^{n_t} (d_i - d_j)^2 \quad N_{i+k \cdot n_t}^* = \sum_{\substack{j=1 \\ i,j \in N_k}}^{n_t} 1$$

Luego con la metodología de la suma prefija paralela (Harris et al., 2007) sobre  $S_{i+k \cdot n_t}^*$  y  $N_{i+k \cdot n_t}^*$  para cada casilla  $k$  se obtiene  $S_k$  y  $N_k$ . El mismo procedimiento para el semivariograma inicial se aplica para el intercambio de poros  $m$  y  $n$  del arreglo  $S^*$  de tamaño  $n_t \cdot n_{bin}$

$$S_{i+k \cdot n_t}^* = (d_m - d_i)^2 + (d_n - d_i)^2$$

Se aplica nuevamente la suma prefija paralela sobre el arreglo  $S_{i+k \cdot n_t}^*$  para cada casilla  $k$ , generando entonces  $S_k$ .

$$S_k = \sum_{i=1}^{n_t} S_{i+k \cdot n_t}^*$$

Esta ecuación es evaluada antes y después del intercambio de poros  $m$  y  $n$  para obtener  $\Delta S_k$  y obtener así el semivariograma actualizada.

#### A.4 Resultados

La secuencia de imágenes de redes de poros de la Figura A - 4 muestran la evolución de una red inicialmente no correlacionada a medida que el algoritmo Monte Carlo con avances de  $\lambda = 0$ . Los resultados corresponden a una red de poros con  $n_b = 500 \times 500$  cuerpos de poros y 25500 gargantas de poro y sus diámetros están distribuidos de acuerdo a la distribución uniforme  $U(d; 1,2) = 1 \forall d \in [1,2]$ . Los parámetros del variograma son rango  $\sigma = 0.1$ , nugget  $n_g = 0$  y el sill  $s$ , la cual su valor es calculado como un promedio del nivel del semivariograma empírico y es recalculado de la misma manera a medida que MC avanza. Para el cálculo de  $\hat{\gamma}$  un radio de corte  $r_c = 0.5$  y  $n_{bin} = 20$  bins fueron usados. Al principio, la red es completamente homogénea y espacialmente no correlacionada, ver Figura A - 4a, y se vuelve correlacionada a medida que el algoritmo avanza, ver Figura A - 4b-f. Como el algoritmo involucra solo intercambio de poros, la distribución de diámetro de poros se mantiene inalterada a medida que la correlación espacial incrementa. Se puede notar que la evolución temprana de la red es más rápida que al final donde los intercambios de poros simplemente refinan la distribución espacial de los poros. La Figura A - 5 muestra el comportamiento de la función objetivo  $f_\gamma$  y el sill  $s$ , a medida que el intercambio de poros incrementa; los resultados corresponden a la red de poros mostrada en la Figura A - 4. La Figura A - 5a compara los casos con

(línea sólida) y sin (línea segmentada) la evaluación preliminar de la contribución del intercambio de poros a la minimización de  $f_\gamma$ , descrito anteriormente como un paso de acondicionamiento. Consideraciones de esta evaluación preliminar conlleva a una notorio aumento en la tasa de convergencia y por ende es bastante recomendada, La función objetivo en la Figura A - 5a es una curva suave inicialmente con una pendiente suave, hasta 200.000 intercambio de poros no hay diferencia apreciable con y sin el acondicionamiento. Para un gran número de intercambio de poros, la ventaja del paso de acondicionamiento es claro, la pendiente de la función objetivo incrementa más, y por ende, el problema de minimización es resuelto con menos requerimiento computacional. Sobre el sill  $s$ , se menciona que su valor es actualizado cada 5000 intercambio de poros; la Figura A - 5b muestra que un valor estacionario es obtenido más rápido cuando se utiliza el acondicionamiento, mientras que la convergencia del sill  $s$  es más lento sin este.

