

Evaluación mediante dinámica molecular de las interacciones óxido de grafeno-salmuera-  
arenisca

Sharon Nicolle Rodríguez Parada Cód.: 2180886

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias-Química

Codirector

Jorge Anderson Arboleda Lamus

Magister en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Química

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

A mi familia, que me apoyaron económicamente y emocionalmente, en especial a mi mamá quien tuvo paciencia conmigo durante todo este proceso y estuvo a mi lado.

### **Agradecimientos**

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y la Universidad Industrial de Santander, por brindarme los recursos necesarios para realizar mi investigación.

A Jorge Anderson Arboleda Lemus, como codirector, por su constante apoyo, guía y enseñanzas en la realización del proyecto, así como su paciencia y tiempo dedicado.

Al profesor Enrique Mejía, como director, por su apoyo y asesoría durante este proceso, al igual que su confianza en mí para la realización del proyecto y ser una motivación para la ciencia.

A mis amigos, en especial a Camilo Pinto, Laura Arias, Britney Ramírez y Juan Maldonado, por apoyarme y acompañarme en este largo proceso durante mi carrera, brindándome motivación y fuerzas para continuar cuando menos creía en mí.

Y finalmente a mí, por haber podido llegar hasta aquí.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	10
1. Objetivos .....	14
1.1 Objetivo General .....	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Marco teórico .....	15
2.1 Arenisca .....	15
2.2 Grafeno y óxido de grafeno .....	16
2.3 Dinámica molecular .....	18
2.3.1 Campo de fuerza (ff).....	19
2.3.1.1 Interacciones enlazantes.....	20
2.3.1.2 Interacciones no enlazantes.....	21
2.3.3 Ensamblés termodinámicos .....	23
2.3.3.1 Ensamble microcánico (NVE) .....	23
2.3.3.2 Ensamble canónico (NVT) .....	24
2.3.3.3 Ensamble isotermico-isobarico (NPT).....	24
3. Metodología .....	24
3.1 Configuraciones iniciales.....	24
3.2 Modelos y campos de fuerza.....	25
3.2.1 Modelo de la superficie de arenisca ( $\alpha$ -sílice) .....	26
3.2.2 Modelo de agua con salinidad ajustada .....	27
3.2.3 Modelo de grafeno y óxido de grafeno .....	27
3.3 Condiciones de simulación .....	29
3.3.1 Método de velocidad constante.....	30
4. Resultados .....	31
4.1 Estabilización del sistema .....	31
4.2 Método de velocidad constante.....	35
4.3 Interacción de las hojuelas con los iones de Na <sup>+</sup> y Cl <sup>-</sup> .....	40
5. Conclusiones .....	45
6. Recomendaciones .....	46
Referencias .....	48

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Modelo del óxido de grafeno	17
Figura 2. Configuraciones iniciales del óxido de grafeno y grafeno	25
Figura 3. Superficie de $\alpha$ -sílice usada en esta investigación	26
Figura 4. Modelo del grafeno y óxido de grafeno	28
Figura 5. Hoja $2 \times 2 \text{ nm}^2$ del Grafeno	28
Figura 6. Hoja $2 \times 2 \text{ nm}$ de Óxido de grafeno	29
Figura 7. Energía potencial en función del tiempo de los sistemas en las etapas de estabilización	31
Figura 8. Temperatura en función del tiempo de los sistemas en las etapas de estabilización	32
Figura 9. Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación $O/C = 0.4$	33
Figura 10. Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación $O/C = 0.2$	34
Figura 11. Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación $O/C = 0.0$	35
Figura 12. Sistema en la etapa de producción en los femtosegundos 100000, 110000 y 115000 con la hoja de grafeno	36
Figura 13. Sistema en la etapa de producción en los femtosegundos 60000, 75000 y 115000 con la hoja de OG	37
Figura 14. Fuerza del resorte en función de la distancia del sistema en la etapa de producción	38
Figura 15. Fuerza del resorte en función del tiempo del sistema en la etapa de producción	39
Figura 16. Sistema de Óxido de grafeno con relación $O/C = 0.4$ y $\text{Na}^+$	40
Figura 17. Sistema de Óxido de grafeno con relación $O/C = 0.4$ y $\text{Cl}^-$	41

Figura 18. Sistema de óxido de grafeno con relación O/C =0.2 y Cl <sup>-</sup>	42
Figura 19. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.2 y Na <sup>+</sup>	43
Figura 20. Sistema de óxido de grafeno con relación O/C =0.0 y Cl <sup>-</sup>	44
Figura 21. Sistema de óxido de grafeno con relación O/C =0.0 y Na <sup>+</sup>	44
Figura 22. Sistema de la superficie de arenisca y Na <sup>+</sup>	45

### Glosario

**Dinámica molecular (DM):** Método computacional utilizado para describir y analizar los movimientos físicos de átomos y moléculas por medio de simulaciones que permiten la evolución del sistema a lo largo del tiempo.

**Recobro mejorado (EOR):** Por sus siglas en inglés, Enhanced Oil Recovery, hace referencia a una técnica de recuperación terciaria, basada en la extracción de petróleo de un yacimiento por medio de inyección de fluidos químicos, agua, entre otros.

**Relaciones O/C:** Relación oxígeno-carbono presente en un compuesto o molécula, necesaria para determinar la composición química.

**SMD:** Por sus siglas en inglés, Steered Molecular Dynamics, es una técnica computacional de dinámica molecular, donde se aplica una fuerza externa dependiente del tiempo con lo cual se busca sacar al sistema del equilibrio, y obtener información cualitativa sobre su interacción.

## Resumen

**Título:** Evaluación mediante dinámica molecular de las interacciones óxido de grafeno-salmuera-arenisca <sup>1\*</sup>

**Autor:** Sharon Nicolle Rodríguez Parada <sup>2\*</sup>

**Palabras Clave:** Salinidad, sílice, dinámica molecular, oxidación del grafeno, SMD, grafeno.

**Descripción:** La evaluación de la interacción  $\alpha$ -sílice y la oxidación del grafeno puede contribuir al avance en el campo de desarrollo de nanomateriales, al igual que en la posible implementación para los métodos de EOR. El estudio se enfocó en evaluar los efectos de la salinidad y el grado de oxidación del grafeno con respecto a la fuerza requerida para desprenderlo de la superficie  $\alpha$ -sílice utilizando dinámica molecular, donde primero se pasó por una estabilización de los sistemas para luego aplicar un método SMD. Se obtuvo como resultado que el grado de oxidación del grafeno tiene efectos sobre las interacciones entre la superficie y el grafeno, ya que la fuerza aplicada para dicho desprendimiento fue mayor para la relación O/C = 0 (aprox. 3.5 nN) en comparación con O/C = 0.4. (aprox. 2nN). Sin embargo, la salinidad no tiene un efecto significativo sobre la interacción en las pruebas realizadas, ya que la fuerza de salinidad del NaCl a 0, 3000 y 30000 ppm, no afectó considerablemente a la fuerza aplicada para desprender el grafeno de la superficie de sílice. Este enfoque nos ha permitido obtener conocimientos moleculares sobre el comportamiento de la interacción grafeno-sílice, que esperamos sean útiles para la industria del petróleo y el gas.

---

<sup>1\*</sup> Trabajo de Grado: Pregrado en química.

<sup>2\*\*</sup> Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa académico. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD. Codirector: Jorge Anderson Arboleda Lemus, MSc.

### Abstract

**Title:** Molecular dynamics evaluation of graphene oxide-brine-silica interactions<sup>3\*</sup>

**Author(s):** Sharon Nicolle Rodríguez Parada<sup>4</sup>

**Key Words:** Salinity,  $\alpha$ -silica, molecular dynamics, oxidation of graphene, SMD, graphene

**Description:** The evaluation of the  $\alpha$ -silica interaction and oxidation of graphene can contribute to the advancement of the field of nanomaterials development, as well as the possible implementation for EOR methods. The study focused on evaluating the effects of salinity and the degree of oxidation of graphene with respect to the force required to detach it from  $\alpha$ -silica using molecular dynamics, where first a stabilization of the systems was passed and then the SMD method was applied. It was obtained as a result that the degree of oxidation of graphene has effects on the interactions between the surface and the graphene, since the force applied to separate the graphene from the surface was higher for the O/C = 0 (approx. 3.5 nN) compared with O/C = 0.4 (approx. 2nN). However, salinity does not have a significant effect on interaction in the tests performed as the force salinity of the NaCl at 0, 3000 and 30000 ppm, did not considerably affect the force applied to detach the Graphene on the silica-surface. This approach has allowed us to gain molecular insights into the behavior of the graphene-silica interaction, which we hope will be useful for the oil and gas industry.

---

<sup>3\*</sup> Degree Work: Bachelor in chemistry.

<sup>4</sup>Industrial University of Santander. Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Chemistry. Director: . Enrique Mejía Ospino, PhD. Codirector, Jorge Anderson Arboleda Lemus, MSc.

## Introducción

El petróleo es un recurso energético de vital importancia a nivel global, siendo responsable de aproximadamente el 32% del consumo mundial de energía primaria (*Bp Statistical Review of World Energy*, 2022). En el contexto específico de Colombia, se ha observado una marcada dependencia de este recurso, a pesar de que en 2018 alcanzó su pico de producción, experimentando desde entonces un declive gradual (*ANH*, 2023). En 2023, las importaciones de combustibles y productos de industrias extractivas representaron un 12% (*DANE*, 2023). Debido a esto, se ha impulsado la búsqueda de métodos más eficientes de extracción, entre los cuales destaca el recobro mejorado del petróleo (EOR) como una alternativa prometedora (Wang et al., 2023).

Además, dado que una parte significativa de los yacimientos de petróleo son de arenisca, es esencial comprender las características únicas de esta roca, especialmente mediante el estudio de la dinámica molecular, que proporciona una comprensión a nivel atómico de su comportamiento y estructura (Khosravi et al., 2020; Al-Hajri et al., 2022). En conjunto, estas investigaciones tienen como objetivo mejorar la eficiencia y la sostenibilidad de la extracción de petróleo, contribuyendo así al desarrollo y la innovación en la industria energética.

