



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



**ESTUDIO DE INTERFASES LÍQUIDO-VAPOR DE SOLUCIONES
ACUOSAS DE ALCOHOLES EN PRESENCIA DE NaCl
MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR**

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos para
obtener el título de Ingeniera Civil Químico

CYNTHIA BELÉN URRRA GONZÁLEZ

Profesor Tutor: Dr. Jorge Saavedra Molina

Concepción, (22 marzo de 2021)

RESUMEN

Los espumantes son utilizados en diversas industrias en donde se requiere controlar propiedades de superficie, principalmente se busca evitar la coalescencia y producir una espuma estable. En la extracción de minerales, existe una etapa llamada flotación, en donde se adicionan espumantes en las celdas de flotación para que el mineral pueda ser recolectado como concentrado. Debido a la escasez de agua dulce, se está estudiando la opción de utilizar agua con presencia de electrolitos (agua mar, agua recirculada y aguas de pozos subterráneos) en procesos mineros. Sin embargo, no se tiene claro el efecto que podría ocasionar los electrolitos en el sistema. El presente informe busca mejorar la comprensión del comportamiento y disposición molecular del espumante en presencia y ausencia de sal a nivel microscópico utilizando la técnica de simulación molecular, evaluando propiedades superficiales. Las simulaciones moleculares se realizaron en equilibrio, estudiándose un sistema líquido-vapor compuesto por agua, espumantes tales como; MIBC, 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol, en ausencia y presencia del electrolito (NaCl). El campo de fuerza utilizado fue el recomendado por la página *Automated Topology Builder (ATB)* en donde se extrajeron los archivos de configuración molecular para cada molécula. Los resultados muestran que: los espumantes se dirigen hacia la interfase líquido/vapor, lo que conlleva a una disminución de la tensión superficial al adsorberse el espumante en la interfase. Por otro lado, la presencia de NaCl en agua pura aumenta la tensión superficial en aproximadamente 2 (mN/m). En relación a las simulaciones, el campo de fuerza obtenido de la base de datos ATB, provee resultados de tensión superficial (TS) con las mismas tendencias experimentales para el espumante MIBC, es decir, una disminución TS a medida que se aumentaba la cantidad de MIBC. A concentraciones elevadas de MIBC, sobre 80 moléculas en una caja de simulación de 5 nm x 5 nm x 15 nm, la caída de la TS es más abrupta en presencia de sal que en agua pura. Los demás alcoholes evaluados (1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol) no siguieron las tendencias experimentales utilizándose la base de datos ATB, adicionalmente con la finalidad de comparar los resultados se utilizaron nuevos parámetros, tales como campos de fuerza y cambios en los archivos de entrada mediante la mecánica cuántica, con este cambio se obtuvieron tendencias más cercanas a lo experimental, disminución de TS al aumentar la cantidad de alcohol presente en el sistema acuoso. Los resultados de las configuraciones moleculares, en particular los perfiles de densidad de espumantes muestran diferencias en su peak (2-10%) cuando estos se encuentran en presencia de sal. En agua pura se localizan en una región amplia de la interfase, mientras que en agua con NaCl lo hacen de manera más localizada.

AGRADECIMIENTOS Y/O DEDICATORIA

Agradezco a la universidad por la formación entregada, al proyecto FONDECYT 11171092 y a mi profesor guía Dr. Jorge Saavedra por permitirme realizar esta investigación y ser un gran apoyo durante el desarrollo de mi habilitación profesional, entregándome conocimientos fundamentales para mi futuro como profesional y el haberme facilitado los medios para llevar a cabo las actividades propuesta durante el desarrollo de este informe. Agradezco a mis compañeros y amigos, con quienes compartimos momentos de alegría y estrés.

Dedico este informe a mi familia en especial a mis padres y hermanas por sus consejos y apoyo incondicional que me han dado a lo largo de esta carrera, a mi abuelita que estuvo presente en cada uno de mis logros y hoy me acompaña desde el cielo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN	8
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Flotación	10
Reactivos de flotación	10
Colectores	10
Espumantes	11
3.2 Fenómenos superficiales	14
Coalescencia	14
Tensión superficial	15
3.3 Dinámica molecular	15
3.4 Estudios previos de adición de sales en solución acuosa de espumantes	20
Experimental	20
Simulación molecular	21
4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
5. METODOLOGÍA	24
5.1 Recursos y equipamiento	24
5.2 Procedimiento	24
5.2.1 Iniciación	24
5.2.2 Parámetros de condiciones de ejecución	26
5.2.3 Obtención de resultados	28
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
Revisión de simulación	29
Tensión superficial	29
Tiempos de simulación	32
Distribución de densidad	35
7. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES	38
7.1 Conclusión	39
7.2 Recomendaciones	40
8. REFERENCIAS	41
9. ANEXO	45

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Datos generales de los alcoholes de interés.	14
Tabla 2: Tipos de ensambles de una simulación molecular	19
Tabla 3: Programas computacionales utilizados en simulación molecular (Alfaro, 2014; Suárez, 2013).....	19
Tabla 4: Revisión de literatura sobre condiciones de ejecución en simulación molecular de espumantes.	21
Tabla 5: Resultados estadísticos del control de temperatura y energía potencial	29
Tabla 6: Tensión superficial para diferentes alcoholes bajo mismas condiciones de ejecución.....	31
Tabla 7: Resultados de tensiones superficiales para simulaciones moleculares de 80 moléculas de espumantes en presencia de sal, campos de fuerza: AMBER Y GROMOS.....	33
Tabla 8: Análisis de perfil de densidad para el espumante 1-octanol en presencia y ausencia de NaCl	38
Tabla 9: Tensión superficial para sistemas con MIBC en una caja de 5x 5 x 15 nm, GROMOS	46
Tabla 10: Tensión superficial para sistemas con MIBC en una caja de 3 x 3 x 9 nm, GROMOS	46
Tabla 11: Tensión superficial para sistemas con 1-octanol en una caja de 5 x 5 x 15 nm, GROMOS	46
Tabla 12: Tensión superficial para sistemas con 1-octanol en una caja de 3 x 3 x 9 nm, GROMOS	46

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática del proceso de flotación (Vianna, 2004).	10
Figura 2: Representación de colector en mineral (Lobos, 2015).	11
Figura 3: Adhesión del espumante a la partícula de aire	12
Figura 4: Tensión superficial de espumantes a distintas concentraciones (Le et al., 2012).	13
Figura 5: Diagrama de ejecución general	18
Figura 6: Efecto de la concentración de MIBC sobre la tensión superficial de soluciones acuosas en presencia de NaCl (Castro et al., 2012).	20
Figura 7: Tensión superficial de la mezcla de alcohol / NaCl a concentraciones fijas de NaCl (Gao et al., 2017).	22
Figura 8: Distribución de las moléculas de espumantes en un sistema líquido/vapor por Nguyen, C. V, et al, (2015).	22
Figura 9: Archivo extensión ".gro"	25
Figura 10: Configuración de simulación espumante/solvente/sal (a) visualización completa (b) visualización sin las moléculas de agua.	25
Figura 11: Configuración de simulación espumante/solvente. (a) MIBC, (b) 1-octanol, (c) caja de simulación 5 nm x 5 nm x 5 nm (rojo: agua; azul: MIBC), (d) caja de simulación 5 nm x 5 nm x 15 nm (rojo: agua; azul: 1-octanol).	26
Figura 12: Control de simulación en equilibrio. a) Energía potencial 5000 ps, b) Energía potencial a 100 ps, c) Variación de temperatura	29
Figura 13: Gráfico de tensión superficial versus cantidad espumante a 1M NaCl y sin NaCl. A) Simulación de MIBC. B) simulación de 1-octanol.....	30
Figura 14: Tensión superficial a través de la simulación para los diferentes alcoholes evaluados.....	31
Figura 15: Comportamiento de tensión superficial al aumento de moléculas de 1-heptanol, con tiempos de 20 ns en equilibrio y 10 ns en producción.	32
Figura 16: Tensión superficial para 80 moléculas de 1-heptanol en diferentes tiempos de simulación total.	32
Figura 17: Evolución de tensión superficial promedio a través de la simulación para 80 moléculas de 1-heptanol. Tiempos de simulación: A) 30 ns. B) 205 ns.....	33
Figura 18: Tensión superficial versus la cantidad del espumante 1-octanol, Simulación molecular con AMBER	34
Figura 19: Tensión superficial versus la cantidad del espumante MIBC, Simulación molecular con AMBER	34
Figura 20: Distribución de densidad control, sin presencia de espumante y NaCl, GROMOS.	35
Figura 21: Distribución de densidad a 20 moléculas de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza GROMOS.	36
Figura 22: Distribución de densidad a 80 moléculas de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza GROMOS.....	36
Figura 23: Perfil de densidad en caja de simulación 3x3x9 (nm) con la inserción de 1-octanol a los 1 (nm) eje z.	37
Figura 24: Distribución molecular para MIBC en vmd.....	37
Figura 25: Perfil de densidad para 160 moléculas de 1-octanol en presencia de NaCl, AMBER.	38
Figura 26: Perfil de densidad del espumante 1-octanol (20 moléculas) con y sin NaCl, AMBER.	38
Figura 27: Archivos mdp, parámetros de simulación. a) Minimización de energía. b) Producción.....	45

Figura 28: Distribución de densidad a diferentes cantidades de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza Gromos.	47
Figura 29: Distribución de densidad para 20 moléculas de 1-octanol, Simulación molecular con campo de fuerza Gromos.....	48
Figura 30: Perfil de densidad en caja de simulación 3x3x9 (nm) con la inserción de 1-octanol a los 1 (nm) eje z.	48
Figura 31: Perfil de densidad para 1-octanol en presencia de NaCl, AMBER.....	49
Figura 32: Perfil de densidad para MIBC en presencia de NaCl, AMBER.....	49

1. INTRODUCCIÓN

El uso de espumantes se lleva a cabo en áreas tales como; industria petrolera, aplicaciones de limpieza industrial y uno de los más importantes la industria minera, específicamente en la etapa de flotación ocurre un proceso de separación basado en la química de superficie (Otsuki, et al., 2019). Se adicionan espumantes para evitar la coalescencia, promoviendo la dispersión del aire en burbujas finas, estabilizando la espuma (Farrokhpay, 2011). Se busca la adhesión del mineral a las burbujas, para así posteriormente ser recolectado en la superficie como concentrado. Por tanto, la estabilidad de la espuma es un factor importante en la eficiencia, la determinación y recuperación del mineral, y a su vez la estabilidad (persistencia en el tiempo de una espuma controlada) depende de otros factores tales como; tipo y concentración de espumante, naturaleza y cantidad de partículas presentes en el sistema, velocidad de acercamiento de las burbujas, calidad de agua de proceso, ángulo de contacto de partículas, temperatura, entre otros. (Orozco, 2012). Le et al., (2012) realizaron un estudio experimental para una serie de alcoholes concluyéndose que la estructura molecular tiene una gran influencia en el comportamiento del surfactante.

En la actualidad y debido a la escasez de agua dulce, se están haciendo investigaciones en sobre el efecto que causaría el uso de aguas con presencia de electrolitos en el proceso de flotación. Cho & Laskowski, (2002), obtuvieron que al aumentar la concentración de sal (en presencia de partículas hidrofóbicas) la estabilidad de la espuma se ve aumentada. A pesar de las investigaciones referentes al tema, no se conoce en extenso los efectos que podría causar la presencia de electrolitos en una solución acuosa/espumante. Dentro de las técnicas existentes que permiten estudiar esta problemática se encuentra la simulación molecular, la cual permite conocer la interacción interfacial de un sistema, visualizando propiedades microscópicas en la interfase líquido/vapor (Nguyen et al., 2015).

Por este motivo, el objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades interfaciales de soluciones acuosas de espumantes en presencia de electrolitos mediante simulación molecular, específicamente metil isobutil carbinol (MIBC) al ser uno de los más utilizados en la industria minera, puesto que es versátil, relativamente económico y proporciona un buen rendimiento, 1-hexanol al ser un isómero de MIBC, por último 1-heptanol y 1-octanol para evaluar el posible efecto del aumento de la cadena de hidrocarburos en las propiedades interfaciales en estos sistemas. Las simulaciones se realizarán en presencia y ausencia del electrolito NaCl.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La escasez de agua dulce es un problema que afecta a la mayoría de los procesos industriales, es por esto que se está en la constante búsqueda de nuevas alternativas, entre ellas están el uso de agua mar, agua recirculada o de pozos subterráneos, que generalmente contienen una alta concentración de electrolitos inorgánicos. Sin embargo, no se tiene claro el efecto que podría ocasionar el uso de estas alternativas en procesos industriales.

En los procesos de extracción de minerales existe una etapa llamada “flotación” donde el mineral de interés es dirigido hacia una piscina y por diferencias de densidades y por a la acción de aditivos de flotación el mineral es llevado hacia la superficie a través de burbujas que son generadas por un medio externo. Uno de los factores que inciden en la eficiencia del proceso es el tipo de aditivo que se utiliza. Es por esto que existe un interés en conocer y comprender el comportamiento a nivel microscópico del efecto que podría ocasionar la adición de electrolitos en la etapa de flotación, en donde generalmente se utilizan espumantes que evitan la coalescencia y mantienen a la espuma estable. A pesar de que experimentalmente se han realizado diversas investigaciones, todavía no se tiene claro lo que sucede a nivel intermolecular de la interacción agua-espumante-electrolito. Dentro de las técnicas que se utilizan y que permiten estudiar dicha interacción interfacial entre las moléculas se encuentra la simulación molecular, la cual es una técnica de simulación por ordenador basada en la mecánica molecular que permite analizar el comportamiento de los átomos y moléculas que interactúan durante un período de tiempo por aproximaciones de la física conocida (Lozano-Aponte & Scior, 2014).

Con el fin mencionado se pretende estudiar a través de simulación molecular la disposición y comportamiento molecular de los espumantes MIBC, 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol, tanto para sistemas en presencia y ausencia de NaCl.

Esta investigación podría ayudar a la comprensión del efecto que causaría el uso de agua mar, recirculada o de pozos subterráneos en las propiedades superficiales del proceso de flotación, puesto que no existe una completa y consistente descripción de lo que sucede a nivel interfacial. Los obstáculos surgen de la brecha entre lo experimental y los modelos teóricos (Nguyen et al., 2020).

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Flotación

El proceso de flotación es un método físico-químico que se utiliza en la minería para extraer el sólido deseado (mineral) a través de diferencias superficiales o interfaciales. Se basa en la adhesión del sólido hidrofóbico a burbujas de gas generadas en la pulpa por algún medio externo. En la celda de flotación, es donde las burbujas de aire/gas transportan el sólido adherido, mineral, hacia la superficie donde son recolectados y recuperados como concentrado. La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituye la cola o relave, la cual está constituida por partículas hidrofílicas (Orozco, 2012). En la Figura 1 se representa el proceso de flotación.