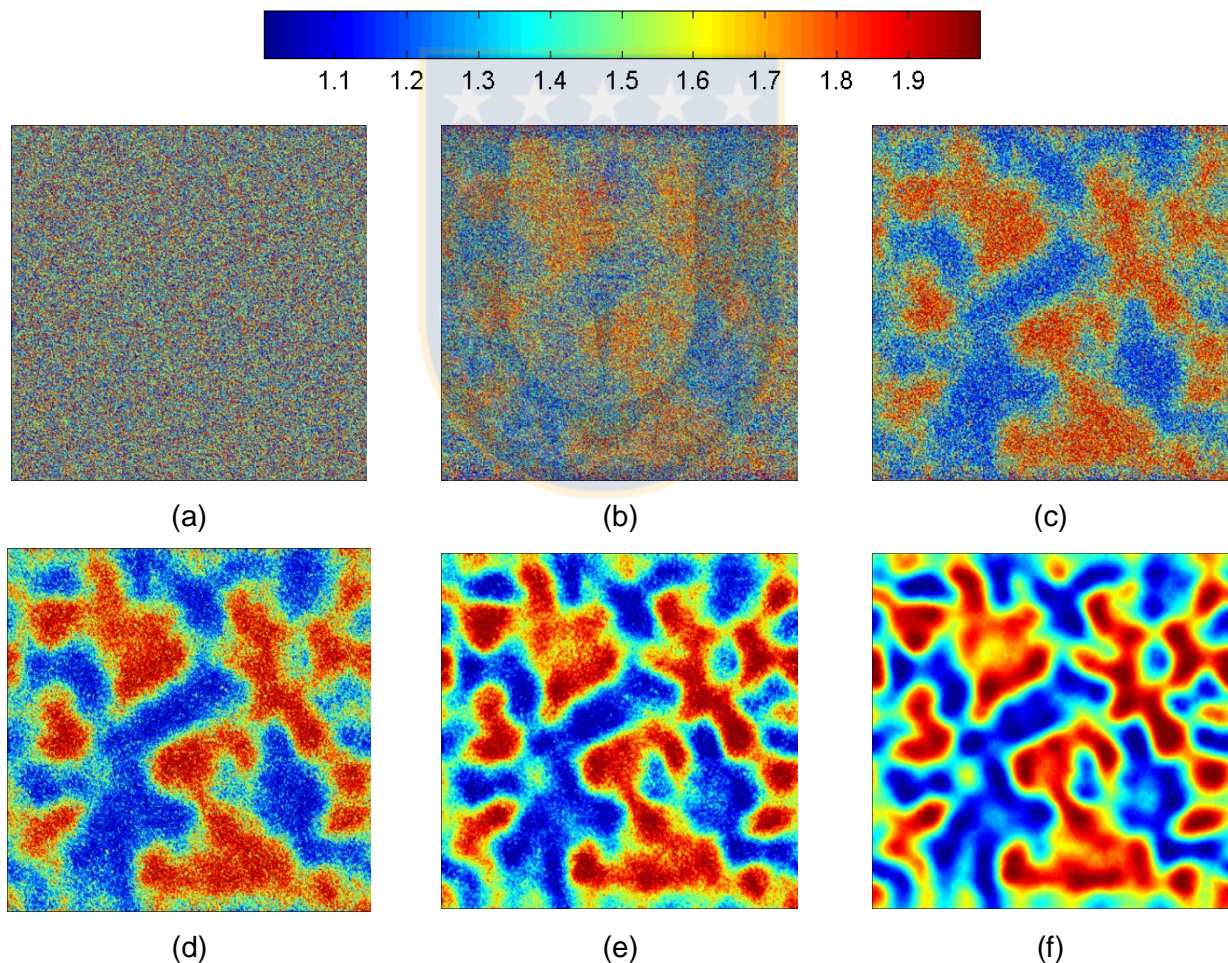


Figura A - 4 Evolución de red de gargantas de poros durante una simulación MC con  $\lambda = 0$ . Garganta de poros han sido coloreadas de acuerdo a sus diámetros. Red luego de (a) 0 (b)  $2 \cdot 10^5$  (c)  $5 \cdot 10^5$  (d)  $1 \cdot 10^6$  (e)  $2 \cdot 10^6$  y (f)  $6 \cdot 10^6$  intercambio de poros. Descripción de la red: bidimensional  $n_b = 500 \times 500$ ,  $n_t = 25500$ . Diámetro de garganta de poros (adimensional) obedece una distribución uniforme  $U(d; 1,2) = 1 \forall d \in [1,2]$ . Los parámetros del variograma son rango  $\sigma = 0.1$ , nugget  $n_g = 0$  y el sill  $s$  es actualizado cada 5000 intercambio de poros. La correlación espacial aumenta desde el cuadro (a) al cuadro (f). Fuente: elaboración propia

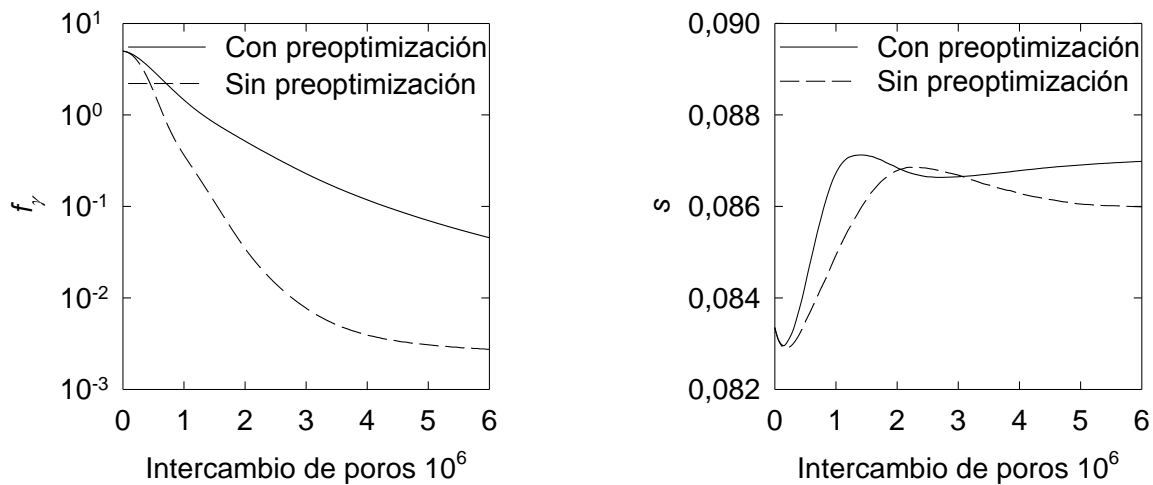


Figura A - 5 (a) Función objetivo y (b) sill a medida que el intercambio de poros incrementa; los resultados corresponden a la red de poros de la Figura A - 4. Comparación con (línea sólida) y sin (línea segmentada) la evaluación preliminar de la contribución de los intercambios de poros en la minimización de la función objetivo. Fuente: elaboración propia

La Figura A - 6 compara los números de intercambio de poros rechazados, donde la función objetivo no es minimizada para los casos sin y con preconditionamiento. Claramente cuando este paso previo es utilizado la cantidad de intercambios de poros rechazados decrece significativamente. La importancia del preconditionamiento es más acentuado a medida que la cantidad de intercambio de poros incrementa. La línea diagonal de la Figura A - 6a representa el límite en donde cada intercambio de poro es rechazado, este límite se incluye para observar la cercanía que posee con el caso sin preconditionamiento. A medida que el número de intercambio de poros incrementa, la Figura A - 6b muestra que el número de intentos incrementa en encontrar un par de poros que al intercambiarse contribuyan a minimizar la función objetivo. A medida que la red se vuelve más correlacionada, es más difícil encontrar un par que cumpla con el requerimiento del preconditionamiento de minimizar la función objetivo. La Figura A - 7 muestra el semivariograma de la red y el modelo al principio y luego de converger luego de  $6 \cdot 10^6$  intercambios, la red final y el modelo semivariograma muestran muy poca diferencias.