Por otro lado, los nanomateriales han emergido como un área de interés investigativo para mejorar las técnicas EOR, como la inyección de agua y de la salinidad en los yacimientos (Sircar et al., 2022). Específicamente, el grafeno y el óxido de grafeno (OG) han demostrado ser materiales con un potencial significativo en la industria petrolera, al reducir la viscosidad y la tensión interfacial, así como mejorar la eficacia del barrido y las propiedades de los fluidos utilizados en la extracción (Sikiru et al., 2021; Jinsheng et al., 2023). Sin embargo, es crucial no considerar

únicamente la interacción fluido-nanomaterial, sino también su interacción con la superficie mineral de los yacimientos, al igual que factores como la salinidad, la temperatura y el pH pueden influir en esta interacción y, por ende, en la recuperación de petróleo (Chang et al., 2018). En este contexto, se han llevado a cabo numerosos estudios experimentales para evaluar la interacción del OG con la arenisca, con el objetivo de comprender su influencia en esta superficie (Radnia et al., 2017). Además, se han desarrollado estudios a nivel teórico, explorando las condiciones y los componentes que más afectan la arenisca. Un estudio específico cuantificó las interacciones entre el OG y la arena de cuarzo, revelando que ambos materiales se cargan negativamente en presencia de NaCl y CaCl<sub>2</sub>, según los perfiles de energía de la teoría de la doble capa eléctrica difusa (DLVO), la adhesión del OG a la arena de cuarzo se vuelve más favorable con el aumento de la concentración de NaCl, lo que proporciona condiciones propicias para su retención en la arena de cuarzo (Hahn & O'Melia, 2004). Además, el análisis del modelo de Maxwell indica que la probabilidad de adhesión del OG aumenta con las fuerzas iónicas de NaCl, mientras que la movilidad del OG disminuye con dicho aumento, especialmente en presencia de CaCl<sub>2</sub> (Kang et al., 2017). Liang et al., realizaron investigaciones exhaustivas sobre cómo el OG interactúa con la arena del cuarzo en diferentes condiciones fisicoquímicas, evaluando aspectos como la agregación, retención y liberación del OG en la superficie, dichos hallazgos sugieren que las interacciones mínimas secundarias predominan en superficies lisas y homogéneas, mientras que las interacciones mínimas primarias juegan un papel crucial en la retención del OG en superficies rugosas y químicamente heterogéneas (Liang et al., 2019). Asimismo, se han llevado a cabo estudios sobre la interacción del OG con coloides en superficies de cuarzo, revelando que factores

como la energía ácido-base de Lewis influyen en la energía de interacción total, afectando la unión del OG en estas superficies (Syngouna et al.,2020).

Por medio de un estudio experimental se logra demostrar que las nanopartículas de grafeno anfifílicas son capaces de formar capas de adsorción en la superficie de la arenisca y cambiar significativamente la humectabilidad y la tensión interfacial del sistema de yacimientos (Yahya et al., 2020). Otros investigadores han explorado métodos para mejorar la estabilidad de dispersión del OG en soluciones acuosas mediante la decoración de nanopartículas en su superficie (Lin et al., 2021). Además, el OG se muestra como una buena alternativa para el EOR debido a que no causa deterioro en la permeabilidad de la arenisca en la adsorción como sucede con otras nanopartículas como  $Al_2O_3$  (Yusuff et al., 2021). Recientemente, se ha llevado a cabo un estudio experimental para evaluar el impacto de la adsorción de OG en la humectabilidad de la roca de arenisca. Este estudio reveló hallazgos significativos, entre los cuales se destaca una disminución del 50% en la tensión interfacial y una reducción del ángulo de contacto de la superficie de arenisca, pasando de  $150^\circ$  a  $90^\circ$ , como resultado directo de la presencia de OG (Gómez Delgado et al., 2023).

En este proyecto de investigación, se ha abordado la evaluación de las interacciones entre el OG y la superficie de sílice, explorando cómo la salinidad y la oxidación del grafeno pueden influir en la fuerza necesaria para separar el grafeno de la superficie de sílice. Se consideraron relaciones O/C variables del grafeno y salinidades de 0 ppm, 3000 ppm y 30000 ppm de NaCl, utilizando agua como disolvente. Los resultados obtenidos proporcionan una comprensión sobre el efecto de la salinidad y la oxidación del grafeno en la interacción con la sílice, y porque tiene importantes implicaciones para la optimización de procesos industriales, particularmente en la

extracción de petróleo en yacimientos de arenisca. Además, este estudio contribuye al avance del campo de la ciencia de materiales, destacando la comprensión de las interacciones a nivel molecular para diversas aplicaciones, no solo en la industria petrolera, sino también en áreas de tecnología ambiental y la nanotecnología, ofreciendo una perspectiva amplia y multidisciplinaria sobre la relevancia y el potencial impacto de estudiar estas interacciones en diversos campos científicos y tecnológicos.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Evaluar mediante dinámica molecular el efecto del grado de oxidación y la salinidad en la interacción de óxido de grafeno-salmuera-arenisca.

### **1.2 Objetivos Específicos**

-Construir los modelos representativos de arenisca, salmuera, y óxido de grafeno definiendo los campos de fuerza apropiados para representar las propiedades termodinámicas de interés.

-Calcular las interacciones entre la arenisca, la salmuera y el óxido de grafeno, variando los grados de oxidación y la salinidad.

-Determinar el efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno y la salinidad a través del análisis de los resultados de las simulaciones de dinámica molecular.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Arenisca

Alrededor del 50% de todos los yacimientos de petróleo que se encuentran son de arenisca (“Sandstones and Sandstone Reservoirs,” 2015). Siendo la arenisca, una de las rocas sedimentarias más comunes en la corteza terrestre, desempeña un importante papel en el EOR debido a su porosidad y permeabilidad. Esta roca, compuesta principalmente por cuarzo, feldespato y fragmentos de otras rocas, se deposita en una variedad de ambientes sedimentarios, por medio de procesos marinos, fluviales y eólicos (Mukuna, 2013).

Dentro de las areniscas, las arenitas de cuarzo, donde más del 90% de su composición está constituida por granos silíceos, son particularmente relevantes y han sido objeto de estudio debido a su abundancia y diversas aplicaciones (Mukuna, 2013). La presencia predominante de sílice en estas arenitas refuerza su importancia en el EOR, ya que la interacción entre la sílice y el petróleo puede influir en la eficiencia de los procesos de extracción.

La sílice, también conocida como dióxido de silicio, es un componente crucial en numerosas aplicaciones, desde la fabricación de vidrio hasta la producción de semiconductores (Molaei & Siavoshi, 2020). Su estructura de red tridimensional junto a sus propiedades hace que la sílice sea un material de interés en el estudio de los procesos de EOR. Comprender la interacción de la sílice con otros materiales, como el OG, puede proporcionar ideas para mejorar la eficiencia y la efectividad de los métodos de extracción de petróleo. Además, la sílice cristalina tiene múltiples polimorfos, como el  $\alpha$ -cuarzo,  $\beta$ -cuarzo, tridimita, cristobalita, coesita y stishvita (Molaei & Siavoshi, 2020). Estas diferentes formas de sílice tienen sus propias características las

cuales pueden influir en la porosidad y la permeabilidad de las areniscas, y con ello en el análisis de las interacciones en yacimientos de petróleo. Por esta razón, el estudio de las interacciones de la arenisca y por ende la sílice tienen importancia en el EOR, al igual que entender sus propiedades y comportamientos, para así mejorar la eficiencia de los procesos de extracción de petróleo en yacimientos de arenisca.

## **2.2 Grafeno y óxido de grafeno**

El grafeno es un alótropo del carbono, cuya estructura química puede describirse como una monocapa bidimensional de carbonos de hibridación  $sp^2$  con enlaces simples y dobles alternados, donde cada átomo de carbono está enlazado covalentemente a otros tres átomos de carbono formando una estructura trigonal planar de anillos hexagonales. Tiene propiedades especiales como alta movilidad de electrones, conductividad térmica mejorada, debido a su espesor presenta una transparencia óptica del 97.4%, al igual que tiene una alta resistencia mecánica (Urade et al., 2023). Además, tiene un papel importante en la aplicación a yacimientos petrolíferos contribuyendo a mejorar características en el fluido de perforación, cementación, fracturación, desplazamiento y otros fluidos de trabajo, como la temperatura y la resistencia a la sal (Jinsheng et al., 2023).

Por otro lado, el OG es uno de los nanomateriales con mayor campo de aplicación y su estructura ha sido objeto de estudio debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas. El OG es una red bidimensional de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ . Siendo una lámina monocapa de grafito que contiene grupos funcionales de hidroxilo y epóxido en su plano basal, y carboxilo en sus bordes (Nováček et al., 2017). Por ello, la lámina de OG no es completamente plana como en el caso del grafeno. Asimismo, la composición de los OG sintetizados dependen de varios

factores como el grafito de partida, el tiempo y las condiciones de oxidación, por esta razón su composición general es de tipo  $C_xH_yO_z$ , de modo que, se han propuesto diferentes modelos de OG como los de Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Lerf-Klinowski, Nakajima-Matsuo y Szabó (Sun, 2019).

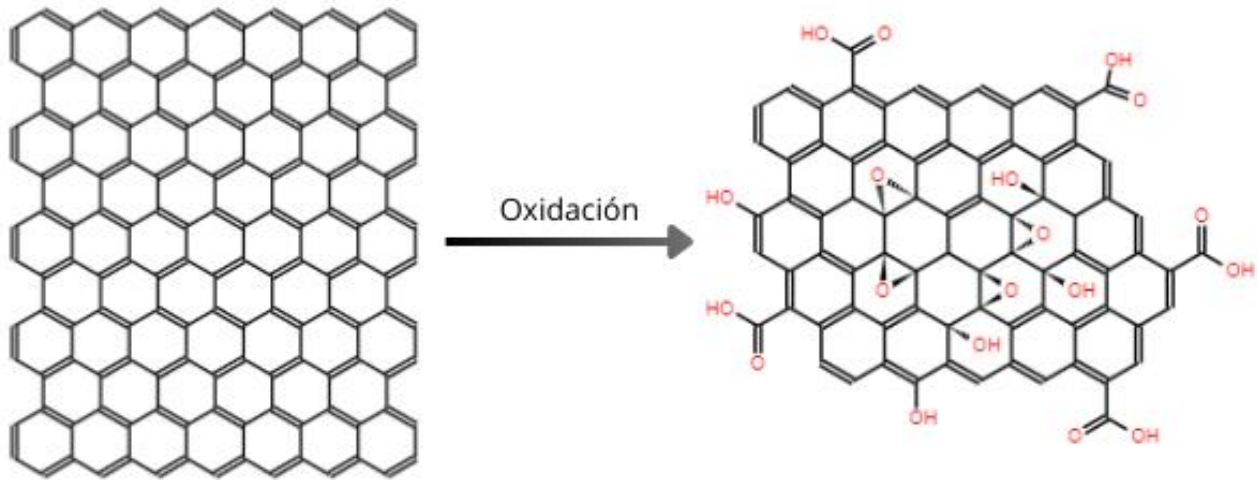


Figura 1. Modelo del óxido de grafeno.