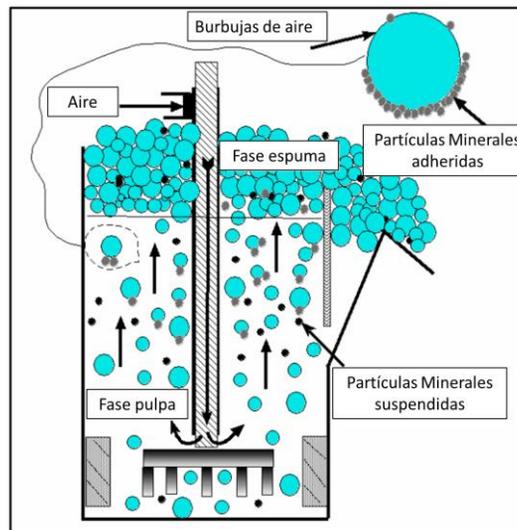


Figura 1: Representación esquemática del proceso de flotación (Vianna, 2004).

Reactivos de flotación

Los reactivos más comunes utilizados en el proceso de flotación en minería son los colectores, espumantes y modificadores, estos últimos tienen por función mejorar las condiciones de colección y/o la selectividad del proceso, se encuentran activadores, depresores y reguladores de pH.

Colectores

El principal objetivo de un colector es la de formar selectivamente una capa hidrofóbica sobre el mineral que se desea extraer, su estructura está integrada por un extremo polar y otro apolar, en donde el extremo polar se adsorbe en la superficie del mineral y el extremo apolar queda orientado hacia

afuera de la partícula generando el recubrimiento hidrofóbico (Arias, 2019). Como se muestra en la Figura 2.

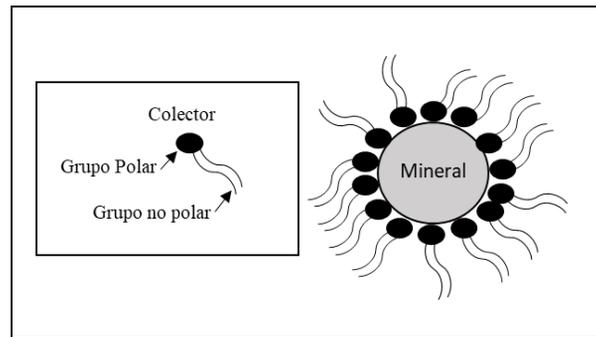


Figura 2: Representación de colector en mineral (Lobos, 2015).

La eficiencia del colector dependerá de su estructura química y de la naturaleza de la superficie del mineral, se dice que el largo de la cadena de hidrocarburos está asociado a la mayor o menor afinidad al agua y la parte polar que se adhiere al mineral dará la fuerza y selectividad. La unión química entre el colector y el mineral deberá ser más fuerte que la que pueda existir entre el mineral y el agua (Orozco, 2012). Las combinaciones de colectores más comunes son: xantatos-ditiofosfatos, xantatos-dialquil tionocarbamato (Albiña López & Navarro Barría, 2019).

Espumantes

Los espumantes son agentes tensioactivos o surfactantes heteropolares, es decir, contienen una parte polar (hidrofílica) y otra parte apolar (hidrofóbica), permiten la formación de una espuma estable y burbujas de tamaño apropiado para llevar los minerales al concentrado. La parte apolar es una cadena hidrocarbonada y el grupo polar (OH^-) de los espumantes tiene afinidad con el agua. Estudios han evidenciado que debido a su naturaleza, el espumante es adsorbido en la interfaz aire-agua y, como consecuencia, disminuye la tensión superficial interfazial previniendo la coalescencia y a su vez ayuda a la unión de partículas y burbujas, debido a la formación de los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, provocando la estabilización de una capa o “película” de agua alrededor de la burbuja (Quinn et al., 2007), es decir, en la fase líquida de una celda de flotación, la presencia de moléculas espumantes en la interfaz estabiliza la película líquida que rodea una burbuja, inhibiendo la coalescencia de la burbuja (Comley et al., 2002).

En la superficie de la burbuja (interfase vapor-agua), la cadena hidrocarbonada se orienta hacia el lado del aire y el grupo polar hacia el lado del agua gracias al grupo OH^- , se forman puentes de

hidrógeno con las moléculas de agua. Los espumantes tienen la capacidad de reducir el tamaño de burbuja previniendo la coalescencia y por tanto se genera una espuma estable capaz de contener el mineral enriquecido captado por las burbujas (Comley et al., 2002; Le et al., 2012).

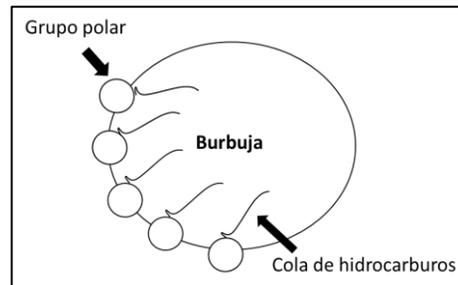


Figura 3: Adhesión del espumante a la partícula de aire

La investigación realizada por Le et al., (2012) hace referencia a que la estructura molecular tiene una gran influencia en el comportamiento de los agentes surfactantes, a continuación, se exponen los principales factores.

- Tamaño molecular: al aumentar la cadena de alquilos, es decir, al aumentar la longitud de la cola, la fuerza repulsiva entre las colas hidrofóbicas y la interfaz del agua aumenta, provocando una disminución en la concentración superficial máxima. En consecuencia, se espera que la densidad de los tensioactivos adsorbidos aumente con el aumento de la cadena de carbono.
- Posición hidroxilo: al ir aumentando el orden del grupo hidroxilo, es decir, del grupo hidroxilo primario al secundario y así sucesivamente, la concentración superficial máxima se ve disminuida al igual que con el tamaño molecular, por otro lado Le et al., (2012) estimaron que 1-nonanol presentó un aumento de 20% en su tensión superficial en comparación con el compuesto 5-nonanol. Para octanoles, la tensión superficial disminuye ligeramente cuando el grupo hidroxilo se mueve desde el primer carbono a la posición del tercer carbono. Por otro lado, la variación fue más significativa para los hexanoles isoméricos. Se descubrió que los alcoholes terciarios (2-metil 2-pentanol y 2,3-dimetil 2-butanol) tenían los valores más bajos de tensión superficial.
- Peso molecular: la eficiencia y selectividad de los espumantes están relacionados con el peso molecular. Se registró que un vaporizador/espumante con gran peso molecular tiene un efecto interfacial más fuerte mientras que el que tiene un peso molecular pequeño es más selectivo.

En la Figura 4 se evidencia el efecto del aumento de concentración del espumante sobre la tensión superficial, en donde al ir aumentando el peso molecular del espumante se requiere de una menor concentración para llegar a tensiones superficiales menores a 65 (mN/m) (Le et al., 2012).

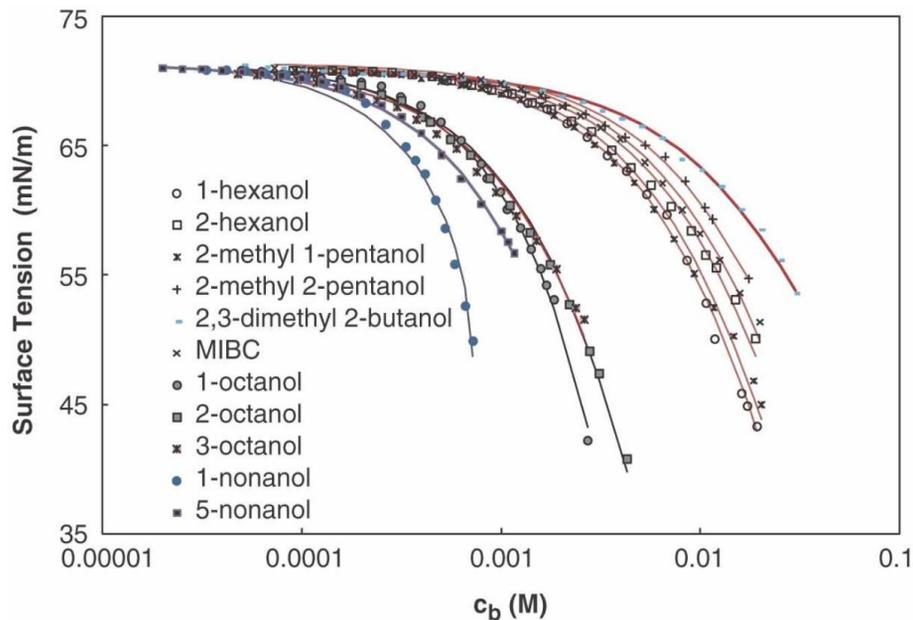


Figura 4: Tensión superficial de espumantes a distintas concentraciones (Le et al., 2012).

Los espumantes que se utilizan en la etapa de flotación deben cumplir ciertas características, tales como (Azgomi, 2006):

- Debe ser capaz de generar una espuma estable y móvil que permita transportar el mineral hacia la superficie.
- Baja sensibilidad a cambios de pH, concentración de colectores y contenidos de sal en la pulpa.
- Ser lo suficientemente persistente para que las burbujas al romperse se vuelvan a formar continuamente.

Ejemplos de espumantes

Existen tres tipos de espumantes que cumplen los requisitos presentados anteriormente que son: los alcoholes, poliglicoles y éteres poliglicoles. En este trabajo se analizarán los alcoholes, los cuales tienden a generar espumas de poca profundidad, con bajo contenido de agua lo que hace que tenga una menor contaminación por arrastre, pero a su vez tienen una menor estabilidad y persistencia (Hun,

2013). En la Tabla 1, se evidencia las características principales de los alcoholes de interés de este trabajo.

Tabla 1: Datos generales de los alcoholes de interés¹.

IUPAC	4-Metil-2-Pentanol	1-hexanol	1-heptanol	1-octanol
Fórmula química	$C_6H_{14}O$	$CH_3(CH_2)_5OH$	$CH_3(CH_2)_6OH$	$CH_3(CH_2)_7OH$
Masa molar	102.2 g/mol	102.2g/mol	116.2 g/mol	130.2 g/mol
Densidad	808 kg/m ³	815.3 kg/m ³	822 kg/m ³	826.2 kg/m ³
Pto. ebullición	131.6 °C	158 °C	175°C	194-195 °C
Pto. Inflamación	41°C	63 °C	70°C	81°C

La elección de estos alcoholes se basa principalmente en su utilización en la industria minera y del efecto que podría ocasionar el aumento de la cadena de hidrocarburos en las propiedades interfaciales.

3.2 Fenómenos superficiales

Coalescencia

La coalescencia es un fenómeno de carácter generalmente binario en el cual las burbujas de un gas o un líquido pueden combinarse para dar una sola burbuja o gota (Álvarez et al., 2009). El área de contacto interfacial, viscosidad, gradiente de concentración (turbulencia interfacial), concentración y tipo de espumante, presencia o ausencia de sales, tensión superficial son algunos de los factores que afectan a la coalescencia. Este parámetro es relevante en procesos físico-químicos donde intervienen varias fases, pues es capaz de influir (positiva o negativamente) sobre la eficiencia de algunos de ellos (Hunt, 2013; Quinn et al., 2007).

El tamaño de la burbuja es un factor determinante en la eficiencia del proceso de flotación, puesto que no debe ser excesivamente grandes o pequeñas por el mecanismo de colisión de partículas y atrapamiento (evitar coalescencia, tiempo de contacto entre partículas) (Hunt, 2013; Orozco, 2012; Quinn et al., 2007). Para que se obtenga el tamaño de burbuja deseado se deben tener en consideración los siguientes factores; flujo de gas, presencia de espumante (contribuye a la reducción del tamaño de burbuja), dispositivo de generación de burbujas y presión de operación (Barona, 2007).

¹ Fuente: NIST Webbook, <https://webbook.nist.gov> & PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tensión superficial

Es un fenómeno de superficie y es la tendencia del líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial sea mínima, equilibrio estable. Es por esto que se interpreta como la energía o trabajo que se requiere en un sistema líquido para aumentar su superficie en una unidad.

$$\gamma = \frac{\Delta E}{\Delta A} \left[\frac{Nm}{m^2} \right] \quad (1)$$

Donde γ es la tensión superficial, ΔE la energía suministrada y ΔA es el área superficial. Uno de los factores que afectan a la tensión superficial es la intensidad de las fuerzas intermoleculares, mientras mayor sea la fuerza de atracción intermolecular a vencer para aumentar su superficie por unidad, mayor será el valor de γ . Al incrementar la superficie se produce un diferencial, dx , de acuerdo con la definición de trabajo se tiene que es el producto de la fuerza ejercida en el sentido del desplazamiento por el mismo delta de desplazamiento, matemáticamente se tiene:

$$dw = f dx \quad (2)$$

$$f = \gamma \times 2l \quad [N] \quad (3)$$

Donde f es la fuerza resultante y l la longitud sobre la que se genera la fuerza.

Reemplazando (3) en (2):

$$dw = \gamma \times 2l \times dx = \gamma dA \quad (4)$$

Dependiendo de lo que se desee existen solutos que influyen en la tensión superficial. Los agentes tensioactivos o surfactantes son solutos superficialmente activos que disminuyen la γ , por el contrario, los solutos superficialmente inactivos la aumentan. Esto se debe a la intensidad de las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas del líquido (Domínguez et al., 2014).

3.3 Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación por ordenador basada en la mecánica molecular que permite analizar el comportamiento de los átomos y moléculas que interactúan durante un período de tiempo por aproximaciones de la física conocida (Lozano-Aponte & Scior, 2014), es decir, consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N partículas

permitiendo calcular el equilibrio y las propiedades de transporte de un sistema clásico de muchos cuerpos (Frenkel & Smit, 2002a), a través de la generación de una trayectoria de puntos que evolucionan con el tiempo siguiendo la segunda ecuación de Newton, ver Ecuación 5. Se trata por tanto de un método determinista, puesto que el estado de un punto de la trayectoria permite predecir el estado del siguiente a partir de una condición inicial de posiciones y velocidades (Singh et al., 2012).

$$F_i = m_i \frac{dv_i}{dt} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (6)$$

Reemplazando (6) en (5) se tiene:

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (7)$$

Donde, v_i es la velocidad, r_i la posición, F_i la fuerza y m_i la masa del átomo i -ésimo. En un sistema mecánico de número de partículas constantes es posible calcular:

- Energía cinética, E_C , corresponde a la velocidad del átomo i -ésimo.
- Energía potencial, E_p , consiste en la energía asociada a la posición de la partícula en el sistema o bien de una partícula con respecto a otra. Por ejemplo, si se calcula el potencial de una partícula en la coordenada i , corresponde a cualquier tipo de potencial externo del sistema de partículas, en cambio, cuando se incluyen coordenadas i, j, k la energía potencial corresponde a la interacción intermolecular entre dos cuerpos (i, j) o entre tres cuerpos (i, j, k).
- La energía total en un sistema conservativo, donde la energía potencial solo depende de las posiciones relativas de las partículas, la energía total es una constante equivalente a la suma de la energía cinética y potencial.

$$E_{total} = E_p + E_C = cte. \quad (8)$$

El sistema de ecuaciones de Newton se resuelve considerando el tiempo como una variable discreta, desde $t = t_0$ a $t = t_f$. Se obtiene un conjunto de configuraciones de posiciones y velocidades que corresponde a un muestreo del espacio del sistema. Si el muestreo es representativo

del sistema físico se pueden utilizar las relaciones que brinda la mecánica estadística para calcular las propiedades termodinámicas y de transporte (González, 2011).