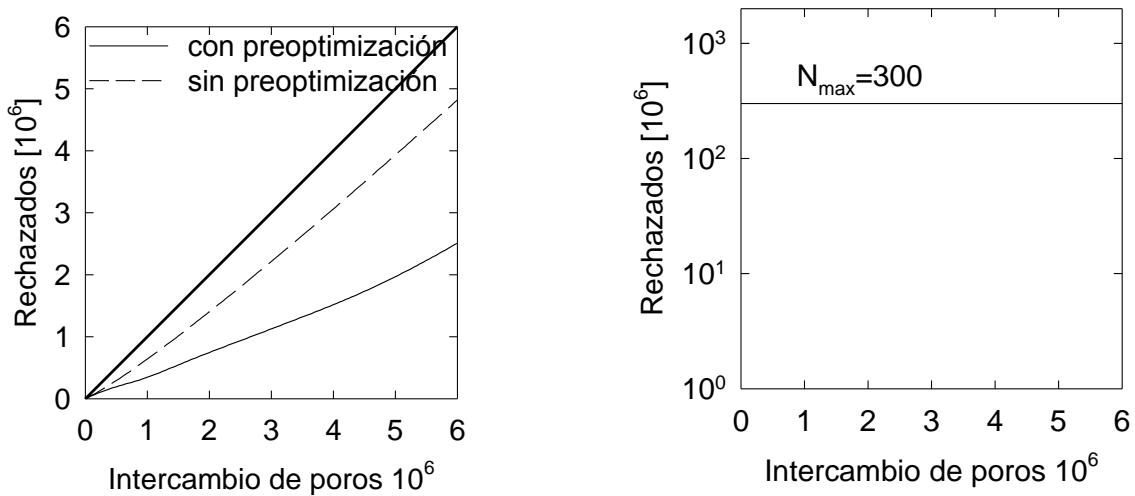


Figura A - 6 (a) Número de intercambios de poros rechazados con y sin precondicionamiento. La línea diagonal representa el límite donde todos los intercambios son rechazados. (b) Número de intentos requeridos para encontrar un par de poros donde su intercambio minimice la función  $f_\gamma$ , se fijó un número máximo de 300 intentos. Fuente: elaboración propia

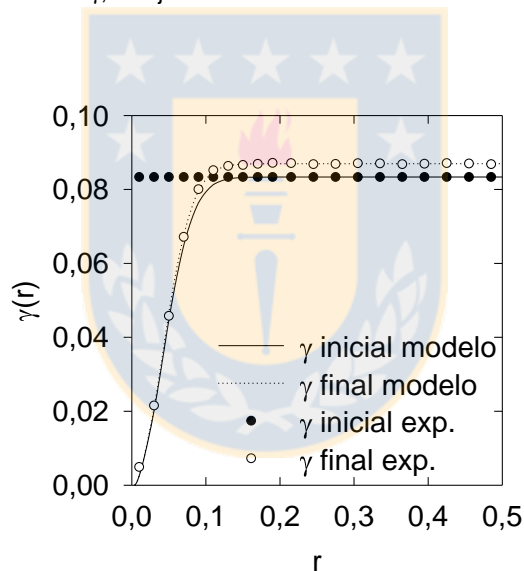


Figura A - 7 Semivariograma inicial y final luego de  $6 \cdot 10^6$  intercambios de poros. El variograma final corresponde a la Figura A - 4f. Fuente: elaboración propia

Estudiamos el efecto del parámetro de temperatura  $\lambda$  en el decrecimiento de la función  $f_\gamma$ . Consideramos tres casos: (i) simulación con  $\lambda = 0$  donde solo se aceptan movimientos que minimicen  $f_\gamma$ . (ii) simulación on una baja pero finita temperatura  $\lambda = \lambda_0$  (Metrópolis, 1953) y (iii) simulación con un enfriamiento constante  $\lambda = \lambda_0 + \mu \cdot t$  con  $t$  es la cantidad de intercambio de poros (*annealing*, Kirkpatrick et al. 1983). En las dos simulaciones con temperatura finita, el valor  $\lambda_0$  se eligió de tal manera que la tasa de aceptación sea igual 0.5. El numero total de intercambio de poros fue  $6 \cdot 10^6$ . Los resultados se muestran en la Figura A - 8, se observa que el primer caso a temperatura cero es la que decrece más rápido mientras que a temperatura finita la más lenta. En la simulación