La estructura del modelo Lerf-Klinowski (LF) (Figura 1) es la más aceptada para muestras moderadamente oxidadas (Savazzi et al., 2018), también coincide con estudios experimentales como la observación de los enlaces  $C=O$  en el borde de la monocapa de carbono (Liu et al., 2018). El modelo LF propone la presencia de grupos epóxido (1,2-éteres) e hidroxilo en el plano basal, dobles enlaces conjugados en la red y grupos carboxilo en los bordes, distribuidos aleatoriamente (Sun, 2019).

Existen varios métodos para sintetizar el OG, donde uno de ellos se logra por medio de la exfoliación del grafito con agentes químicos oxidantes fuertes como el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y el permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) (Hummers Jr. & Offeman, 1958). La reacción de oxidación da origen a los grupos funcionales (hidroxilo, epóxido y carboxilo) de oxígeno, los cuales aportan

las características y propiedades únicas al OG, como el carácter hidrofílico y altamente reactivo, al igual que una buena estabilidad térmica y química (Jiříčková et al., 2022).

El grado de oxidación es determinante de las propiedades del OG, y se puede determinar por medio del análisis de la relación O/C y el contenido de oxígeno. De este modo, se han hecho varias observaciones donde el aumento o la disminución del grado de oxidación influye en la estructura del OG. Algunas de ellas son el estudio del cambio de la abundancia relativa de los grupos funcionales conforme aumenta el grado de oxidación del OG, de forma que a grados de oxidación bajos los grupos hidroxilo y epóxido son los dominantes en la estructura del OG, sin embargo, a mayores grados de oxidación los grupos carboxilo son los dominantes (Suhaimin et al., 2022), además en otro estudio se observó que con el aumento de los grupos carboxilo se forma una estructura más desordenada y menos cristalina del OG, se evidenció debido a la disminución del espaciado entre las capas de grafeno y el tamaño de las láminas de OG (Wang & Hu, 2011). Otro estudio relaciona el grado de oxidación con el espesor del OG, en el cual conforme aumenta el grado de oxidación, disminuye el espesor de OG, esto ocurre porque el grado de oxidación aumenta los grupos funcionales oxigenados y por ello aumenta el espaciado entre capas, obteniendo como resultado una estructura de OG más fina (Park et al., 2022).

### **2.3 Dinámica molecular**

La dinámica molecular (DM) puede aplicarse en distintos campos científicos siendo una herramienta flexible y robusta en el estudio teórico de sistemas moleculares. La DM es un método de simulación computacional que permite la interacción entre átomos y moléculas por un periodo de tiempo. Su objetivo es modelar y analizar las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas del sistema, logrando aplicarse desde sistemas complejos como macromoléculas

biológicas y materiales, hasta sistemas pequeños como átomos y moléculas diatómicas (Petrenko & Meller, 2010).

La simulación de DM se realiza resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton (ecuación 1) de cada átomo o molécula del sistema.

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (1)$$

Donde  $F_i$  es la fuerza que actúa sobre i-ésimo átomo,  $m_i$  es la masa, y  $\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2}$  es la aceleración del i-ésimo átomo (Petrenko & Meller, 2010).

### 2.3.1 Campo de fuerza (ff)

El campo de fuerza se refiere a la forma funcional y de parámetros que se utilizan para describir las fuerzas intermoleculares e intramoleculares. El objetivo de un campo de fuerza es proporcionar una representación realista de las interacciones entre átomos y moléculas, de forma que el sistema simulado se comporte de forma similar al sistema real. Uno de los principales objetivos de las simulaciones moleculares es estimar/predecir el comportamiento termodinámico de sistemas reales observados en el laboratorio. Las propiedades de interés no son solo macroscópicas como densidad o capacidad calorífica sino también propiedades microscópicas como diferencias específicas de energía libre asociadas con, por ejemplo, cambios en la conformación de una molécula. Lo más importante es comprender la conexión entre la termodinámica y la mecánica estadística, la cual permite el comportamiento molecular con las propiedades macroscópicas (González, 2011).

Las interacciones suelen presentarse como funciones de energía potencial (ecuación 2). Existen dos principales tipos de interacciones: *interacciones enlazantes* (ecuación 3) que describen

longitudes de enlace, ángulos y torsiones, e *interacciones no enlazantes* (ecuación 7) que describen las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals.

$$E_{Total} = \sum E_{enlazantes} + \sum E_{no\ enlazantes} \quad (2)$$

Donde  $E_{Total}$  es la energía potencial total del sistema,  $\sum E_{enlazantes}$  es la sumatoria de la energía de las interacciones enlazantes del sistema (ecuación 3) y  $\sum E_{no\ enlazantes}$  es la sumatoria de la energía de las interacciones no enlazantes (ecuación 7).

### 2.3.1.1 Interacciones enlazantes

Las interacciones enlazantes en dinámica molecular se refieren a las fuerzas que surgen de la intervención de los enlaces entre átomos. Se consideran los términos de enlace (ecuación 4), ángulos (ecuación 5) y ángulos de torsión o diedros (ecuación 6). Las torsiones generalmente involucran cuatro átomos, resultando en dos tipos de torsiones: torsiones "propias", alrededor de enlaces que conectan grupos de átomos, y torsiones "impropias" que involucran vecinos de un átomo central; estos se utilizan a menudo para garantizar el grado apropiado de planaridad o no planaridad alrededor de un grupo en particular, por ejemplo, la planaridad de un anillo aromático. Es importante tener en cuenta que la presencia de interacciones enlazadas entre átomos no impide que tengan interacciones no enlazadas entre sí (Braun et al., 2019).

$$E_{enlazantes} = \sum E_{enlace} + \sum E_{ángulos} + \sum E_{torsión} \quad (3)$$

$$E_{enlace} = \frac{K_r}{2} (r_i - r_{i0})^2 \quad (4)$$

$$E_{ángulo} = \frac{K_\theta}{2} (\theta_i - \theta_{i0})^2 \quad (5)$$

$$E_{torsión} = \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\Phi_i - \gamma_i)) \quad (6)$$

Donde  $E_{\text{enlace}}$  es el estiramiento de enlace,  $K_r$  es una constante,  $r_i - r_{i0}$  es la longitud de enlace, siendo  $r_{i0}$  la longitud de referencia,  $E_{\text{ángulo}}$  es la flexión de ángulos,  $K_\theta$  es una constante,  $\theta_i - \theta_{i0}$  es la longitud de ángulos donde  $\theta_{i0}$  es el de referencia,  $E_{\text{torsión}}$  es la rotación de ángulos de torsión,  $V_n$  determina la altura de la barrera de torsión, siendo  $n$  la multiplicidad,  $\Phi_i$  es el ángulo de torsión y  $\gamma_i$  es el ángulo de fase.

### 2.3.1.2 Interacciones no enlazantes

Son todas las interacciones que están incluidas en la energía potencial del sistema además de las interacciones enlazantes. Por ejemplo, las interacciones electrostáticas son algunas de las interacciones de más largo alcance en los sistemas moleculares y las más fuertes con la interacción. Comúnmente, estos sistemas incluyen al menos interacciones electrostáticas de Coulomb de carga puntual (ecuación 8) e interacciones "no polares" modeladas por el potencial de Lennard-Jones (ecuación 9) u otro potencial similar que describe la repulsión de corto alcance y la interacción débil de largo alcance incluso entre átomos no polares. También se pueden incluir términos adicionales, como interacciones entre multipolos fijos, interacciones entre sitios polarizables o, en ocasiones, potenciales explícitos para enlaces de hidrógeno u otros términos especializados (Braun et al., 2019).

$$E_{\text{no enlazantes}} = \sum E_{\text{Coulomb}} + \sum E_{LJ} \quad (7)$$

$$E_{\text{Coulomb}} = k \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} \quad (8)$$

$$E_{LJ} = 4\varepsilon \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (9)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre los átomos o partículas,  $q_i$  y  $q_j$  son las respectivas cargas de las partículas,  $k$  es la constante de Coulomb,  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  son parámetros de Van der Waals.

### 2.3.2 Dinámica molecular dirigida (SMD)

En la simulación SMD se aplican fuerzas externas dependientes del tiempo a un sistema. Proporciona información cualitativa y cuantitativa que conlleva a una reconstrucción del potencial de fuerza media del sistema con los datos obtenidos del SMD. Para la realización de tal “reconstrucción” se utiliza la ecuación de Jarzynski (ecuación 10) (Jarzynski, 1997), con la cual se demostró que se podía obtener la función de trabajo a partir de procesos irreversibles.

$$\langle e^{-\frac{1}{k_B T} W} \rangle = e^{-\frac{1}{k_B T} U} \quad (10)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $W$  es el trabajo total promedio realizado sobre el sistema,  $U$  es el potencial de fuerza media. En la ecuación 10, se indica que  $U$  puede reconstruirse a partir de un promedio exponencial del trabajo ( $W$ ) (Gullingsrud et al., 1999).

Además, la fuerza externa suministrada por el resorte (ecuación 11),

$$F(x, t) = k(vt - x) \quad (11)$$

Donde  $k$  es la constante del resorte,  $v$  es la velocidad con la que el resorte es tirado,  $t$  corresponde al tiempo y  $x$  la posición.

El potencial ( $U$ ) se describe como (ecuación 12),

$$U(x, t) = \frac{1}{2} k(x - vt)^2 \quad (12)$$

La simulación SMD sirve como una alternativa del método “Umbrella sampling” ya que este último es más costoso computacionalmente (Izrailev, y otros, 1999). Sin embargo, este método solo nos da información cualitativa sobre la interacción del sistema.

En SMD existen dos métodos para aplicar fuerzas externas:

1. Restringir la partícula a un punto en el espacio mediante fuerzas externas.
2. Ejercer la fuerza externa por medio de un resorte que se mueve a una velocidad constante.