Para configuraciones iniciales generalmente se utiliza un arreglo cristalino para evitar la superposición inicial de los átomos y en el caso de las velocidades se asignan aleatorias con el fin de obtener una distribución de Maxwell-Boltzmann, con el fin de asignar a cada átomo una velocidad (x,y,z) a una temperatura dada. En la Ecuación 9 se calcula la densidad de probabilidad $p(v_i)$ de encontrar un átomo con velocidad v_i en la dirección i , siendo k_B la constante de Boltzmann.

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) \quad i = x, y, z \quad (9)$$

El método de integración numérica permite obtener la evolución a través del tiempo, se obtienen sucesivas etapas, pequeñas, en un intervalo fijo de tiempo de integración, ∂t . La fuerza que actúa sobre cada partícula en un instante de tiempo t se determina mediante la derivada de la energía potencial con respecto a las coordenadas, ver Ecuación 10.

$$F = -\frac{\partial E_p}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

En simulaciones de dinámica molecular el algoritmo más utilizado es el algoritmo Verlet (Bueren-Calabuig, 2014) proveniente de las series de Taylor en donde la posición de una partícula a tiempo $t + \partial t$ se expresa en función de su posición, velocidad y aceleración, ver Ecuación 11.

$$x_i(t + \partial t) = x_i(t) + \frac{\partial x_i}{\partial t} \partial t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} (\partial t)^2 \quad (11)$$

Las simulaciones de DM tienen por objetivo reproducir interacciones entre las moléculas de un solvente acuoso con el sistema de interés. En una caja de simulación existen átomos que se localizan en el borde del área de simulación, por lo que se introducen condiciones de límite periódico con el fin de asegurar una inmersión completa del soluto en el solvente, es por esto que el sistema se considera rodeado por réplicas iguales en todas sus direcciones y el cálculo de la simulación se desarrolla como si el sistema fuera infinito en el espacio (Cruz, 2008).

El cálculo de interacciones no enlazantes es el proceso más costoso computacionalmente (Bueren-Calabuig, 2014), es por esto que generalmente se anulan las interacciones entre pares de átomos que están separados por una distancia mayor a la determinada en la simulación, siendo la distancia límite inferior a la distancia entre cualquier punto de la caja a cualquiera de sus copias vecinas. El uso de distancia límite para interacciones no enlazantes afecta a la electrostática por ser esta una interacción de largo alcance (Bueren-Calabuig, 2014).

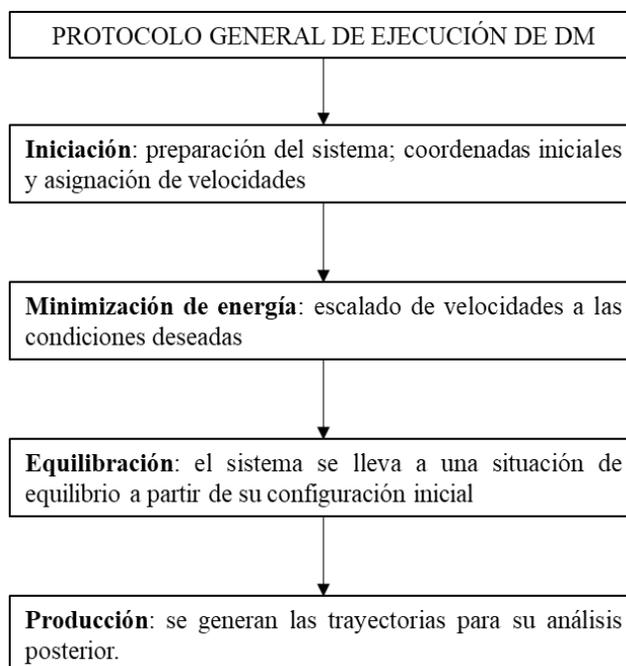


Figura 5: Diagrama de ejecución general

Elementos principales de una simulación molecular

- Condiciones de frontera periódicas: este parámetro se utiliza para eliminar los bordes o fronteras del sistema de simulación, imaginando que el sistema se encuentra rodeado a un número infinito de sistemas idénticos al de interés (González, 2011).
- Radio de corte: En la convención de mínima imagen se tienen que calcular $\frac{1}{2}N(N - 1)$ términos, siendo todas las interacciones que ocurren en esa región. Esta aproximación sigue siendo un número grande de cálculos por hacer, es por esto que se aplica la restricción de radio de corte, para reducir la cantidad de términos a calcular (Ruiz, 2015).
- Colectivos: conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto.

Tabla 2: Tipos de colectivos de una simulación molecular

Colectivo	Constantes	Condición
Microcanónico	N, V, E	Dinámica libre
Canónico	N, V, T	Temperatura constante
Isotérmico-Isobárico	N, P, T	Temperatura y presión constante

- Control de temperatura: para el control de este parámetro se utilizan termostato, el cual es una estructura matemática que produce fluctuación de la energía total del sistema para mantener la temperatura constante, algunos de ellos son el termostato Berendsen y Nosé-Hoover. Su acción depende del sistema de referencia y a su vez en función de todas las partículas del sistema (González, 2011).
- Campo de fuerza: es un conjunto de funciones y parámetros que describen los potenciales de interacción entre las partículas. Cada programa computacional posee diferentes campos de fuerza recomendables, ver Tabla 3.

Tabla 3: Programas computacionales utilizados en simulación molecular (Alfaro, 2014; Suárez, 2013)

Programa Computacional	Campo de fuerza recomendable	Descripción
GROMACS	GROMOS: se utiliza en proteínas, nucleótidos, azúcares, y sistemas químicos-físicos	Rápido en el cálculo de las interacciones no enlazantes y computacionalmente.
AMBER	AMBER: es común en el estudio de macromoléculas y posee un campo de fuerza detallado.	El AMBER es un programa con su propio método de mecánica molecular, con términos armónicos y diagonales, es decir sin términos cruzados ángulo-distancia (San Fabián, 2020).
NAMD	CHARMM: se usa ampliamente en pequeñas y grandes moléculas.	NAMD es estable y compatible con otros programas o campos de fuerza como CHARMM, AMBER, X-PLOR Y OPLS

- Algoritmo: Existen muchos algoritmos de integración numérica, la elección depende de los criterios de simulación, los más utilizados son los algoritmos que son provenientes de series de Taylor, tales como el algoritmo Verlet, Velocity Verlet, este último resuelve las

limitaciones del algoritmo Verlet, ya que obtiene las posiciones y velocidades sin comprometer la precisión del cálculo. Sin embargo, se aumenta el tiempo de cómputo (Baez, 2013).

3.4 Estudios previos de adición de sales en solución acuosa de espumantes

Experimental

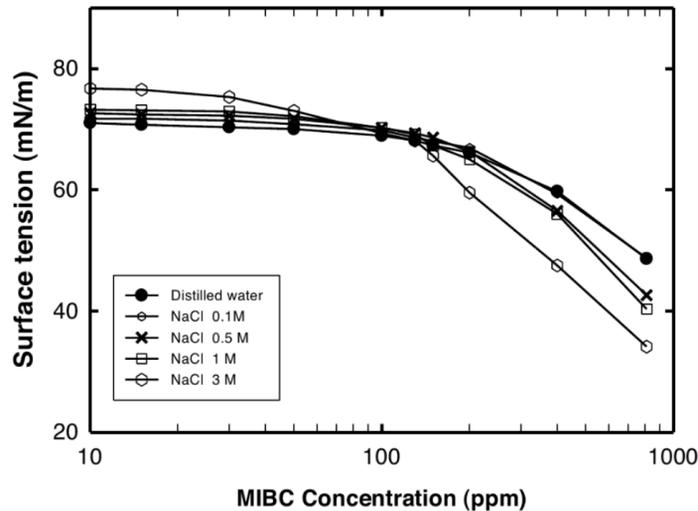


Figura 6: Efecto de la concentración de MIBC sobre la tensión superficial de soluciones acuosas en presencia de NaCl (Castro et al., 2012).

En la investigación de Bournival et al., (2012) se concluyó que el NaCl puede ser tan efectivo como el MIBC para prevenir la coalescencia de burbujas en un entorno dinámico, pero debe tener una concentración elevada para obtener los mismos resultados de MIBC, se estima que el NaCl debe estar en el orden de 0.1-0.5 M, agua de mar posee una salinidad de 3,5%, donde tres cuartas partes corresponden a NaCl a una concentración de 0.6 M aproximadamente (Uribe Vélez, 2017), mientras que el MIBC se encuentra en una concentración de 10^{-5} M.

Quinn et. al, (2007) determinaron que la planta minera Raglan puede funcionar sin la adición de espumantes, esto se debe a que la alta concentración de sales puede sustituir la reducción del tamaño de la burbuja que normalmente proporciona el espumante.

La adsorción interfacial es el mecanismo principal por el cual los espumantes afectan el proceso de flotación, se esperaría que la medición de la tensión superficial proporcione una base útil para la interpretación del comportamiento del espumante (Comley et al., 2002).

Simulación molecular

En la Tabla 4 se enumeran investigaciones realizadas en el ámbito de la simulación molecular de espumantes, teniendo en cuenta las condiciones de ejecución y los resultados que son de interés para este trabajo, tales como las dimensiones de la caja de simulación, pequeña es menor a 3 nm, mediana se encuentra entre 3-6 nm y grande desde 6 nm, la sección de la tabla intersección hace referencia a el cruce que debe ocurrir cuando se evalúa la tensión superficial en sistemas en presencia y ausencia de sal o bien al ir aumentando la concentración del electrolito, como se muestra en la Figura 7.

Tabla 4: Revisión de literatura sobre condiciones de ejecución en simulación molecular de espumantes.

Research	Caja de simulación	Tipo de espumante	Presencia de sal	Intersección	Algoritmo	Campo de fuerza	Radio de corte	Barostato/ Termostato	Tiempo simulación total
Gao et al., (2017)	3	1	1	1	LINCS	GROMOS96	2	1/2	1
Nguyen et al., (2015)	1	1-2	1	2	LINCS	GROMOS96	2	1/2	1
Phan et al., (2014)	1	1	3	-	LINCS	GROMOS	2	2//2	2
Qiao & Jiang, (2018)	2-3	3	4	-	LINCS	CHARMM-DRUDE	1	3/2	3

Caja de simulación: 1 (pequeña); 2 (mediana); 3 (grande). // **Tipo de espumante:** 1 (Metil Isobutil Carbinol); 2 (1-Hexanol); 3 (1-octanol). // **Presencia de sal:** 1 (NaCl); 2 (KCl); 3 (CTABr); 4 (Sin sal). // **Intersección:** 1 (sí); 2 (no). **Radio de corte:** 1 (1.2 nm); 2 (1.3 nm). // **Barostato:** 1 (Berendsen); 2 (Nosé-hoover); 3 (Parrinello-Rahman). // **Termostato:** 1 (Berendsen); 2 (Nosé-hoover). // **Tiempo de simulación total:** 1 (30 ns); 2 (40ns); 3 (200ns).

Gao et al., (2017) determinaron que a bajas concentraciones de alcohol (0.8% en peso) y un aumento de concentración de NaCl, la tensión superficial aumenta, sin embargo, al utilizar concentraciones más altas de MIBC, la tensión superficial tiende a disminuir considerablemente con la adición de sal. Estos resultados se obtuvieron a través de simulación molecular en el programa computacional GROMACS, en donde utilizaron una caja de simulación de 6 nm × 6 nm × 2 nm adicionándose la cantidad deseada de MIBC, luego se generaron los espacios correspondientes a una caja de simulación de 6 nm × 6 nm × 15 nm, con el fin de insertar las moléculas de agua y los iones de Na⁺ y Cl⁻. En la etapa de minimización de energía se utilizó el barostato Berendsen a temperatura constante y con un radio de corte de 1.3 nm. Posteriormente se ajustó la caja de simulación a una de tamaño real, por lo que obtuvieron las siguientes dimensiones 6 nm × 6 nm × 45 nm, cabe decir que se utilizó un termostato Nosé-Hoover y algoritmo LINCS (solucionador de restricciones lineales), el cual resuelve de manera aproximada las ecuaciones de restricción para los tipos de enlace que se especifican (Baez, 2013; Hess, 2008).

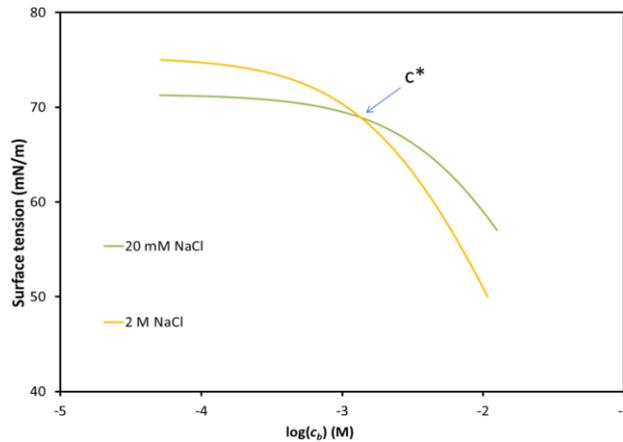


Figura 7: Tensión superficial de la mezcla de alcohol / NaCl a concentraciones fijas de NaCl (Gao et al., 2017).

En el estudio realizado por Nguyen et al., (2015) se observó que los alcoholes se encuentran distribuidos alrededor de la interfaz aire-agua y a su vez no hay interacción entre los alcoholes de los lados opuestos, además se evidenció que las interfases aire/agua expulsan los iones inorgánicos, demostrando una adsorción negativa. En este estudio se realizó una simulación molecular de celda ortorrómbica de $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ a temperatura y presión constante (298 K y 1 bar), barostato Berendsen, distancia de corte de 1.3 nm. Luego el eje z fue incrementado en 30 nm para la formación de las dos regiones vacías, realizándose dos simulaciones, la primera fue durante 20 ns a temperatura y volumen constante con el termostato Nosé-Hoover y luego dejaron 10 ns para efectos de análisis.