a temperatura cero, no hay indicios de que la función alcanza un mínimo local diferente al global, de echo la función obtenida del semivariograma a final de la simulación es muy similar a la objetivo. Más aún, como los poros son escogidos aleatoriamente en la red, tanto grande como pequeños desplazamientos son posibles lo que previene llegar a configuraciones congeladas. Usando este algoritmo, la simulación a temperatura finita y recocida a enfriamiento constante no son justificadas; los movimientos de aceptación que incrementan la función objetivo introducen desorden al sistema decreciendo la convergencia de  $f_\gamma$ .

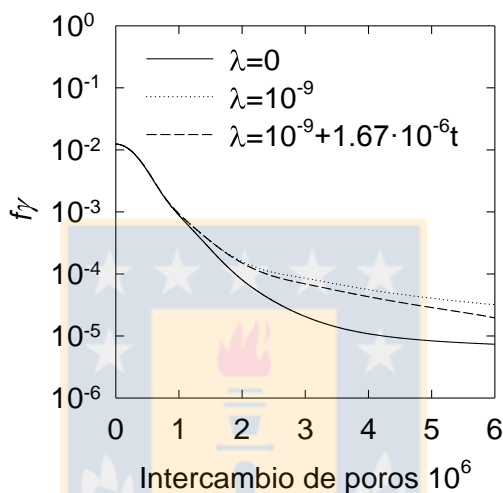


Figura A - 8 Evolución de la función objetivo  $f_\gamma$  en simulación MC con temperatura cero  $\lambda = 0$ , temperatura finita  $\lambda = 10^{-9}$  y enfriamiento constante  $\mu = -1.67 \cdot 10^{-16}$  con  $\lambda_0 = 10^{-9}$  y a temperatura cero  $\lambda = 0$  sin la preoptimización. Fuente: elaboración propia

La Figura A - 9 muestra imágenes de las redes de garganta de poros con grado de correlación en aumento. El caso sin correlación  $\sigma = 0$  es mostrado en la Figura A - 4. La misma red se utilizó como caso inicial para generar las redes correlacionadas de la Figura A - 9. Para valores más grandes de  $\sigma$ , el medio exhibe amplias zonas con colores similares indicando el mayor rango de correlación. La Figura A - 9 corresponde a la red con el mayor rango de correlación posible  $\sigma = 0.25$  debido a las fronteras periódicas.