### ***2.3.3 Ensembles termodinámicos***

Los ensambles termodinámicos son un conjunto de configuraciones macroscópicas y microscópicas que se utilizan para simular el comportamiento de un sistema a distintas condiciones. El sistema puede estar totalmente aislado o abierto a su entorno. Además, permite relacionar las propiedades macroscópicas con las microscópicas. Para las simulaciones de DM se consideran principalmente tres ensambles: ensamble microcanónico, canónico e isotérmico-isobárico (Zhou & Liu, 2022).

#### ***2.3.3.1 Ensemble microcanónico (NVE)***

Este modelo está completamente aislado de su entorno, es decir, no existe una transferencia de energía o materia entre el sistema y sus alrededores para mantener el equilibrio termodinámico. Sus siglas “NVE” hacen referencia al número de átomos (N), el volumen total (V) y la energía total (E), siendo constantes. De modo que fluctúa su temperatura T y presión P (Zhou & Liu, 2022).

### **2.3.3.2 Ensamble canónico (NVT)**

En este modelo el volumen y la temperatura son constantes, de forma que su energía puede transferirse del sistema al entorno. El sistema es cerrado, donde intercambia energía térmica para su equilibrio, pero no hay intercambio de partículas. Sus siglas hacen referencia al número de átomos (N), volumen total (V) y temperatura (T). Además, logra aplicarse a sistemas de cualquier tamaño. Se utiliza para intentar describir la energía libre de Helmholtz de un sistema (Zhou & Liu, 2022).

### **2.3.3.3 Ensamble isotermico-isobarico (NPT)**

Este ensamble tiene como condiciones constantes el número de átomos (N), la presión (P) y la temperatura (T), de modo que hay transferencia de energía y el volumen puede variar de forma que la presión del sistema esté en equilibrio con la del entorno. El ensamble es de suma importancia cuando se trata de describir la energía libre de Gibbs de un sistema el cual hace referencia a la cantidad máxima de trabajo que un sistema puede realizar a presión y temperatura constantes (Zhou & Liu, 2022).

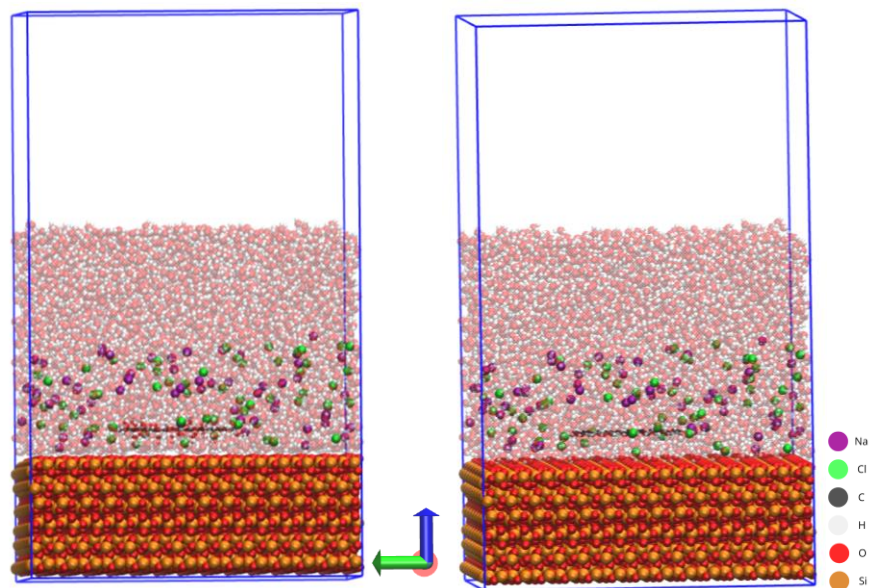
## **3. Metodología**

### **3.1 Configuraciones iniciales**

En la construcción de las cajas de simulación (Figura 2), se consideró importante establecer el tamaño adecuado para cada una teniendo en cuenta un *cutoff*. Las condiciones periódicas de frontera implican que sin un *cutoff* suficientemente grande, los átomos de la caja pueden interactuar con sus réplicas, generando errores en los cálculos. Por tanto, siguiendo las recomendaciones de los manuales de buenas prácticas en dinámica molecular (Braun et al., 2019), se usaron dimensiones que debían ser de al menos el doble del *cutoff*. Además, se usó un *cutoff* de 10 Å ya

que los campos de fuerza seleccionados funcionan a este valor. En este sentido, en esta investigación, se usaron las longitudes de aproximadamente 60.0123 Å, 63.147 Å y 107.872 Å, para las dimensiones X, Y y Z, respectivamente.

Para la construcción de las diferentes fases en la caja de simulación, la hojuela de OG o grafeno fueron puestas a una distancia de 5 Å sobre la superficie. Además, en la longitud en Z, 58 Å fueron ocupados por las fases, divididos en aproximadamente 20 Å para la superficie y 38 Å de agua, dejando 49.872 Å de vacío.



*Figura 2.* Configuraciones iniciales del óxido de grafeno y grafeno.

### 3.2 Modelos y campos de fuerza

La selección apropiada de los modelos de las fases y los campos de fuerzas pertinentes es fundamental para garantizar una representación precisa y realista de los sistemas en las simulaciones de dinámica molecular. En este sentido, se optó por utilizar el modelo rígido SPC (Simple Point Charge, por sus siglas en inglés) para el agua, el *ff* OPLS (Optimized Potential for

Liquid Simulations, por sus siglas en inglés) para los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , el *ff* OPLS-AA (All Atoms) para el OG y el grafeno, y el *ff* parametrizado por Emami para  $\alpha$ -sílice.

### 3.2.1 Modelo de la superficie de arenisca ( $\alpha$ -sílice)

El mineral de  $\alpha$ -sílice, reconocido como uno de los principales polimorfos de la arenisca, fue seleccionado como representativo de las areniscas debido a su estabilidad y prevalencia en la naturaleza. Para su representación en las simulaciones, se construyó una celda de un cristal de  $60.0123 \times 63.147 \text{ \AA}^2$  como se muestra en la Figura 3.

Para modelar el  $\alpha$ -sílice, se utilizó el *ff* proporcionado por Emami, el cual, hace uso de las ecuaciones 4 y 5 para representar las interacciones enlazantes O-Si y angulares O-Si-O, respectivamente. Además, para representar las interacciones no enlazantes, este campo de fuerza implementa el potencial de Lennard-Jones (ecuación 9) para las interacciones de Van der Waals, y el potencial de Coulomb (ecuación 8) para las interacciones de larga distancia.

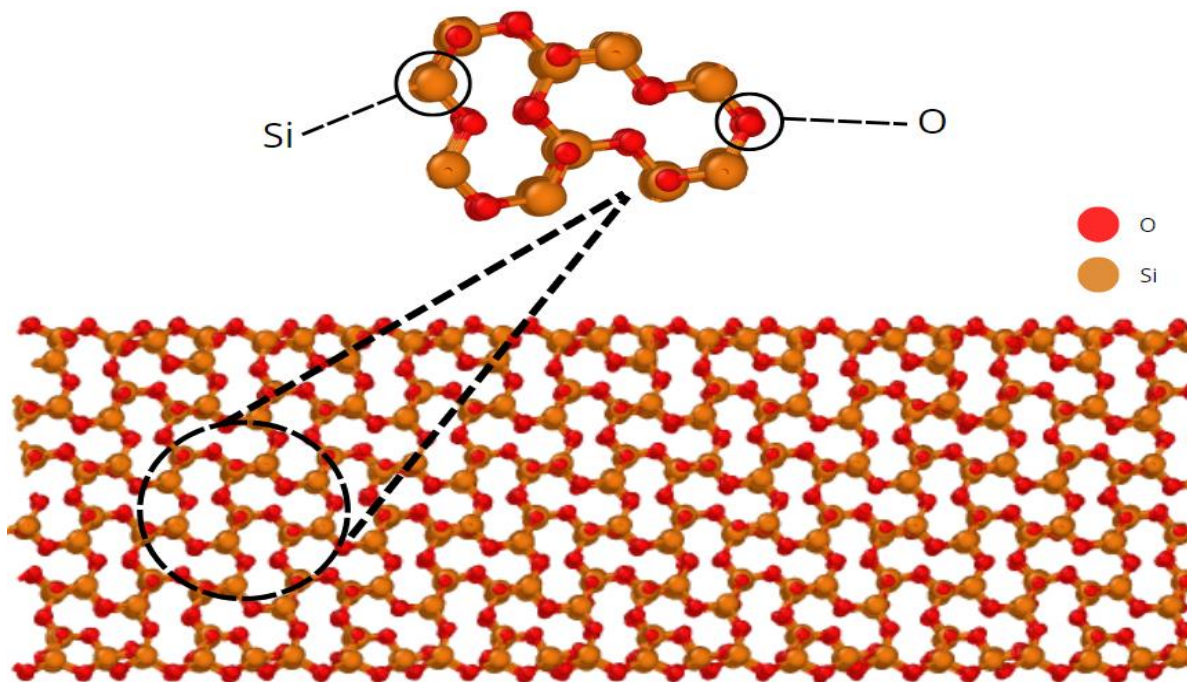


Figura 3. Superficie de  $\alpha$ -sílice usada en esta investigación.

### ***3.2.2 Modelo de agua con salinidad ajustada***

Con el objetivo de investigar los efectos de la presencia de iones en el agua y su influencia en la interacción con la superficie, se seleccionó la sal de cloruro de sodio (NaCl) y se varió su concentración en los valores 0 ppm, 3000 ppm y 30000 ppm. Para la representación del agua, se empleó el modelo SPC debido a su compatibilidad con el *ff* de la superficie. El modelo se caracteriza por describir una molécula de agua rígida de tres sitios con cargas, junto con parámetros específicos para el potencial de LJ (ecuación 9) y el potencial de Coulomb (ecuación 8). Además, la interacción de enlace O-H y angular, H-O-H, son modeladas a través de los potenciales armónicos de la ecuación 4 y ecuación 5.

Por otra parte, los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> fueron modelados a través del potencial de LJ (ecuación 9) y de Coulomb (ecuación 8), haciendo uso de los parámetros definidos en el *ff* OPLS, manteniendo así la compatibilidad el sistema simulado.

### ***3.2.3 Modelo de grafeno y óxido de grafeno***

Por otro lado, las hojas de grafeno y OG se generaron con un tamaño de 2x2 nm<sup>2</sup> y relaciones de O/C de 0.0 (Figura 5), 0.2 y 0.4 (Figura 6), con el fin de investigar cómo influye esta relación en su interacción con la superficie.