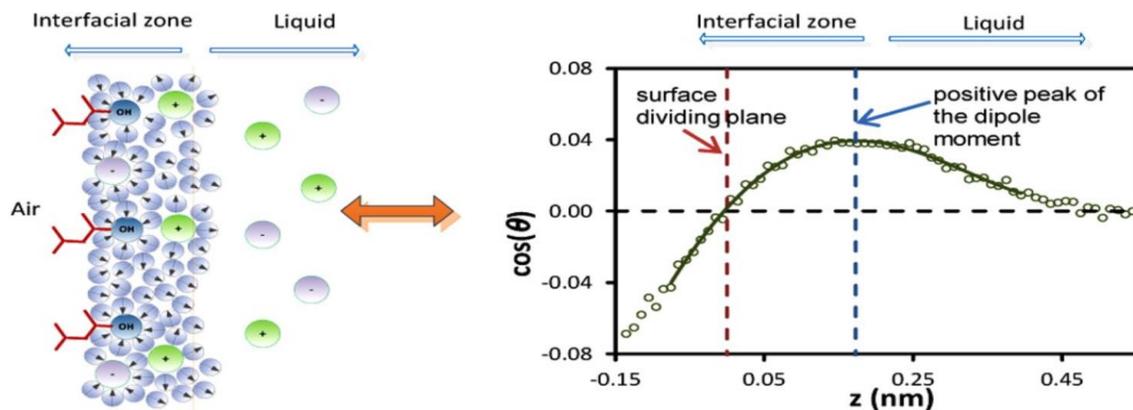


Figura 8: Distribución de las moléculas de espumantes en un sistema líquido/vapor por Nguyen, C. V, et al, (2015).

Como la teoría indica; aumentar la concentración de la sal NaCl aumentaría la tensión superficial, independientemente de otros co-adsorbentes y el MIBC disminuye la tensión superficial. Sin embargo, el estudio experimental sobre el sistema de alcohol/electrolito mostró un comportamiento contradictorio (Gao et al., 2017; Phan et al., 2014), además se descubrió que el potencial de superficie aumentaba gradualmente con la concentración de MIBC. La variación del potencial es fuertemente influenciado por la presencia de NaCl (Nguyen et al., 2015).

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetivo General:

Evaluar mediante simulación molecular propiedades superficiales en sistemas de soluciones acuosas de espumantes en presencia y ausencia de NaCl para lograr la comprensión del comportamiento y disposición molecular de espumantes en la solución.

Objetivos específicos:

- Analizar las propiedades de la interfase líquido-vapor de los espumantes a través de la tensión superficial.
- Estudiar la disposición molecular de espumantes en presencia y ausencia de NaCl, mediante distribuciones de densidad.

5. METODOLOGÍA

5.1 Recursos y equipamiento

La investigación fue llevada a cabo a través del proyecto Fondecyt 11171092, contando con computadores de procesador Intel ® Core™ i7-6700 K CPU @4.00 GHZ para llevar a cabo las simulaciones a través del programa computacional GROMACS versión 5.0.4, el cual es un paquete de licencia libre para realizar simulaciones en escala atómica, desarrollado inicialmente por investigadores de Suecia y Alemania (Lindahl et al., 2019).

5.2 Procedimiento

La metodología se encuentra basada en Frenkel & Smit, (2002-b). Se utilizó el programa computacional GROMACS versión 5.0.4 para llevar a cabo las simulaciones moleculares.

5.2.1 Iniciación

Para comenzar la simulación, se debe asignar posiciones y velocidades iniciales a todas las partículas en el sistema. Las posiciones de las partículas deben elegirse compatibles con la estructura que se pretende simular.

En el programa computacional GROMACS se debe tener archivos de entrada para comenzar con la simulación, los cuales poseen la estructura de la molécula a simular, en esta investigación se obtuvieron los archivos con extensión “.pdb” e “.itp” de la base de datos que se encuentra en *Automated Topology Builder (ATB) and Repository Version 3.0*, para los alcoholes evaluados en este informe. También se debe tener un archivo de entrada de extensión “.top” en donde se incluyen las fuerzas y la cantidad de moléculas que posee el sistema, utilizándose el campo de fuerza GROMOS 54A7, adicionalmente se realizaron simulaciones con el potencial AMBER con el fin de verificar y comparar resultados. Una vez que se obtiene la caja de simulación se van generando archivos de salida con extensión “.gro”, el cual contiene las posiciones y velocidades en el espacio x,y,z de cada elemento, Figura 9.

Número de partículas (N)			Posición en el espacio			Velocidad en el espacio		
Molécula	Etiqueta de elemento	Nro del elemento	X	Y	Z	X	Y	Z
Molécula 1	OH2	1
Molécula 1	H1	2
.
.
.	.	N

Figura 9: Archivo extensión ".gro".

Como se pretende estudiar las propiedades interfaciales entre moléculas se procede de la siguiente manera:

1. Se determina la caja de simulación

Se creó una caja de simulación x, y, z , en donde las coordenadas x e y se mantienen constantes y la coordenada z va variando con el fin de generar espacios disponibles en la caja para la adición de componentes, por tanto, se determinó una caja de $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$, en donde se solvató con un modelo común de agua "spc216", posicionando el espumante en los extremos de la caja, posteriormente se extiende la caja hacia ambos lados en el eje z , quedando con dimensiones de $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, esto con el fin de generar dos regiones vacías. Se realizaron las siguientes simulaciones:

→ Simulación espumante-solvente (agua)-NaCl

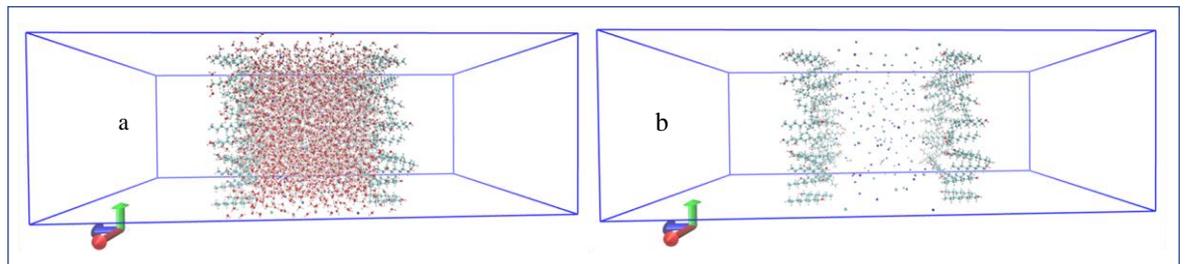


Figura 10: Configuración de simulación espumante/solvente/sal (a) visualización completa (b) visualización sin las moléculas de agua.

Se colocaron diferentes números de alcoholes a ambos lados de la caja de simulación antes de llenar la celda con agua. Posteriormente, se reemplazaron moléculas de agua de manera aleatoria con Na^+ y Cl^- , hasta completar la concentración de 1M, siendo esta concentración el punto medio de las

investigaciones realizadas en simulación molecular, ya que fluctúan de 0 a 2 M en concentración de sal, se utilizó esta sal debido a su gran abundancia tanto en los pozos subterráneos como en aguas de mar (Anthoni, 2006).

→ Simulación espumante-solvente (agua)

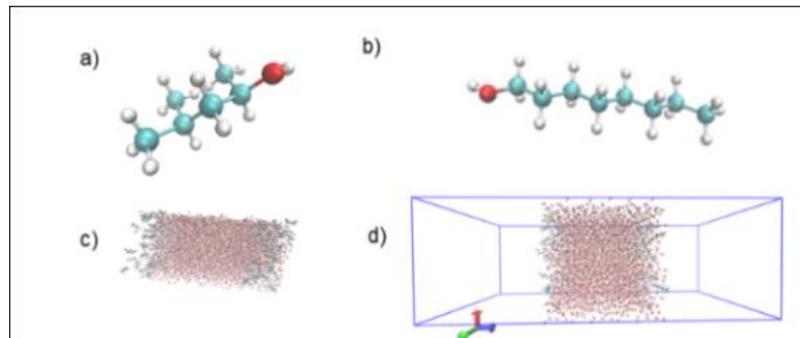


Figura 11: Configuración de simulación espumante/solvente. (a) MIBC, (b) 1-octanol, (c) caja de simulación 5 nm x 5 nm x 5 nm (rojo: agua; azul: MIBC), (d) caja de simulación 5 nm x 5 nm x 15 nm (rojo: agua; azul: 1-octanol).

Al igual que la simulación mencionada anteriormente, primero se adicionaron diferentes cantidades de alcoholes a ambos lados de la caja de simulación, posteriormente fue solvatada con agua, esto con el fin de proporcionar un sistema de referencia.

5.2.2 Parámetros de condiciones de ejecución

Los parámetros de control determinan la forma por la cual se lleva a cabo la simulación, los cuales se incluyen en un archivo “.mdp”, es decir, es un archivo con un conjunto de parámetros que regula los algoritmos de integración, el paso del tiempo, el número de pasos, condiciones de frontera, tipo de interacción, etc. Estos parámetros se generan para la etapa de minimización de energía, equilibrio y producción. Los archivos de inicio y sus parámetros respectivos de cada simulación se encuentran en el anexo N°1. A continuación, se exponen los principales parámetros de condiciones de ejecución para cada etapa.

Minimización de energía: la superficie de energía potencial de un sistema viene definida por el modo en el que la energía de las moléculas varía en función de sus coordenadas. En simulación molecular,

es necesario estudiar los puntos mínimos en la superficie de energía potencial que corresponden a los estados estables del sistema (Bueren-Calabuig, 2014). Utilizando un radio de corte de 1.2 nm.

Equilibrio: el objetivo es llevar al sistema a un estado de equilibrio a partir de la configuración inicial. Durante esta fase se monitorizan varios parámetros como energía potencial, temperatura y densidad hasta que se estabilizan (Alfaro, 2014; Bueren-Calabuig, 2014; García, 2016). Para conseguir un equilibrado óptimo se aplicaron restricciones al sistema, liberándolas lentamente para permitir su adaptación a las condiciones deseadas, las cuales se detallan a continuación.

- **Parámetros de control de simulación:** integrador es el que determina el tipo de algoritmo de integración para resolver las ecuaciones de movimiento. Por literatura se utiliza el integrador de tipo *md-vv*, el cual es utilizado para el algoritmo de velocity verlet, esta simulación se realizó con 5.000 ps (Nguyen et al., 2015; Gao et al., 2017), un paso de integración de 0,002 ps y un radio de corte de 1.2 nm.
- **Parámetros de control de temperatura:** Temperatura constante (298 K), utilizando un termostato Nose-Hoover, el cual es la estructura matemática que produce fluctuación de la energía total del sistema para mantener la temperatura constante. Todas las propiedades termodinámicas tienen fluctuaciones que se deben al movimiento molecular. Cuando se construye un colectivo mediante dinámica molecular cada sistema tiene una energía (por ejemplo, potencial) que puede variar respecto al valor medio para el colectivo (González, 2011).

Producción: luego de un correcto equilibrado (verificando energía potencial, temperatura, presión como indicador, tensión superficial, densidad) se comienza la etapa de producción en la cual se permite la evolución del sistema, es decir, se explora un mayor tiempo de simulación para que así los resultados de este análisis sean más precisos. Es por esto que la simulación se realiza con los mismos parámetros mencionados en el equilibrio a excepción del tiempo de simulación, los cuales fueron 100.000 ps (100 ns).

5.2.3 Obtención de resultados

Tensión superficial

La tensión superficial se puede obtener a partir de medición de presión (Nguyen et al., 2015; Ramírez Torres, 2017):

$$\gamma(t) = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} \left\{ P_{zz}(z, t) - \frac{P_{xx}(z, t) + P_{yy}(z, t)}{2} \right\} dz \quad (12)$$

Donde L_z es la longitud de la caja y P_{xx}, P_{yy} y P_{zz} son los valores del tensor de presión en las coordenadas x, y, z . El programa computacional GROMACS tiene esta función integrada por lo que los resultados fueron obtenidos a través del comando “*energy*”.

Distribución de densidad

Con la distribución de densidad es posible determinar la interacción y distribución de los alcoholes (Nguyen et al., 2015; Ramírez Torres, 2017), la cual puede ser obtenida de la siguiente manera:

Distribución de agua

$$\rho(z) = \frac{\rho_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z-z_0}{\sqrt{2}w} \right) \right) \quad (13)$$

Distribución de alcoholes

$$\rho_i = \rho_i^0 \exp \left[\frac{-4(z-z_i^0)^2}{\sigma_i^2} \right] \quad (14)$$

Donde i corresponde a la cola (cadena de hidrocarburos) o cabeza del alcohol (grupo -OH), σ es el ancho de la distribución, z_i^0 el centro y ρ_i^0 es la densidad en el centro. De igual manera que con la tensión superficial, los perfiles de densidad se obtuvieron a través del comando “*energy*” para los alcoholes, agua e iones.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Revisión de simulación

En el equilibrio se monitoreo la energía potencial y el control de la temperatura, al tratarse de una simulación NVT. En el caso de la energía potencial se observa en la Figura 12 que en los primeros 100 ps existe una gran variación que va desde -52000 a -46500 kJ/mol, posteriormente hasta los 5000 ps se mantiene una variación relativamente constante donde los resultados oscilan entre -47500 y -46200 kJ/mol. Por otro lado, el control de temperatura a través del termostato Nose-Hoover presentó una variación de 290 a 310 K, teniendo en cuenta que se fijó la simulación en 298 K, por tanto, se tuvo una variación de ± 10 K, demostrando el buen comportamiento del termostato Nose-Hoover en el sistema.

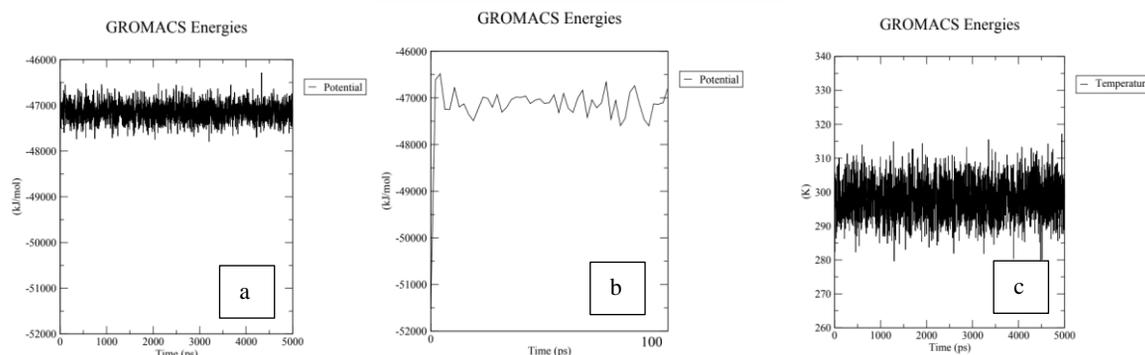


Figura 12: Control de simulación en equilibrio. a) Energía potencial 5000 ps, b) Energía potencial a 100 ps, c) Variación de temperatura

Tabla 5: Resultados estadísticos del control de temperatura y energía potencial

Variable	Promedio	Err. Est.	RMSD	Tot-Drift
Temperatura	298.27	0.092	5.88	-0.263 (K)
Energía potencial	-51319.1	5.5	239.309	22.298 (kJ/mol)

Tensión superficial

La obtención de resultados para análisis de tensión superficial se realizó en la etapa de producción con 100.000 ps. Se realizaron simulaciones para MIBC y 1-octanol en cantidades de 20, 40, 80 y 160 moléculas de espumante en ausencia y presencia de NaCl a 1 M.