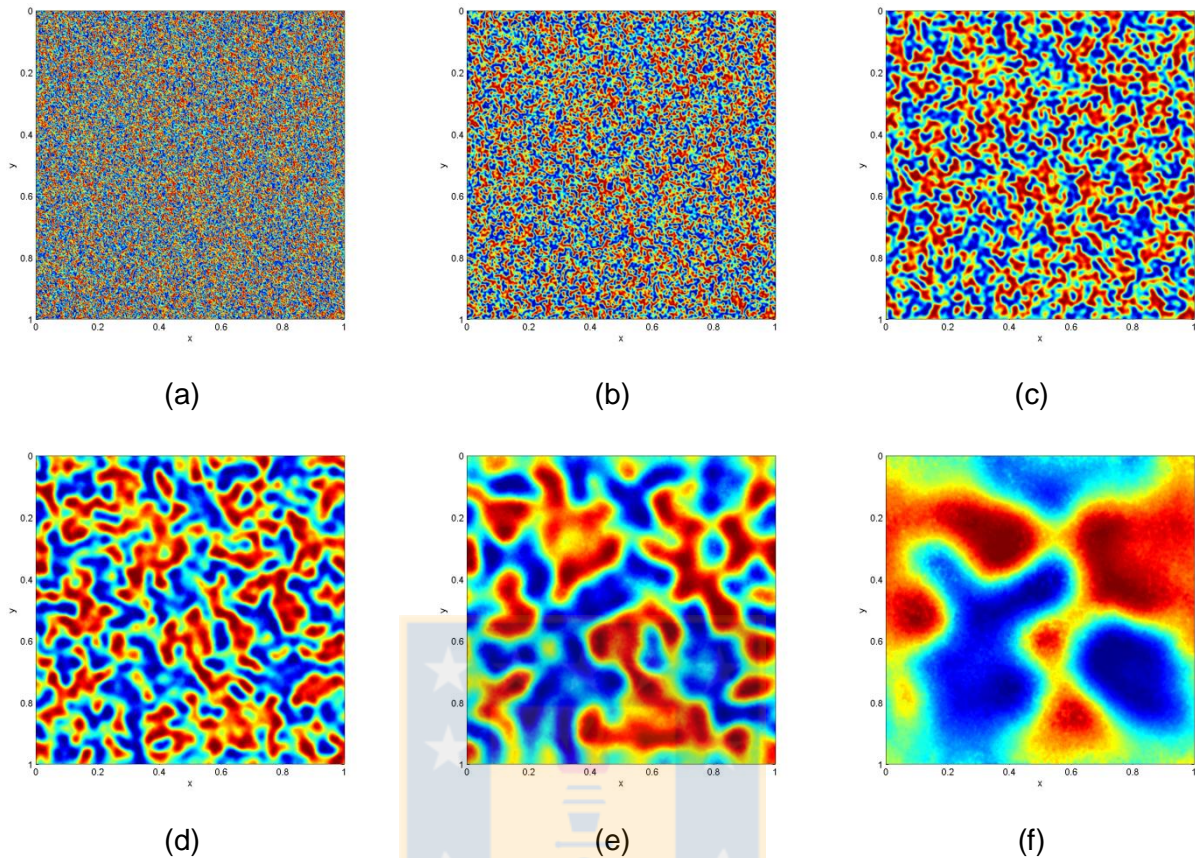


Figura A - 9 Redes de gargantas de poros con  $N_p=500$  decorados con una distribución  $U(d;1,2)$  para distintos valores de rango (a) 0.005 (b) 0.010 (c) 0.025 (d) 0.050 (e) 0.100 y (f) 0.250. Fuente: elaboración propia

Dado una relación de aspecto y una red de garganta de poros con correlación prescrita, el tamaño de cada cuerpo de poro puede ser determinado como un múltiplo del mayor de los primeros vecinos garganta de poros. La metodología esta ilustrada aca con una relación de aspecto de cuerpo garganta de 1:1. Notablemente en la Figura A - 10a la distribución de cuerpos de poros es uniforme, tal como la distribución de gargantas de poros, excepto en los dos extremos. La elección de la garganta de mayor tamaño conectado al cuerpo de poro desfavorece la población de poros pequeños y favorece la población de cuerpo de poros grandes. La red de poros en la Figura A - 9 fue usada para obtener las redes de cuerpo de poros con una relación de aspecto cuerpo garganta de 1:1. Las redes de cuerpo de poro no son mostradas en cambio se muestran las distribuciones de los cuerpo de poros. En la Figura A - 10b, esta claro que, excluyendo los extremos de la distribución, la distribución de garganta de poros es heredada por los cuerpos de poros. En la secuencia de la Figura A - 9 se identifican regiones con poros grandes y pequeños, representados por zonas de color rojas y azules, que son divididas por regiones interfaciales. El tamaño de las regiones bulta es aproximadamente el rango  $\sigma$ , por ende, a valores pequeños de  $\sigma$  la población de poros interfaciales incrementan. Cuerpos de poros en las regiones bulto están conectada por gargantas de tamaño similar, mientras



que cuerpos de poros en la interface esta conectada por poros de gran tamaño en un lado y a poros de menor tamaño por otro lado. Por ende, por la regla de escoger el tamaño de cuerpo de poro igual al más grande de las gargantas, cuerpo de poros grandes son favorecidos y este efecto se ve más pronunciado cuando la población interfacial es mayor, que es cuando  $\sigma$  (Figura A - 10b).