El *ff* OPLS-AA fue usado para modelar las hojuelas de OG y grafeno. En este campo de fuerza, las interacciones enlazantes C-O, C-C, C-H y O-H son modeladas a través del potencial armónico (ecuación 4), así mismo las interacciones angulares C-C-C, C-C-O, C-O-C, C-O-H, C-C-H y O-C-O son modeladas a través del potencial armónico de la ecuación 5.

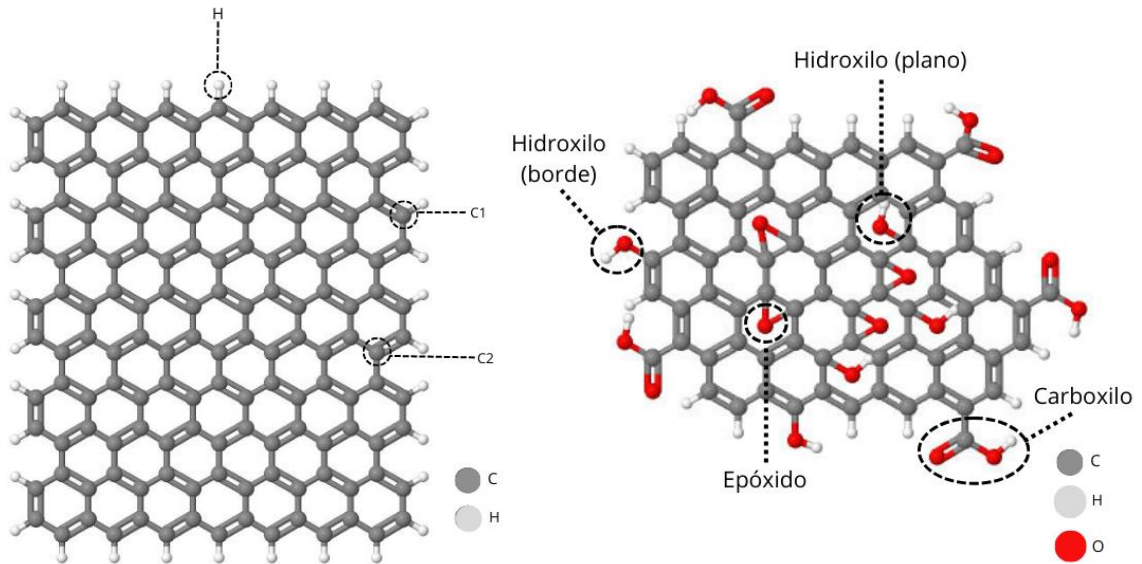


Figura 4. Modelo del grafeno y óxido de grafeno.

En la Figura 5 muestra al grafeno en distintos femtosegundos para demostrar que las hojuelas de grafeno y OG, se comportan según los datos experimentales y los cálculos teóricos. Además, se representó una sola capa y pueden observarse sus enlaces C-H, C-C, al igual que su estructura plana y flexible.

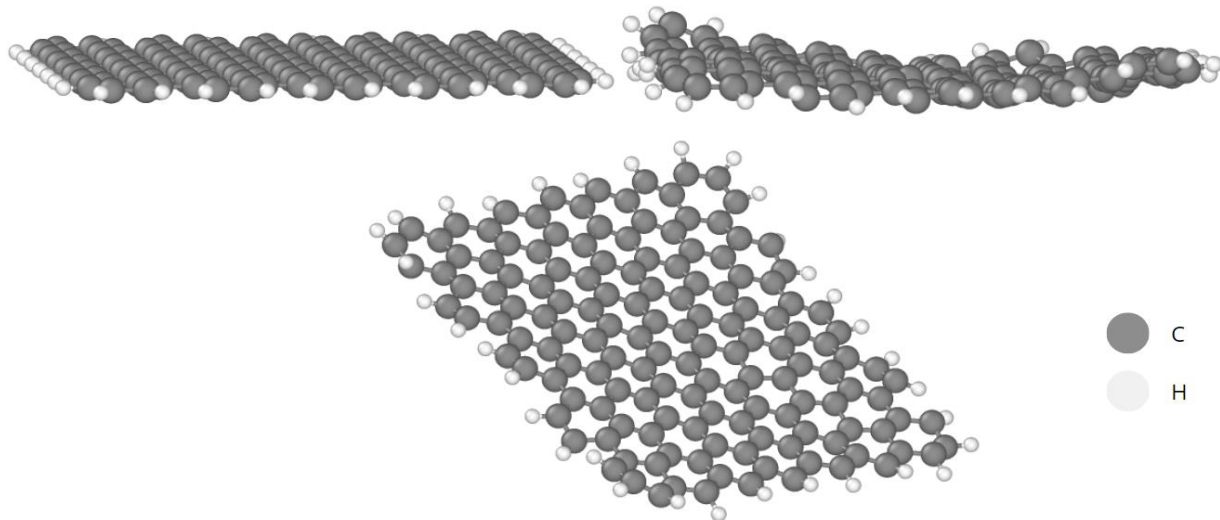


Figura 5. Hoja  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  del Grafeno.

En relación al OG, se puede observar en la Figura 6 la presencia de los grupos funcionales detallados en la Figura 3, lo que resulta en su conformación no plana. Además, se aprecia su capacidad para doblarse en algunos femtosegundos.

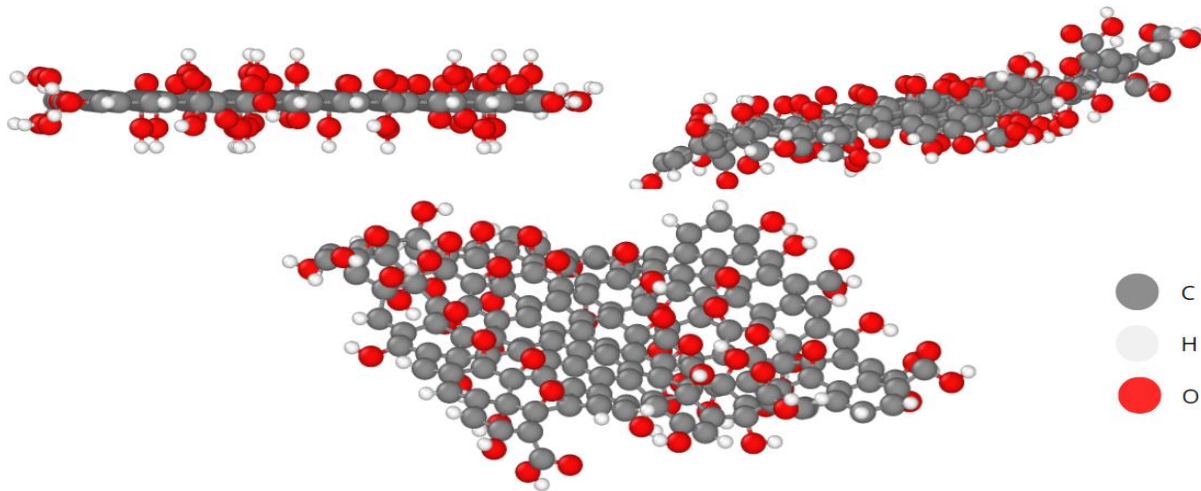


Figura 6. Hoja  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  del Óxido de grafeno.

### 3.3 Condiciones de simulación

Todas las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo utilizando el software LAMMPS (Plimpton, 1995), con una temperatura y presión establecidos en 298.15 K y 1 atm, respectivamente. Además, se utilizaron condiciones periódicas de frontera en las tres dimensiones de las cajas de simulación. Las simulaciones se llevaron a cabo en dos etapas principales: estabilización y producción. La etapa de estabilización, se simuló durante 3 nanosegundos (ns) en un ensamble NVT, 3 ns en un ensamble NPT y nuevamente 3 ns en un ensamble NVT. Además, para asegurar que los modelos simulados representarán las propiedades interfaciales adecuadas y el sistema estuviera en equilibrio, se calcularon perfiles de energía potencial, temperatura y densidad. Finalmente, en la etapa de producción, para obtener los perfiles de fuerza y observar el desprendimiento del grafeno sobre la superficie, el sistema se simuló durante 3 ns utilizando el

método de velocidad constante. A su vez, con el fin de asegurar que el tiempo de estabilización fue suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico, el sistema de sílice y grafeno en NaCl a 3000 ppm se simuló durante 14 ns más.

Con respecto al empaquetamiento de las simulaciones se usó el software Packmol que permitió ensamblar las fases en una caja de simulación (Martínez et al., 2009) y su visualización se hizo por medio de VMD (Humphrey et al., 1996).

### ***3.3.1 Método de velocidad constante***

Para desarrollar el método de velocidad constante (Izrailev et al., 1999), se utilizó el sistema estabilizado compuesto por  $\alpha$ -sílice, grafeno y agua como un modelo de prueba para observar la interacción y el desprendimiento. El método se implementó con el objetivo de superar las fuerzas atractivas y repulsivas que mantienen al grafeno y OG interactuando con la superficie. La determinación de la constante del resorte se realizó mediante el comando “group-group” en LAMMPS, que proporcionó la fuerza de interacción promediada en el tiempo entre la superficie y la hojuela. Además, se realizó una revisión de la literatura científica y estudios previos relevantes para comparar y asegurar que los valores calculados en las pruebas preliminares para la constante del resorte y la velocidad fueron acordes a los reportados en la literatura. Esta precaución garantiza la correcta aplicación del método, lo que permite calcular adecuadamente la fuerza de desprendimiento y obtener una comprensión cualitativa del comportamiento de interacción del sistema.

## 4. Resultados

### 4.1 Estabilización del sistema

Los perfiles de energía potencial y temperatura, permitieron determinar que los sistemas alcanzaron la estabilización en los 9 ns de la etapa de estabilización, tal y como lo ilustra las Figuras 7 y 8. El equilibrio termodinámico de los sistemas se alcanzó desde el primer nanosegundo se logró mediante el empleo de ensambles termodinámicos NVT y NPT. Cabe destacar la presencia de una pendiente discernible, donde la temperatura se incrementa de manera gradual en intervalos definidos.