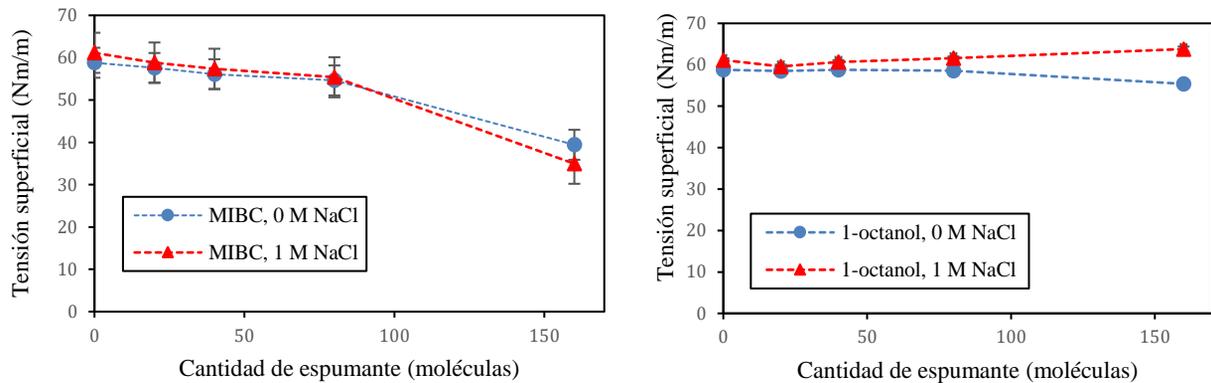


Figura 13: Gráfico de tensión superficial versus cantidad espumante a 1M NaCl y sin NaCl. A) Simulación de MIBC. B) simulación de 1-octanol.

Para los tensioactivos, se tiene por literatura que la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración del tensioactivo presente en el sistema y, por lo tanto, la adsorción es positiva. Para el NaCl, por el contrario, la tensión superficial aumenta con el aumento de concentración del electrolito y, por tanto, indica una adsorción "negativa". Además, se tiene que reduce el porcentaje de coalescencia de forma apreciable, se ha evidenciado en estudios experimentales que al aumentar la cantidad de espumantes en el sistema se disminuye el tamaño de la burbuja. Sin embargo, hay un punto en donde luego de cierta concentración de espumante, se logra un tamaño de burbuja relativamente constante (concentración crítica de coalescencia), esto permite que el tamaño de las burbujas sea el adecuado para lograr que las partículas puedan colisionar y ser atrapadas por las burbujas, ya que se tiene el tiempo de contacto suficiente (Mesa, 2015).

En específico para el espumante MIBC en presencia de NaCl, aumenta la tensión superficial a una baja concentración de alcohol, sin embargo, luego de adicionar sobre 80 moléculas del surfactante se aprecia (Figura 13 a) una disminución de su tensión superficial en comparación a las simulaciones realizadas en ausencia de electrolito. Investigaciones indican que, el comportamiento no puede explicarse mediante la teoría convencional, en cambio, es necesario considerar la disposición molecular. Los resultados indican que por encima de una concentración crítica del espumante, en este caso ocurrió posterior a las 80 moléculas adicionadas, la capa de MIBC cambia cuantitativamente de modo que el NaCl que se adiciona disminuye la tensión superficial, esto se debe a que al aumentar la cantidad de MIBC se reduce el espacio disponible en la zona interfacial (Gao et al., 2017). Por el contrario, los resultados de tensión superficial para 1-octanol permaneció relativamente constante en el rango estudiado. En el anexo N°2 se encuentran los valores obtenidos tabulados.

Adicionalmente se realizaron simulaciones con los alcoholes 1-heptanol y 1-hexanol, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 6: Tensión superficial para diferentes alcoholes bajo mismas condiciones de ejecución.

N° Moléculas	Tensión superficial (Nm/m)					
	MIBC		1-Hexanol		1-Octanol	
	NaCl	Sin NaCl	NaCl	Sin NaCl	NaCl	Sin NaCl
20	58.9	57.6	-	-	59.6	58.5
40	57.4	56.1	59.4	58.2	60.7	58.8
80	55.4	54.6	59.9	58.0	61.6	58.6
160	34.9	39.4	57.3	55.3	63.8	55.0

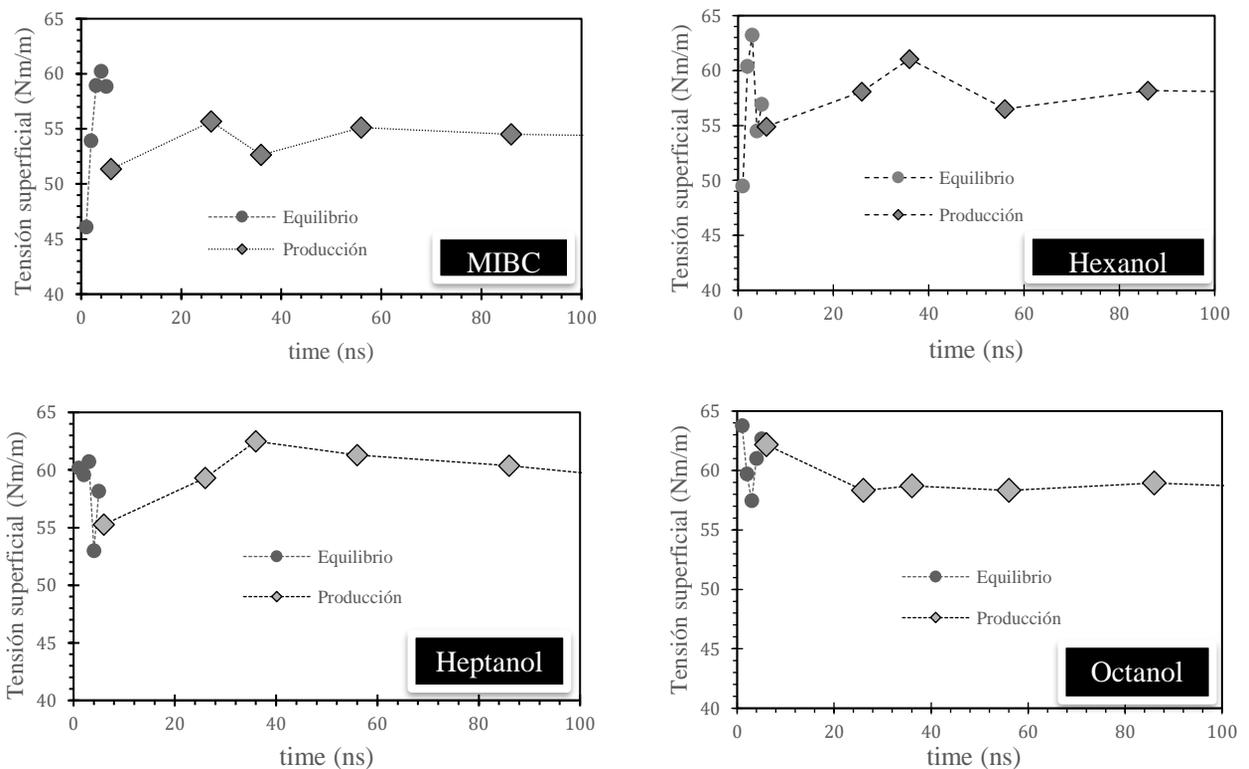


Figura 14: Tensión superficial a través de la simulación para los diferentes alcoholes evaluados.

Para las simulaciones realizadas tanto para 1-octanol, como para 1-heptanol y 1-hexanol se obtuvieron resultados similares y que no eran concordantes con lo expuesto en literatura, ya que presentó un aumento en su tensión superficial al adicionar más moléculas de alcoholes o bien permanecían casi constantes como fue el caso del surfactante 1-hexanol, esto se puede atribuir a los

modelos de agua, el tamaño de la simulación (dimensión de la caja), el tiempo de simulación, el radio de corte, campos de fuerza, entre otros (Nguyen et al., 2015).

Tiempos de simulación

Posteriormente se evaluaron diferentes tiempos de simulación para la etapa de equilibrio y producción en el espumante 1-heptanol, puesto que es uno de los parámetros que podría afectar a este fenómeno y es uno de los que no aumenta considerablemente las capacidades del computador empleado para estas simulaciones. A continuación, se exponen los resultados:

En primer lugar, se realizaron simulaciones completas para 1-heptanol con tiempos de 20 ns de equilibración y de 10 ns para la etapa de producción, obteniéndose los resultados de la Figura 15.

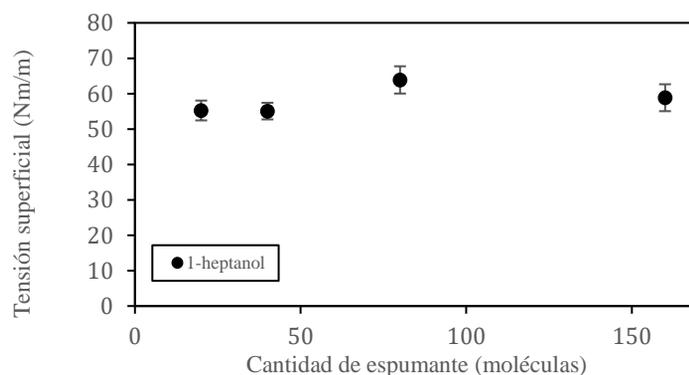


Figura 15: Comportamiento de tensión superficial al aumento de moléculas de 1-heptanol, con tiempos de 20 ns en equilibrio y 10 ns en producción.

Luego se evaluaron tiempos de simulación desde 20 ns a 205 ns para 1-heptanol.

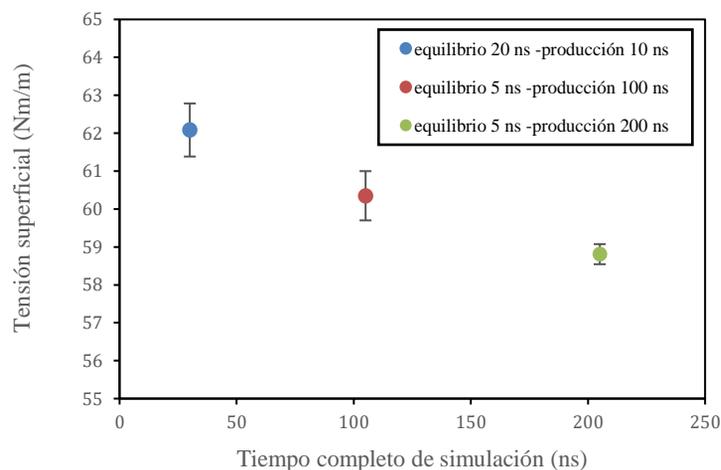


Figura 16: Tensión superficial para 80 moléculas de 1-heptanol en diferentes tiempos de simulación total.

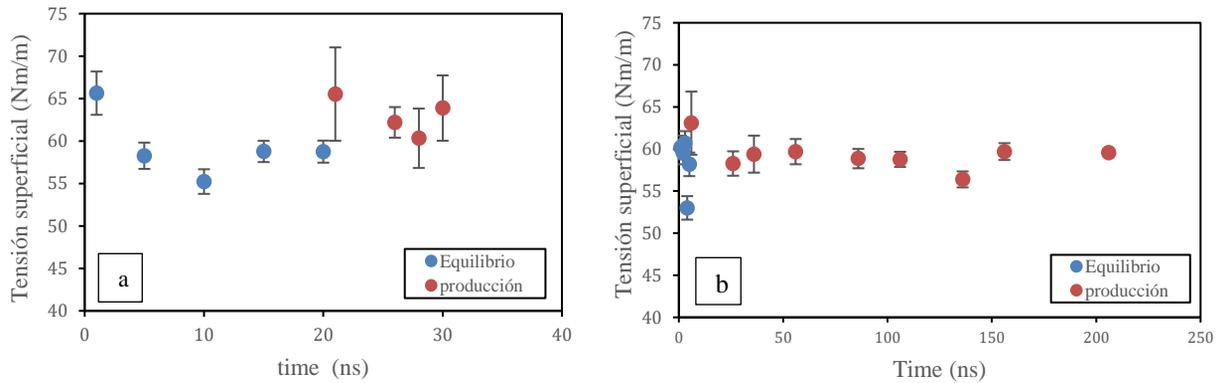


Figura 17: Evolución de tensión superficial promedio a través de la simulación para 80 moléculas de 1-heptanol. Tiempos de simulación: A) 30 ns. B) 205 ns.

Se obtuvo que para 30 ns de tiempo de simulación (equilibrio y producción) no fue suficiente para que se establezca el sistema, posteriormente se evaluó para 205 ns puesto que en la investigación realizada por Qiao & Jiang, (2018) se simuló un sistema de octanol en interfaz agua/dodecano y se establece que son necesarios los 200 ns para que el sistema entregue resultados confiables. Sin embargo, para las simulaciones realizadas de 1-heptanol no hay una diferencia significativa en la disminución de su tensión superficial con respecto a la mencionada por MIBC, ya que se ha expuesto por Le et al., (2012) que al aumentar la cadena de hidrocarburos se disminuye la concentración superficial. A los 100 ns de simulación se obtuvo 60 (mN/m) y a los 200 ns de 58 (mN/m) para 80 moléculas de 1-heptanol, siendo esto considerablemente mayor a lo obtenido con MIBC que se reportó 54 (mN/m) para el mismo sistema, con esto se descarta que el aumento del tiempo de simulación es el motivo por el cual no se obtienen los datos esperados. En la Figura 17-b se evidencia que se requiere de los 100 ns de tiempo de simulación para que se establezca la tensión superficial.

Posteriormente, se realizaron simulaciones con el potencial AMBER y ajustes en los archivos de entrada, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 7: Resultados de tensiones superficiales para simulaciones moleculares de 80 moléculas de espumantes en presencia de sal, campos de fuerza: AMBER Y GROMOS.