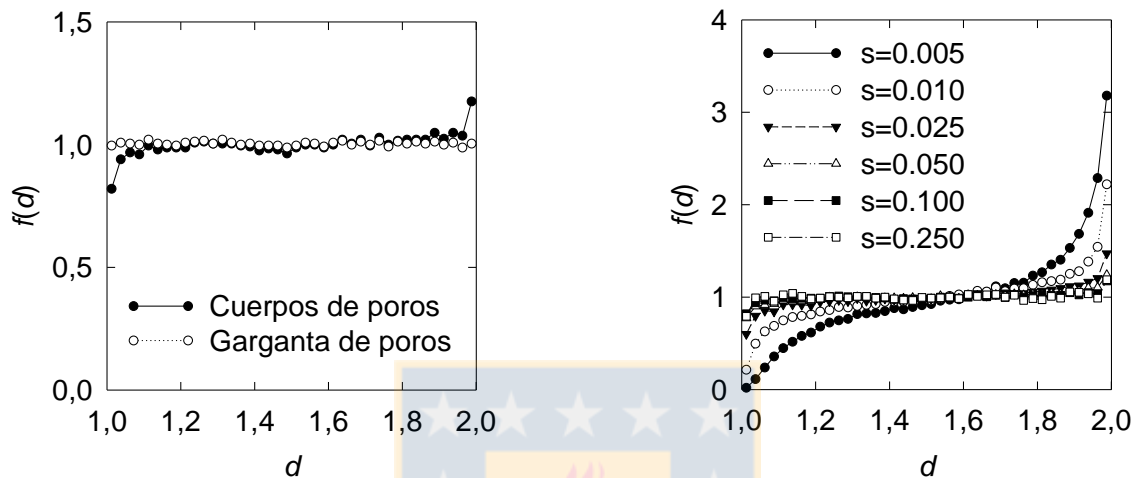


Figura A - 10 (a) Comparación entre la distribución de cuerpos de poros y con la distribución de gargantas de poros (b) distribución de tamaños de cuerpos de poros de la Figura A - 9 para valores crecientes de rango  $\sigma$ . La razón de aspecto entre cuerpo a garganta es 1:1. Fuente: elaboración propia

## A.5 Conclusiones

Un algoritmo paralelo para generar redes de poros con correlación espacial del tamaño de poros ha sido propuesto. Inicialmente una red de poros sin correlación espacial luego de una serie de intercambios aleatorios se vuelve correlacionada manteniendo su distribución de poros inicial. El método ha sido ilustrado aquí para una red bidimensional cuadrada de cuerpos de poro y gargantas de poros pero su extensión a redes en tres dimensiones es directa según la metodología. La correlación espacial de las gargantas de poros es cuantificada a través de un semivariograma empírico correspondiente. Fijando el modelo del variograma y sus parámetros, se busca una redistribución de las gargantas de poros tal que se minimice la diferencia entre el semivariograma empírico y el modelo. La inclusión de un paso previo de optimización basado en cálculos de primeros vecinos ha generado un procedimiento de minimización eficiente que aun puede ser mejorado por ejemplo si se incluyen segundos vecinos. Además, el costoso cálculo del semivariograma para cada par de poros es eficientemente tratado con la implementación de un código en paralelo. Incrementando la longitud de correlación del modelo de semivariograma lleva a redes de poros con mayor correlación espacial. En nuestro método, la distribución de tamaño de gargantas de poros puede ser fácilmente modificada a distribuciones reales de poros. Adicionalmente, la red de garganta

de poros correlacionada se utiliza para obtener la red de cuerpos de poros dando una razón de tamaños entre el cuerpo y la garganta. Esta red correlacionada puede ser usada para evaluar el impacto de la correlación espacial en un medio poroso por ejemplo en permeabilidad, presión capilar, cantidad y distribución de flujo bifásico residual y bloqueo de poros por migración fina.