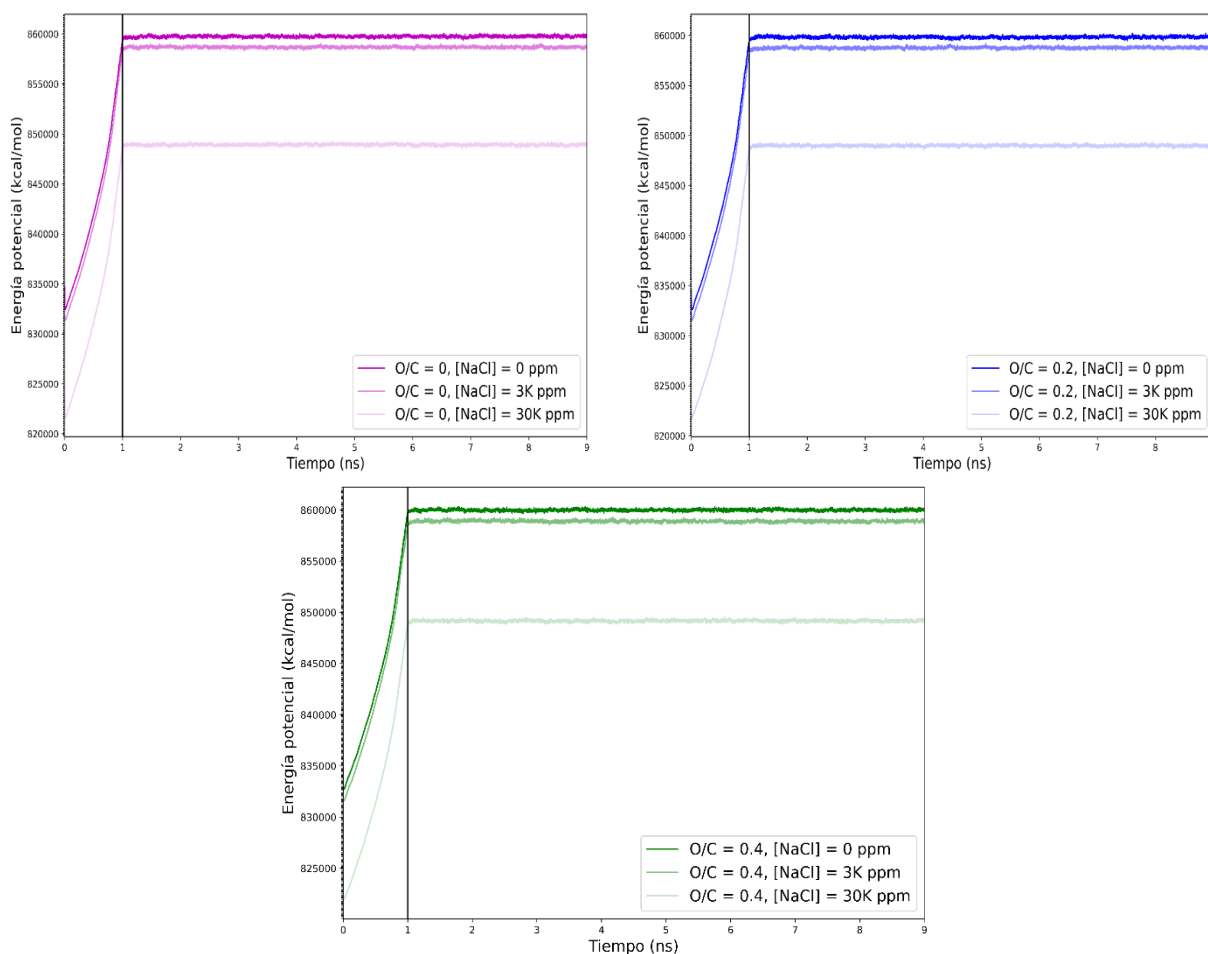
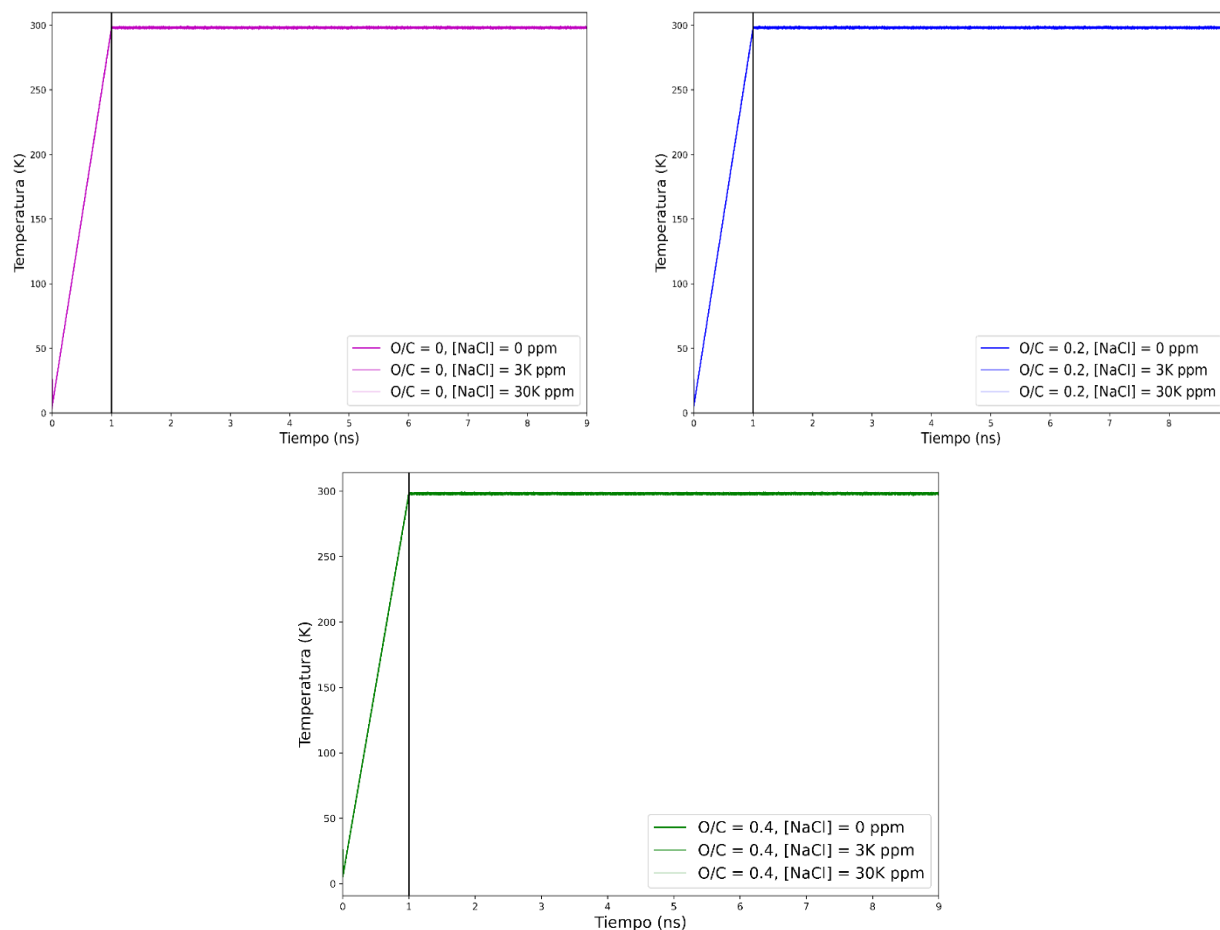
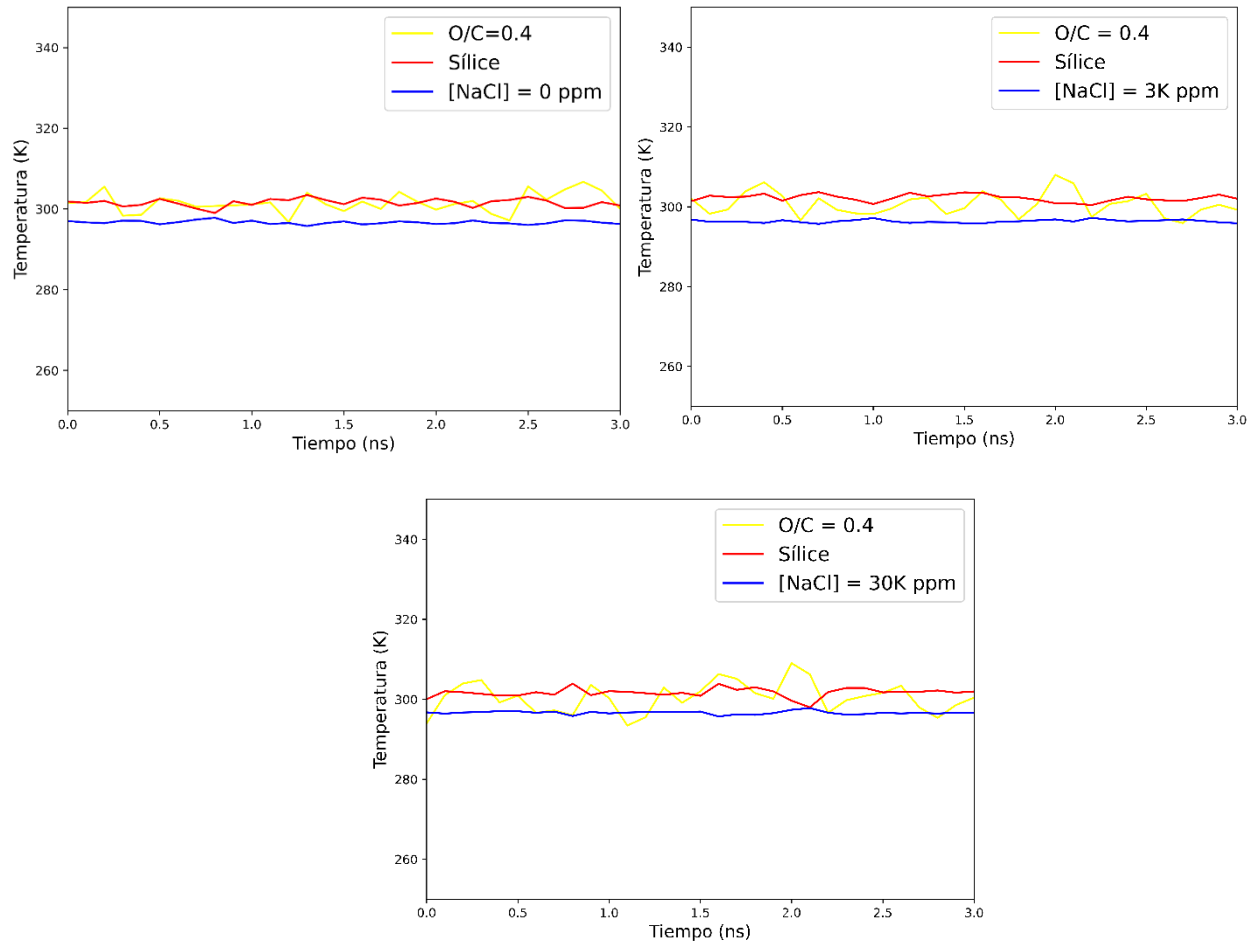


Figura 7. Energía potencial en función del tiempo de los sistemas en las etapas de estabilización.