Campos de fuerza	Tensión superficial (Nm/m)			
	metil isobutil carbinol	1-hexanol	1-heptanol	1-octanol
AMBER	34.9	41.1	42.1	49.8
GROMOS	34.9	57.3	-	63.8

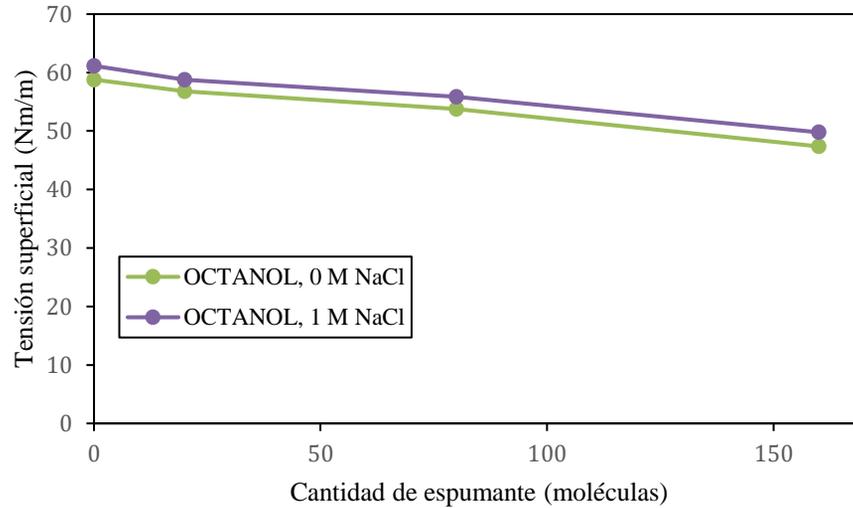


Figura 18: Tensión superficial versus la cantidad del espumante 1-octanol, Simulación molecular con AMBER

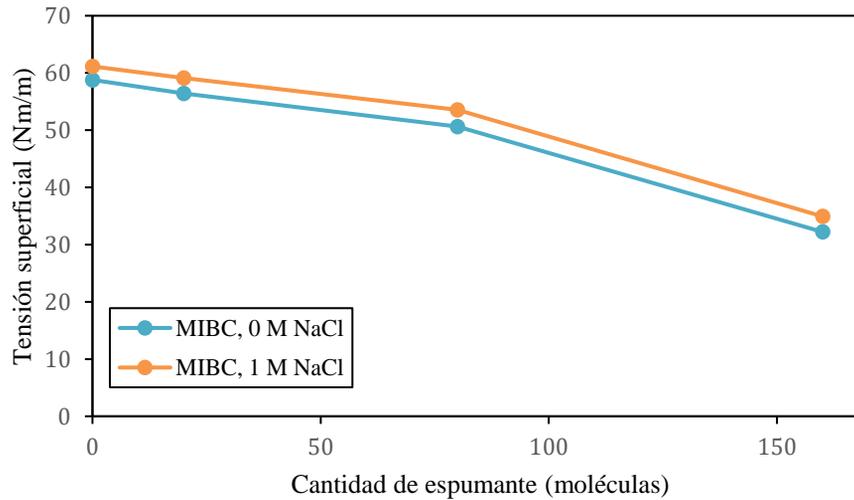


Figura 19: Tensión superficial versus la cantidad del espumante MIBC, Simulación molecular con AMBER

Al realizar un cambio en el potencial y en el archivo de entrada “.pdb” “.itp” de las moléculas de alcoholes se obtuvo el comportamiento expuesto por literatura, al aumento de concentración de espumante se aprecia una disminución en la tensión superficial, esto no ocurría para los alcoholes 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol con el campo de fuerza GROMOS y el archivo obtenido desde *Automated Topology Builder (ATB)*. La disminución de la tensión superficial está en los valores de 5-18 (mN/m) cuando se aumenta al doble la cantidad de moléculas de alcoholes en el sistema, en ensayos de laboratorio se han obtenido resultados de una disminución de un 15% al aumentar al doble la cantidad de espumantes (Castro et al., 2012), la variación de los resultados de literatura en tensión

superficial a los obtenidos por simulaciones moleculares se debe al paso de integración, el cual es un limitante en el excesivo tiempo de cómputo cuando se seleccionan pasos de integración pequeños (Iracheta-Cortez, 2015).

Se esperaba por literatura que se obtuviera una disminución en la tensión superficial al aumentar la cantidad de carbonos (Le et al., 2012; Phan et al., 2014), sin embargo, como se evidencia en la Tabla 6 y 7 ocurre todo lo contrario, esto puede deberse a que estas moléculas no se ajustan correctamente a los parámetros en que se realizaron las simulaciones (Nguyen et al., 2015).

Los valores de tensión superficial son similares a los obtenidos en simulación molecular por CM et al., (2012) en donde para un sistema de agua SPC/E se obtuvo alrededor de 63.7 (mN/m) y para la adición de 20 moléculas de MIBC una disminución de alrededor unos 2 (mN/m), en las simulaciones presentadas en este informe se obtuvo una disminución de 1.23 (mN/m) para la simulación con GROMOS y de 2.38 (mN/m) con AMBER.

Distribución de densidad

Otro parámetro que se revisó luego de que transcurrieran los 5000 ps del equilibrio fue la densidad promedio para todas las simulaciones realizadas. En la Figura 20 se evidencia la distribución de densidad control, es decir sin espumante y con la adición del electrolito NaCl, en la Figura 21, 22 y 23 se evidencia que los alcoholes están claramente distribuidos alrededor de la interfaz líquido-vapor y no hubo interacción entre los alcoholes de los dos lados opuestos. Las densidades de Na^+ y Cl^- cerca de la interfaz líquido/vapor son más pequeñas que las del bulto.

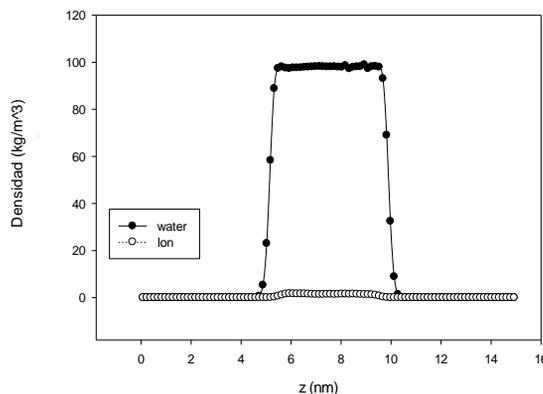


Figura 20: Distribución de densidad control, sin presencia de espumante y NaCl, GROMOS.

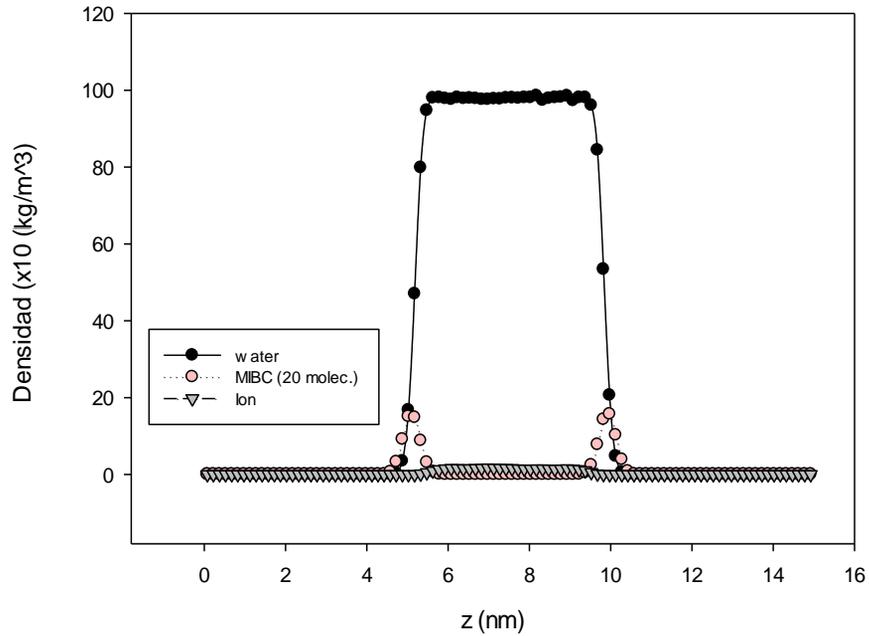


Figura 21: Distribución de densidad a 20 moléculas de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza GROMOS.

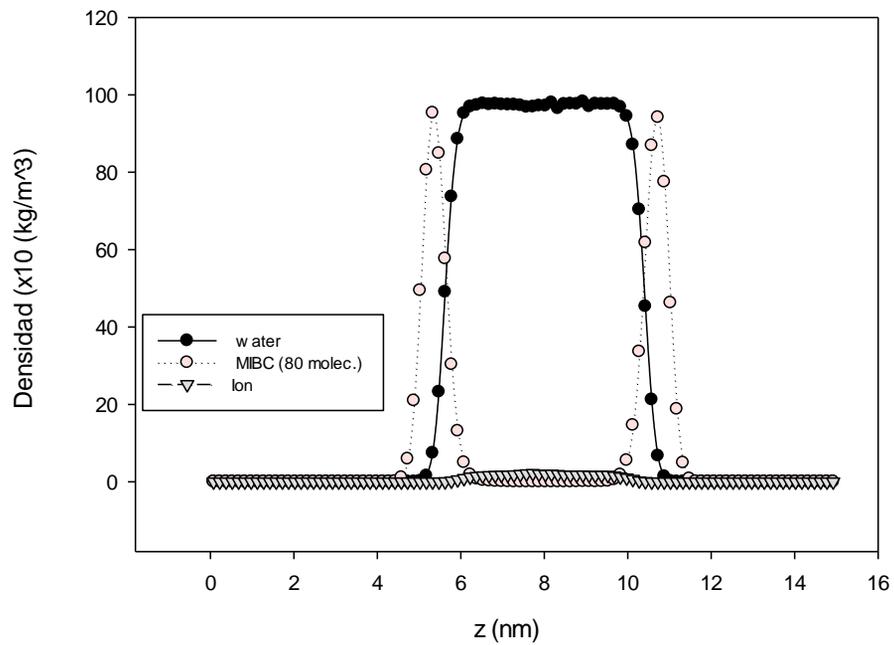


Figura 22: Distribución de densidad a 80 moléculas de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza GROMOS.

En el anexo N°3 se encuentran los perfiles de distribución de densidad para las simulaciones realizadas a diferentes cantidades de 1-octanol y MIBC.

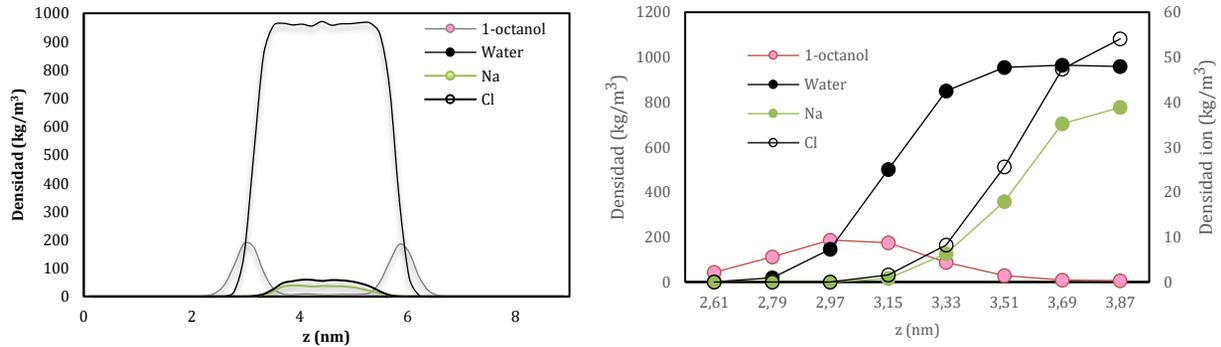


Figura 23: Perfil de densidad en caja de simulación 3x3x9 (nm) con la inserción de 1-octanol a los 1 (nm) eje z.

La distribución de densidad se comportó de manera similar en las dos dimensiones estudiadas de caja de simulación, para ambos campos de fuerza utilizados y de la forma esperada por literatura, en donde la cadena hidrocarbonada del espumante (tanto para MIBC como para 1-octanol) se mantiene hacia la fase vapor y el grupo OH⁻ hacia el solvente, este comportamiento ha sido evidenciado en investigaciones anteriores (Nguyen et al., 2015; Phan et al., 2014; Gao et al., 2017) esto permite que se disminuya la tensión superficial al adsorberse el surfactante en las superficies o interfases (Salager et al., 1999). Al aumentar la cantidad de espumante se presentarán menos moléculas de agua debido a la gran cantidad de moléculas de MIBC agregadas al sistema y, por lo tanto, habrá menos enlaces de hidrógeno disponibles. Como resultado, la tensión superficial tiende a disminuir cada vez más junto con la ruptura de los enlaces de hidrógeno (Gao et al., 2017). Por otro lado, la adición de iones en el sistema el perfil de distribución de densidad según teoría se tiene que los iones solo pueden reorientar los dipolos de agua, lo que conlleva a un aumento de la tensión superficial (Phan et al., 2014).

Para complementar el entendimiento de la disposición molecular de los espumantes se realizó un seguimiento de la trayectoria de la simulación a través del software VMD, como se evidencia en la Figura 24.

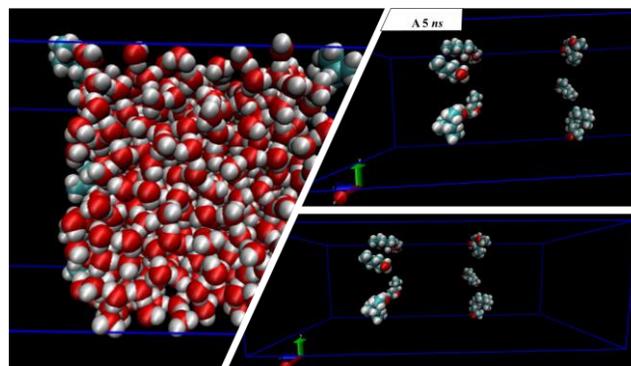


Figura 24: Distribución molecular para MIBC en VMD.