## **A.6 Bibliografía**

Adler, P.M., Thovert, J.F. (1998). *Appl. Mech. Rev.* 51(9), 537–585

Al-Raoush, R., Thompson, K., Willson, C.S. (2003). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67(6), 1687–1700

Blunt, M.J. (2001). *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6(3), 197–207

Chilès, J. P., y Delfiner, P. (1999). *Multivariate Methods. Geostatistics: Modeling Spatial Uncertainty, Second Edition*, 299-385.

Comunian, A., Renard, P., Straubhaar, J. (2012) *Comput. Geosci.* 40, 49–65

Concha, F. A. (2014). *Solid-Liquid Separation in the Mining Industry. Springer. Fluid Mechanics and Its Applications Vol. 105*

Cordero, S., Kornhauser, I., Domínguez, A., Felipe, C., Esparza, J.M., Rojas, F., Zgrablich, G. (2004) *Part. Part. Syst. Char.* 21(2), 101–116

Hamzhepour, H., Rasaei, M.R., Sahimi, M. (2007). *Phys. Rev. E* 75(5), 056311

Harris, M., Sengupta, S., y Owens, J. D. (2007). *GPU Gems*, 3(39), 851-876.

Held, R.J., Celia, M.A. (2001). *Adv. Water Resour.* 24(3), 325–343

Ioannidis, M.A., Chatzis, I. (2000). *J. Colloid Interface. Sci.* 229(2), 323–334

Joekar-Niasar, V. (2010) *Geologica Ultraiectina* 318, Earth Sciences Department, Utrecht University

Joekar-Niasar, V., Hassanizadeh, S.M. (2012). *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42(18), 1895–1976

Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., y Vecchi, M. P. (1983). *Science*, 220(4598), 671-680.

Mani, V., Mohanty, K.K. (1999). *J. Petrol. Sci. Eng.* 23(3), 173–188

- Matadamas-Hernández, J., Román-Alonso, G., Rojas-González, F., Castro-García, M.A., Boukerche, A., Aguilar-Cornejo, y M., Cordero-Sánchez, S. (2014) *IEEE Trans. Comput.* 63(6), 1513–1525
- Metrópolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., y Teller, E. (1953). *The journal of chemical physics*, 21(6), 1087-1092.
- Øren, P.-E., Bakke, S. (2002). *Transp. Porous Med.* 46(2–3), 311–343
- Øren, P.-E., Bakke, S. (2003). *J. Petrol. Sci. Eng.* 39(3), 177–199
- Pebesma, E.J. (2004). *Comput. Geosci.* 30(7), 683–691 (2004)
- Pentland, C.H., Al-Mansoori, S., Iglauer, S., Bijeljic, B., Blunt, M.J. (2010) *SPE J.* 15(2), 274–281
- Prat, M. (2011) *Chem. Eng. Technol.* 34(7), 1029–1038
- Rezaee, R. (2015). *Fundamentals of gas shale reservoirs*. John Wiley y Sons.
- Roberts, J.N., Schwartz, L.M. (1985). *Phys. Rev. B* 31(9), 5990
- Rozas, R. E., y Toledo, P. G. (2012). *Transport in Porous Media*, 91(3), 741-752
- Sahimi, M. (2011) *Flow and Transport Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches*. Wiley, New York
- Segura, L.A., Toledo, P.G. (2005). *Chem. Eng. J.* 111(2), 237–252
- Seminario, L., Rozas, R.E., Bórquez, R., Toledo, P.G. (2002). *J. Membrane Sci.* 209(1), 121–142
- Sheppard, A. P., Sok, R. M., Averdunk, H. (2005) In: *International Symposium of the Society of Core Analysts*, pp. 21–25
- Singh, M., Mohanty, K.K. (2000). *Chem. Eng. Sci.* 55(22), 5393-5403
- Soóš, M., Rajniak, P. (2001) Presented at the 28th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering. *Tatranské Matliare*, vol. 21, p. 25
- Toledo, P. G., Novy, R. A., Davis, H. T., y Scriven, L. E. (1994). *SPE Advanced Technology Series*, 2(01), 136-141.
- Zachary, C.E., Torquato, S. (2011). *Phys. Rev. E* 84(5), 056102