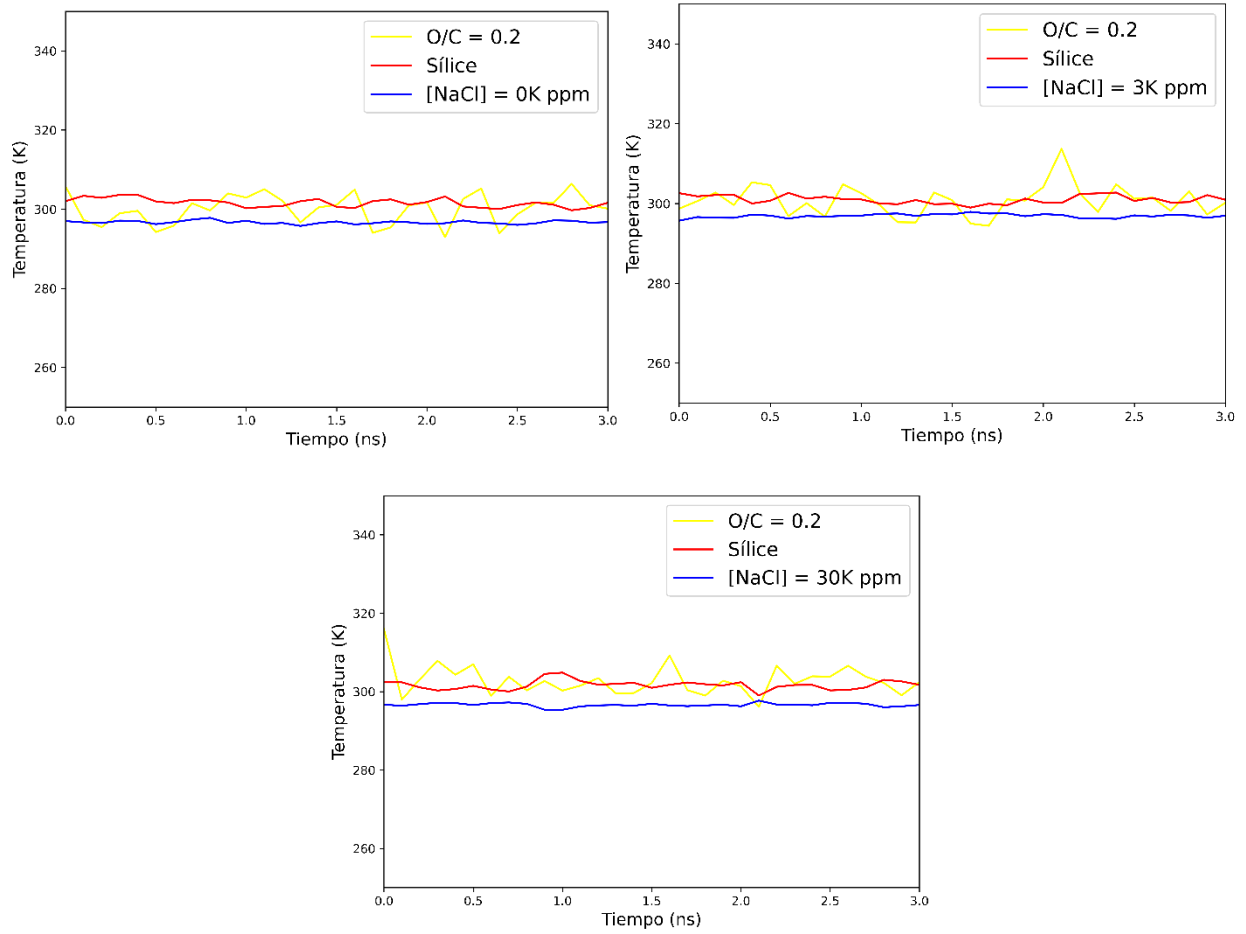


*Figura 8.* Temperatura en función del tiempo de los sistemas en las etapas de estabilización.

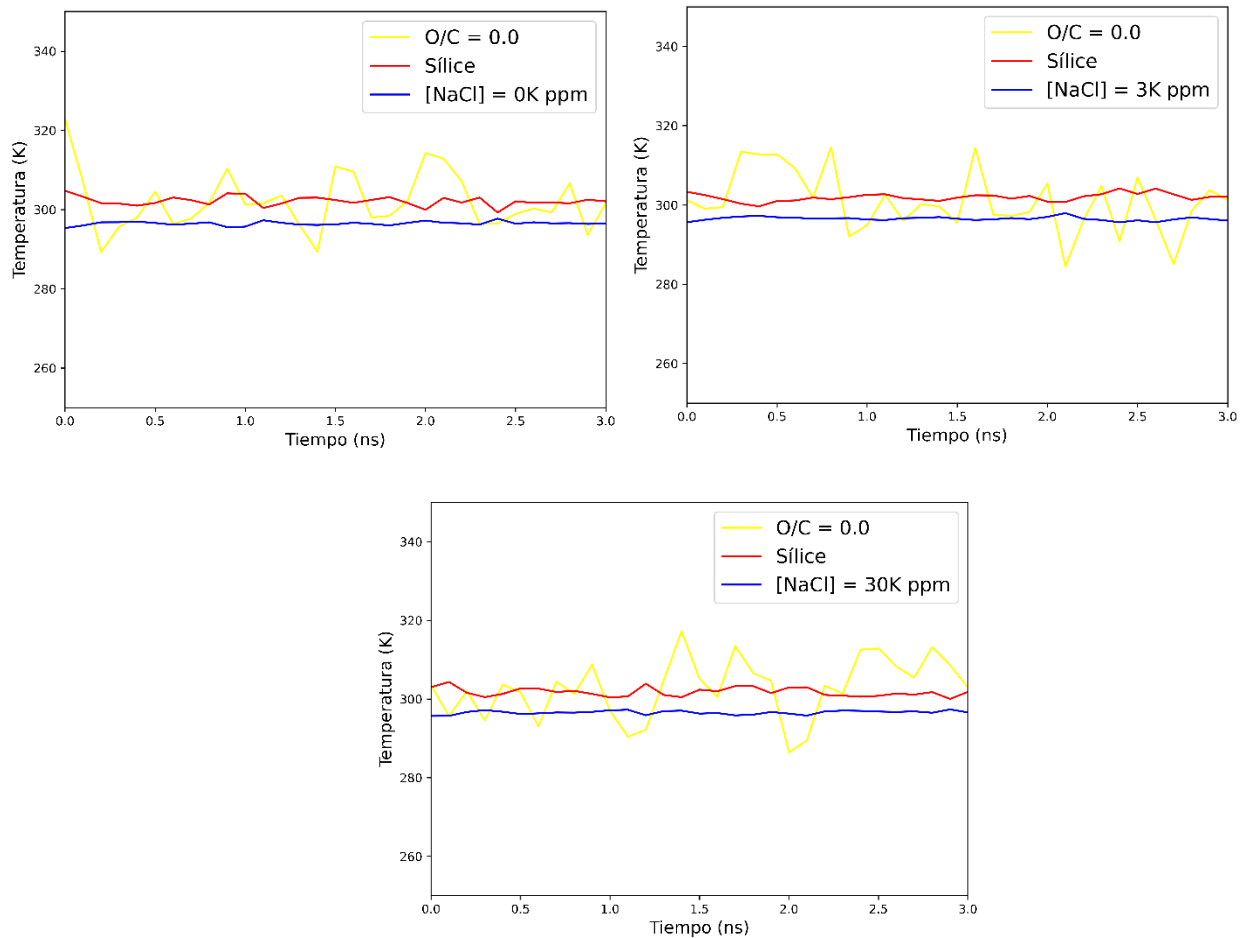
Por otra parte, a través de las Figuras 9, 10 y 11, se evidencia la estabilización de la temperatura tanto del solvente como de la superficie de  $\alpha$ -sílice, así como también de las diversas relaciones O/C a lo largo de un periodo de 3 nanosegundos. En estas figuras se muestran los promedios de temperatura en cada una de las fases que conforman cada sistema, siendo notable que la temperatura se mantiene en torno a los valores  $301.735 \pm 1.029$  K,  $296.603 \pm 0.174$  K y  $301.313 \pm 8.238$  K, para la  $\alpha$ -sílice, el solvente y las relaciones O/C, respectivamente.



*Figura 9.* Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación  $O/C = 0.4$ .



*Figura 10.* Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación  $O/C = 0.2$ .



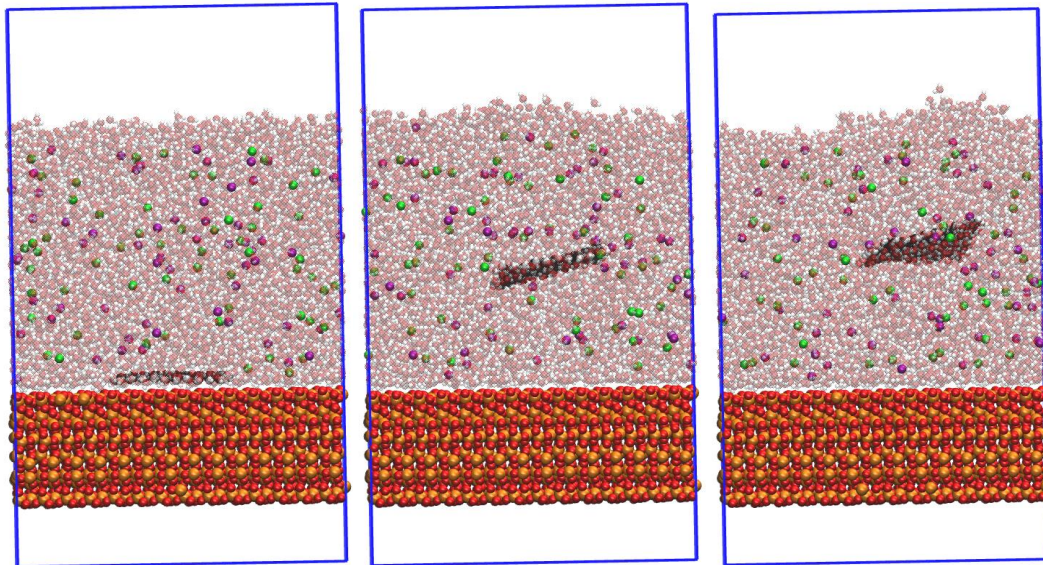
*Figura 11.* Temperatura en función del tiempo de la superficie, sal y hojuela con relación  $O/C = 0.0$ .