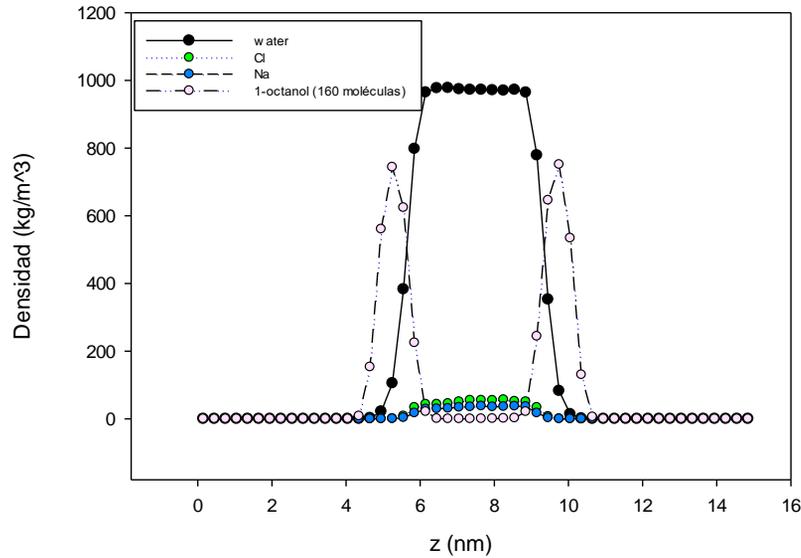


Figura 25: Perfil de densidad para 160 moléculas de 1-octanol en presencia de NaCl, AMBER.

Para analizar el efecto de la adición de sal en el comportamiento del espumante se realizó una comparación entre los resultados del perfil de densidad a una misma cantidad de espumante en el sistema acuoso sin presencia y con presencia de NaCl, en donde se repite para los sistemas evaluados de 20, 80 y 160 moléculas de 1-octanol un leve aumento en el peak de la curva de densidad del espumante en presencia de sal y un área bajo la curva similar con y sin NaCl, lo que implica una adsorción superficial mayor del espumante en la interfase (Gao et al., 2017) y que las moléculas de espumante se encuentran más ordenadas en la interfaz en presencia de NaCl.

Tabla 8: Análisis de perfil de densidad para el espumante 1-octanol en presencia y ausencia de NaCl, AMBER.

Moléculas de 1-octanol en sistema	20		80		160	
Sistema	sal	Agua	sal	Agua	sal	Agua
Área bajo la curva	138,40	138,38	423,97	423,85	702,4	700,7
Peak de densidad (x10 kg/m ³)	195,2	177,2	548,1	537,5	751,2	743,2

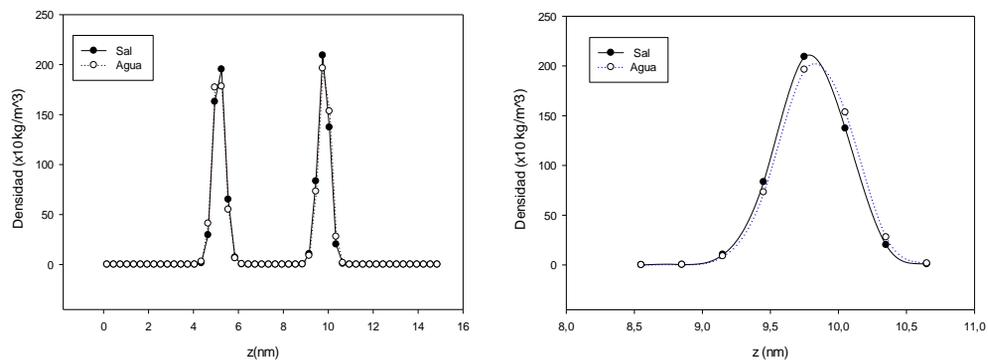


Figura 26: Perfil de densidad del espumante 1-octanol (20 moléculas) con y sin NaCl, AMBER.

7. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusión

Tensión superficial:

- Los archivos de entrada obtenidos de la base de datos ATB y los campos de fuerza recomendados por la misma página, GROMOS, provee resultados de tensión superficial (TS) con las mismas tendencias experimentales para el espumante MIBC, disminuye la tensión superficial a medida que se aumenta la cantidad de espumante y además que a concentraciones elevadas de MIBC, sobre 80 moléculas, la caída de la TS es más abrupta en presencia del electrolito NaCl que en agua pura. Por tanto, se ajustó correctamente los parámetros a la simulación.
- Para 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol los resultados fueron cercanos a lo experimental a través del campo de fuerza AMBER. Se ajustó de mejor manera para estos parámetros.

Distribución de densidad:

- Los espumantes se dirigen hacia la interfase líquido/vapor, la cola de hidrocarburos se mantiene hacia la fase vapor y el grupo OH⁻ hacia el solvente.
- En agua pura los espumantes se localizan en una región amplia de la interfase, mientras que en agua con NaCl lo hacen de manera más localizada y ordenada en la interfase.

7.2 Recomendaciones

- I. Realizar réplicas de las simulaciones para MIBC, para comprobar la tendencia y el comportamiento de la tensión superficial en presencia y ausencia de sal con el campo de fuerza Gromos 54 A7.
- II. Para los alcoholes 1-octanol y 1-heptanol, se recomienda revisar los archivos “: *itp*” y “: *pdb*” a través de mecánica molecular, puesto que los resultados bajo las condiciones de operación realizadas en dinámica molecular no fueron concordantes y contradictorio con lo expuesto en literatura y experimentalmente, esto fue comprobado al cambiar los archivos de entrada de los alcoholes y utilizando el campo de fuerza AMBER.
- III. Para 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol se obtuvieron tensiones superficiales mayores en comparación a lo obtenido con MIBC, por lo que se recomienda realizar cambios en los parámetros de ejecución tales como; tiempo de simulación, radio de corte, dimensión de la caja de simulación, agregar potencial de polarización, el cual permite reproducir correctamente el campo de fuerza utilizado en la simulación, etc.
- IV. Se debe explorar con mayor profundidad el efecto de sales en los perfiles de densidad de espumantes, lo que podría explicar la orientación de las moléculas del sistema.

8. REFERENCIAS

- Albiña López, M. A., & Navarro Barría, F. A. (2019). *Flotación de mineral sulfurado de cobre-molibdeno en pH alcalino usando agua residual de cerveza*.
- Alfaro P, J. D. (2014). Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales. *Revista Ingeniería*. <https://doi.org/10.15517/ring.v24i2.8720>
- Álvarez, R., Liendo, L., Vargas, J., & López de Ramos, A. (2009). Estudio de la coalescencia de burbujas en sistemas electrolíticos . In *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela* (Vol. 24, pp. 33–39). scielon .
- Anthoni, J. F. (2006). The chemical composition of seawater. *Magnesium*, 2701(7.68), 62–96.
- Arias, D. (2019). *Molibdenita Fina Utilizando Óxido De Polietileno*.
- Azgomi, F. (2006). *Characterizing frothers by their bubble size control properties*. McGill University Libraries.
- Baez, L. (2013). *Simulación por dinámica molecular de membranas de fosfolípidos usando GROMACS*.
- Barona, F. A. (2007). *Influencia de la Distribución de Tamaño de Burbujas en la Recuperación de la Flotación para Minerales de Cobre*.
- Bournival, G., Pugh, R. J., & Ata, S. (2012). Examination of NaCl and MIBC as bubble coalescence inhibitor in relation to froth flotation. *Minerals Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.10.008>
- Bueren-Calabuig, J. A. (2014). Dinámica molecular. *Bioinformática*.
- Castro, S., Toledo, P., & Laskowski, J. S. (2012). Foaming properties of flotation frothers at high electrolyte concentrations. *Water in Mineral Processing - Proceedings of the 1st International Symposium*.
- Cho, Y. S., & Laskowski, J. S. (2002). Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *International Journal of Mineral Processing*. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00064-3)
- CM, P., Nakahara, H., Shibata, O., Moroi, Y., & Chaudhary, D. (2012). Surface potential of MIBC at air/water interface: A molecular dynamics study. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 10, 437–440.
- Comley, B. A., Harris, P. J., Bradshaw, D. J., & Harris, M. C. (2002). Frother characterisation using dynamic surface tension measurements. *International Journal of Mineral Processing*.

[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00065-5)

- Cruz, C. (2008). *Simulación mediante métodos híbridos clásico-cuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución*.
- Domínguez, O. J., Toro, M. A., & Serrano, E. M. (2014). Enseñanza del concepto de fuerzas intermoleculares en ingeniería química: Su relación con propiedades medibles. *Formacion Universitaria*. <https://doi.org/10.4067/S0718-50062014000500003>
- Farrokhpay, S. (2011). The significance of froth stability in mineral flotation - A review. In *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.001>
- Frenkel, D., & Smit, B. (2002a). *Chapter 4 - Molecular Dynamics Simulations* (D. Frenkel & B. B. T.-U. M. S. (Second E. Smit (eds.); pp. 63–107). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50006-7>
- Frenkel, D., & Smit, B. (2002b). Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. In *Computational sciences series* (Vol. 1, pp. 1–638). Elsevier.
- Gao, G., Nguyen, C. V, & Phan, C. M. (2017). Molecular arrangement between electrolyte and alcohol at the air/water interface. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 859–867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.083>
- García, I. (2016). *Cálculo de propiedades macroscópicas mediante dinámica molecular*.
- González, G. E. V. (2011). *Efectos de termostatos Berendsen y de cadenas Nosé-Hoover en dinámica molecular*. (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción).
- Hess, B. (2008). P-LINCS: A Parallel Linear Constraint Solver for Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(1), 116–122. <https://doi.org/10.1021/ct700200b>
- Hunt, C. C. (2013). *Medición indirecta de la concentración de espumante en flotación*.
- Iracheta-Cortez, R. (2015). Simulaciones de transitorios electromagnéticos en redes eléctricas con múltiples pasos de integración a través del modelo de línea dependiente de la frecuencia (FD-Line). *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. [https://doi.org/10.1016/s1405-7743\(15\)72103-7](https://doi.org/10.1016/s1405-7743(15)72103-7)
- Le, T. N., Phan, C. M., & Ang, H. M. (2012). Influence of hydrophobic tail on the adsorption of isomeric alcohols at air/water interface. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7(2), 250–255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/apj.527>
- Lindahl, E., Abraham, M. J., Berk, H., & Van Der Spoel, D. (2019). GROMACS 2019.4 Manual. *GROMACS Documentation*.
- Lobos, L. (2015). *Evaluación del uso de NaSH en el circuito de flotación selectiva de molibdeno de*

los Pelambres. 146.

- Lozano-Aponte, J., & Scior, T. (2014). ¿Qué sabe ud. acerca de... dinámica molecular? In *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*.
- Mesa, D. A. (2015). *Estudio del efecto del tipo y concentración de espumante sobre espumas generadas en presencia de arcillas*.
- Nguyen, C. V, Nakahara, H., & Phan, C. M. (2020). Surface Potential of the Air/Water Interface. *Journal of Oleo Science*, ess20024.
- Nguyen, C. V, Phan, C. M., Ang, H. M., Nakahara, H., Shibata, O., & Moroi, Y. (2015). Molecular Dynamics Investigation on Adsorption Layer of Alcohols at the Air/Brine Interface. *Langmuir*, 31(1), 50–56. <https://doi.org/10.1021/la504471q>
- Orozco, Y. (2012). Estudio del efecto del tipo y concentración de espumante en la selectividad del proceso de flotación a escala de laboratorio. *Applied Clay Science*, 1–103. <http://tesis.uchile.cl/handle/2250/111986%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131789900057>
- Otsuki, A., & Miller, T. (2019). Safer Frother Option for Coal Flotation – A Review. *Current Works in Mineral Processing*. <https://doi.org/10.22606/cwimp.2019.11003>
- Phan, C. M., Nguyen, C. V, Yusa, S., & Yamada, N. L. (2014). Synergistic Adsorption of MIBC/CTAB Mixture at the Air/Water Interface and Applicability of Gibbs Adsorption Equation. *Langmuir*, 30(20), 5790–5796. <https://doi.org/10.1021/la500721d>
- Qiao, B., & Jiang, W. (2018). All-Atom Molecular Dynamics Study of Water–Dodecane Interface in the Presence of Octanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 687–693. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10997>
- Quinn, J. J., Kracht, W., Gomez, C. O., Gagnon, C., & Finch, J. A. (2007). Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties. *Minerals Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.007>
- Ramírez T. (2017). Interfase líquido-vapor del óxido de azufre (SO₂).
- Ruiz, A. (2015). *Estudio de simulación molecular del agua*. (Bachelor's thesis).
- Salager, J.-L., Andérez, J. M., & Firgiarini, A. (1999). Influencia de la formulación sobre las espumas. *L'actualite Chimique*, 1999, 10–21.
- San Fabián, E. (2020). *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*. 1–168.
- Singh, S., Chopra, M., & De Pablo, J. J. (2012). Density of states-based molecular simulations. In

Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081032>

Suárez, C. (2013). *Simulación con dinámica molecular de polímeros anfifílicos: dependencia del pH, longitud de la cadena polimérica y cadena alquílica*.

Uribe Vélez, L. M. (2017). Efecto del agua de mar en la recuperación de minerales de cobre molibdeno por procesos de flotación.

9. ANEXO

Anexo N°1: Parámetros de simulación

<pre> ; minim.mdp - used as input into grompp to generate em.tpr ; RUN CONTROL PARAMETERS define = -DPOSRES1 integrator = steep ; Start time and timestep in ps nsteps = -1 emtol = 100 ; OUTPUT CONTROL OPTIONS nstxout = 1000 ; Output frequency for energies to log file and energy file nstlog = 100 nstcalcenergy = 100 nstenergy = 100 ; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS cutoff-scheme = verlet nstlist = 1 ns-type = Grid pbc = xyz rlist = 1.2 ; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW coulombtype = PME rcoulomb = 1.2 vdwtype = cutoff vdw-modifier = potential-switch rvdw-switch = 1.0 rvdw = 1.2 DispCorr = EnerPres ; OPTIONS FOR BONDS constraints = none; can also be h-bonds, not all-bonds continuation = no </pre>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin: 0 auto; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">a</div>	<pre> ; RUN CONTROL PARAMETERS integrator = md-vv ; Start time and timestep in ps tinit = 0 dt = 0.002 nsteps = 50000000 comm-mode = linear nstcomm = 1000 comm-grps = System ; OUTPUT CONTROL OPTIONS nstxout = 0 nstvout = 0 nstfout = 0 nstxout-compressed = 1000 compressed-x-grps = System ; Output frequency for energies to log file and energy file nstlog = 1000 nstcalcenergy = 1000 nstenergy = 1000 ; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS cutoff-scheme = verlet nstlist = 10 ns-type = Grid pbc = xyz rlist = 1.2 ; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW coulombtype = PME rcoulomb = 1.2 vdwtype = cutoff vdw-modifier = potential-switch rvdw-switch = 1.0 rvdw = 1.2 DispCorr = EnerPres ; TEMPERATURE COUPLING tcoupl = Nose-Hoover nsttcouple = 1 nh-chain-length = 1 ; Groups to couple separately tc-grps = Water Other tau-t = 0.1 0.1 ref-t = 298.15 298.15 ; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN, OTHERWISE DO ; NOT GENERATE NEW VELOCITIES IF PREVIOUSLY EQUILIBRATED gen-vel = yes gen-temp = 298.15 gen-seed = -1 ; OPTIONS FOR BONDS constraints = none ; can also be h-bonds, not all-bonds continuation = no </pre>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin: 0 auto; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">b</div>
--	---	---	---

Figura 27: Archivos mdp, parámetros de simulación. a) Minimización de energía. b) Producción

Anexo N°2: Resultados de tensión superficial

Tabla 9: Tensión superficial para sistemas con MIBC en una caja de 5x 5 x 15 nm, GROMOS

Cantidad espumante	En ausencia de sal Tensión superficial Nm/m	En presencia de sal Tensión superficial Nm/m	Err. Est.	Variación
0	58.8	61.15	0.42	2.45
20	57.57	58.85	0.5	1.28
40	56.1	57.37	0.48	1.27
80	54.62	55.37	0.44	0.75
160	39.42	34.95	0.8	-

Tabla 10: Tensión superficial para sistemas con MIBC en una caja de 3 x 3 x 9 nm, GROMOS

Cantidad espumante	En ausencia de sal Tensión superficial Nm/m	En presencia de sal Tensión superficial Nm/m
0	58.8	61.15
10	57.1	58.87
16	55.79	58.4
20	56.7	58.6

Tabla 11: Tensión superficial para sistemas con 1-octanol en una caja de 5 x 5 x 15 nm, GROMOS

Cantidad espumante	En ausencia de sal Tensión superficial Nm/m	En presencia de sal Tensión superficial Nm/m	Err. Est.	Variación
0	58.8	61.15	0.42	2.45
20	58.5	59.6	0.6	1.1
40	58.8	60.7	0.5	1.9
80	58.6	61.6	0.41	3
160	55.4	63.8	0.6	8.8

Tabla 12: Tensión superficial para sistemas con 1-octanol en una caja de 3 x 3 x 9 nm, GROMOS

Cantidad espumante	En ausencia de sal Tensión superficial Nm/m	En presencia de sal Tensión superficial Nm/m	Err. Est.
0	58.8	61.25	0.24
10	58.6	59.51	0.65
20	58.5	61.2	0.42

Anexo N°3: Resultados de distribución de densidad

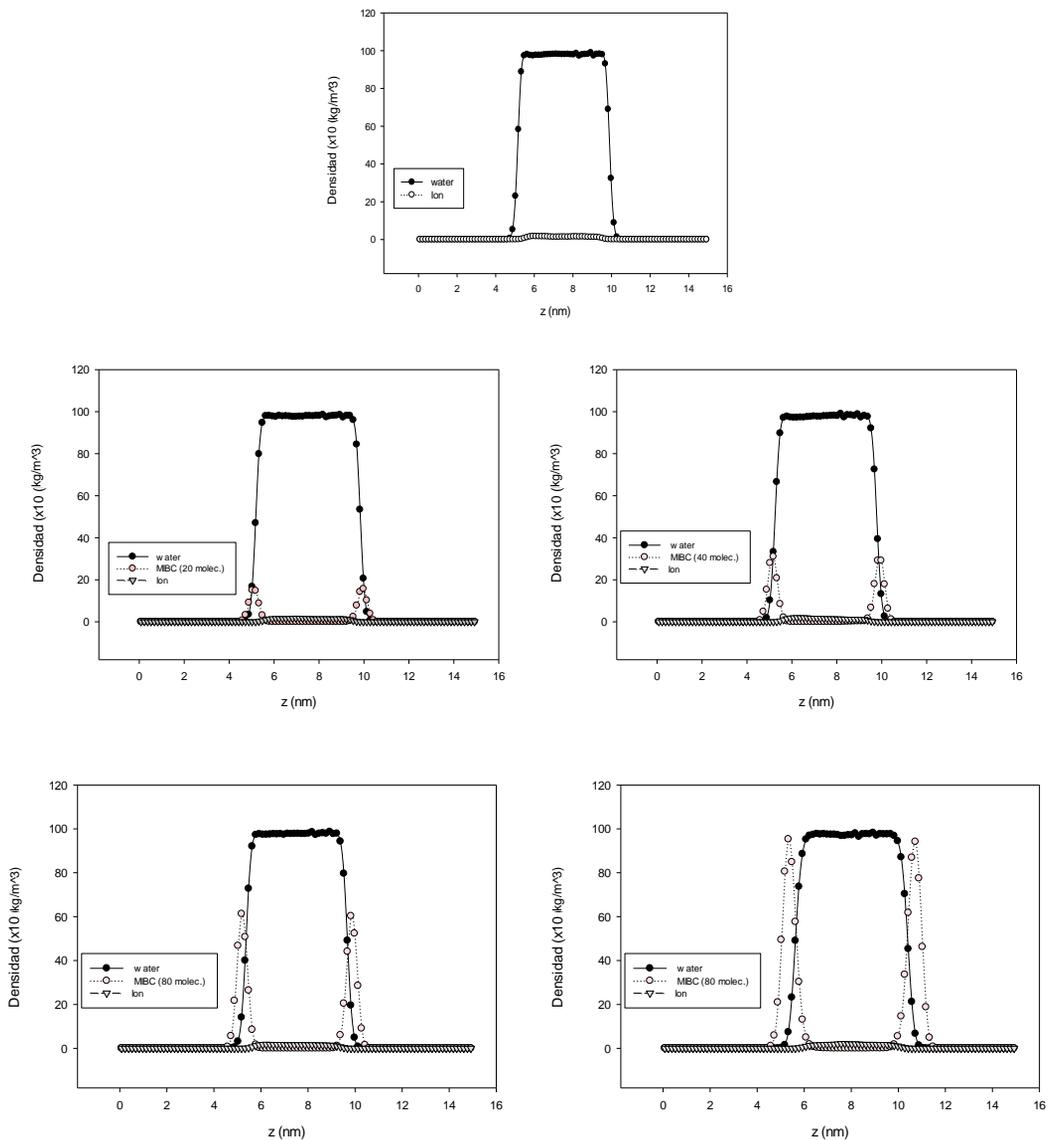


Figura 28: Distribución de densidad a diferentes cantidades de MIBC (1 M de NaCl). Simulación molecular con campo de fuerza GROMOS.

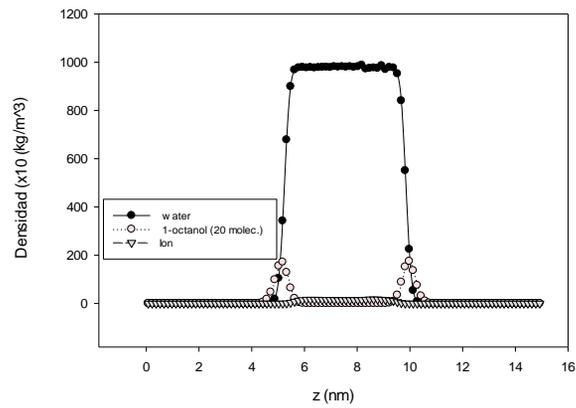


Figura 29: Distribución de densidad para 20 moléculas de 1-octanol, Simulación molecular con campo de fuerza Gromos

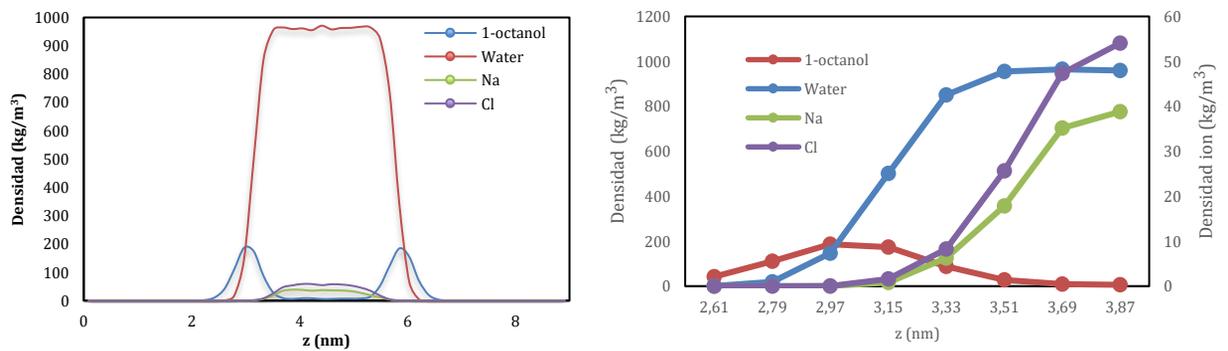
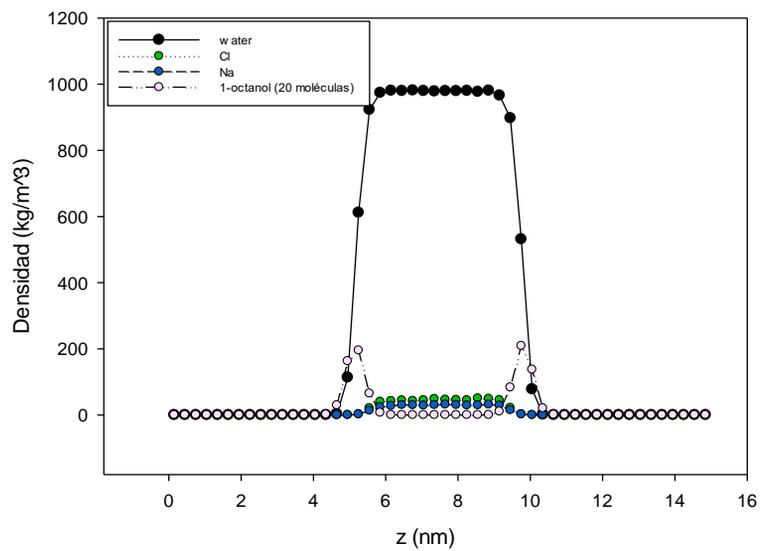


Figura 30: Perfil de densidad en caja de simulación 3x3x9 (nm) con la inserción de 1-octanol a los 1 (nm) eje z.



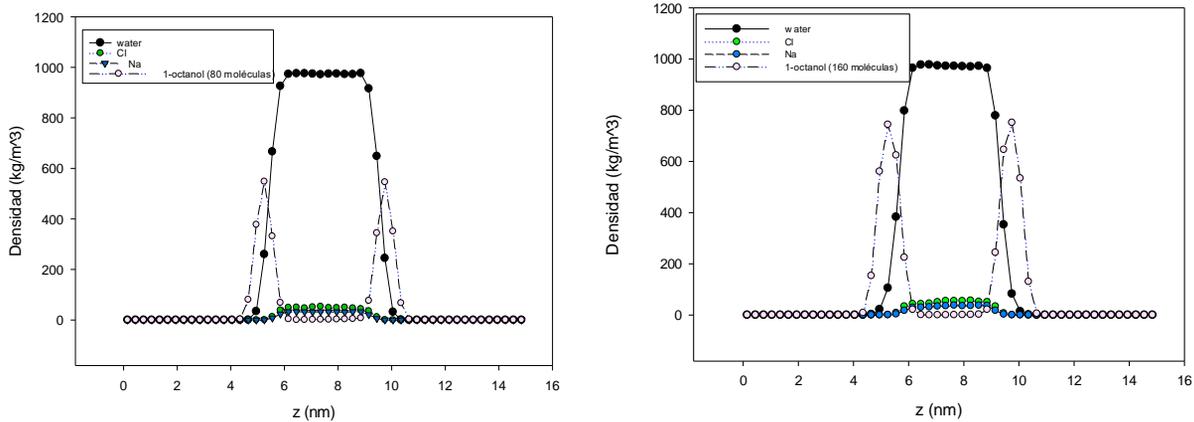


Figura 31: Perfil de densidad para 1-octanol en presencia de NaCl, AMBER.

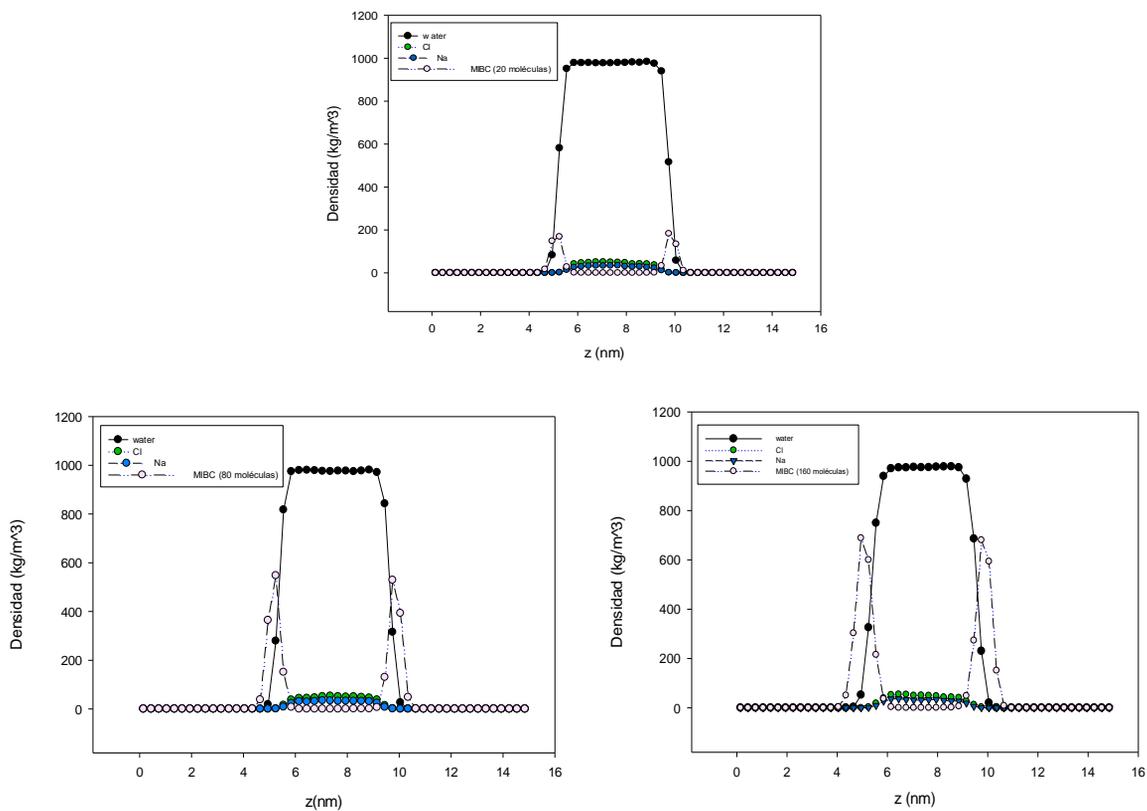


Figura 32: Perfil de densidad para MIBC en presencia de NaCl, AMBER