#### 4.2 Método de velocidad constante

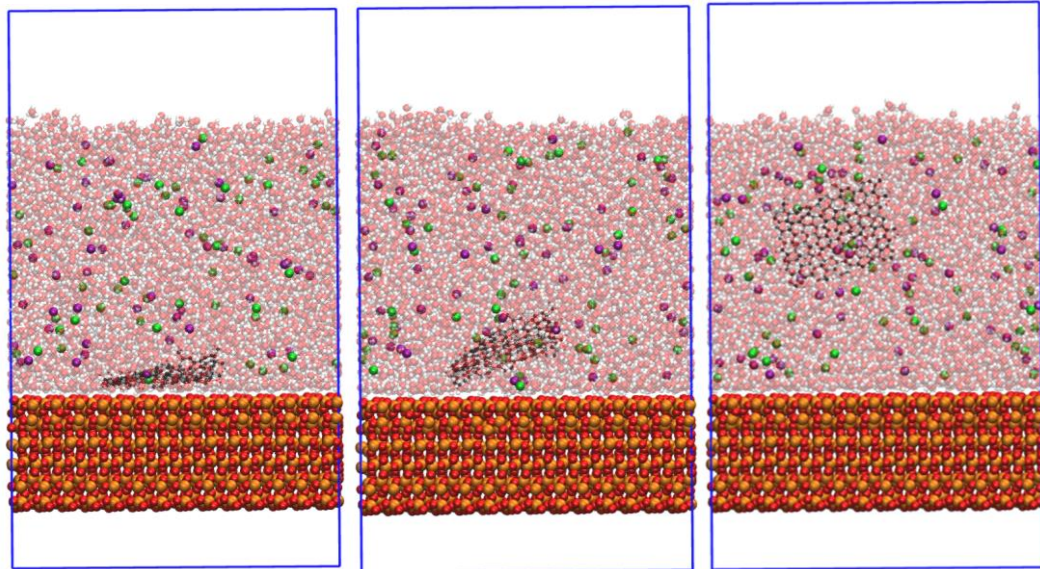
En las Figuras 12 y 13 se presenta el desprendimiento del grafeno y el OG, respectivamente, de la superficie, que como se observa pasa de interactuar con la superficie a la salmuera. En estas figuras, se muestran distintos femtosegundos (fs), donde en el caso de la Figura 12, los paneles de izquierda a derecha son correspondientes a 100000 fs, 110000 fs y 115000 fs, mientras que en la Figura 13 son 60000 fs, 75000 fs y 115000 fs, respectivamente.

Se observa que el grafeno tarda más femtosegundos en desprenderse de la superficie en comparación con el óxido de grafeno. Esta diferencia puede atribuirse al carácter hidrofóbico del grafeno, que lo lleva a evitar la interacción con la salmuera y, en su lugar, preferir interactuar con la superficie, que también posee propiedades hidrofóbicas. Por el contrario, el óxido de grafeno se desprende más rápidamente de la interfaz debido a su naturaleza un poco menos hidrofóbica que el grafeno, lo que permite interaccionar fácilmente con la salmuera.

Al analizar con detalle, se observa que el grafeno logra una distancia considerable respecto a la superficie después de 110000 femtosegundos, en contraste con el óxido de grafeno, que lo hace después de 75000 femtosegundos. De este modo, se logra comprobar que hay una mayor interacción entre la superficie y el grafeno, en comparación con el OG.



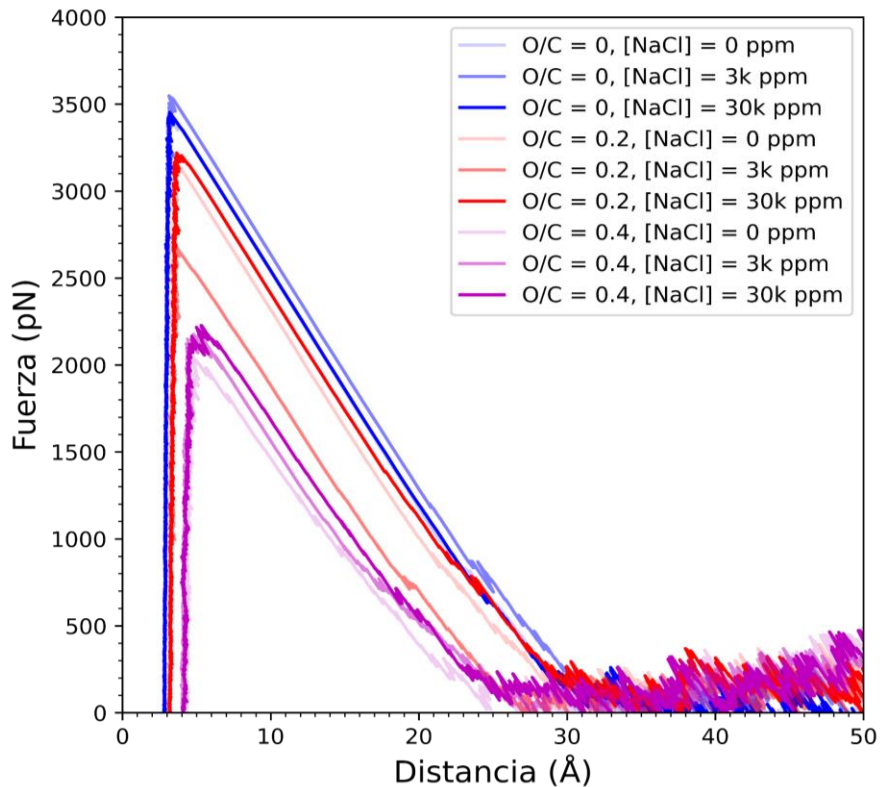
*Figura 12.* Sistema en la etapa de producción en los femtosegundos 100000, 110000 y 115000 con la hoja de grafeno.



*Figura 13.* Sistema en la etapa de producción en los femtosegundos 60000, 75000 y 115000 con la hoja de OG.

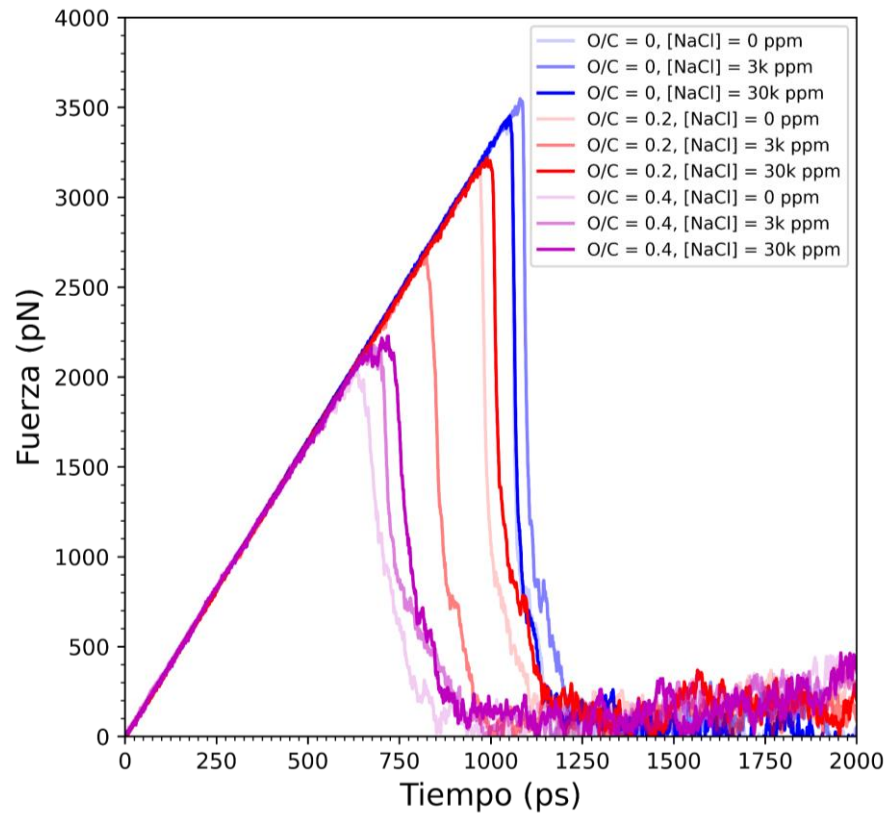
En la Figura 14, se realiza un análisis basado en la relación fuerza-distancia, empleando un modelo análogo al de un resorte, con el propósito de examinar el desprendimiento tanto del grafeno como del OG de la superficie en los nueve sistemas estudiados. Se observa que ambos materiales se desprenden de la superficie cuando la fuerza alcanza un intervalo entre 2000 y 3500 pN. Los valores de fuerza exhiben una secuencia ascendente según la oxidación presente en las hojuelas, siendo el orden  $O/C = 0.4 < O/C = 0.2 < O/C = 0.0$ , indicando que las hojuelas con menor grado de oxidación requieren más fuerza para desprenderse, posiblemente debido a una interacción menos favorable con la salmuera, y más favorable con la superficie.

Una vez alcanzan su pico de fuerza, esta comienza a disminuir a medida que aumenta la distancia, reflejando una pendiente negativa en cada relación O/C. Aproximadamente a una distancia de 30 Å, los valores de fuerza muestran fluctuaciones debido a la interacción con la salmuera, particularmente notable en las relaciones O/C de 0.2 y 0.4.



*Figura 14.* Fuerza del resorte en función de la distancia del sistema en la etapa de producción.

De esta manera, los perfiles de fuerza del método Steered ofrecen una visión detallada del proceso de desprendimiento de las hojuelas. Se observa que los valores rondan aproximadamente los 3500, 3000 y 2000 pN para las relaciones O/C de 0.0, 0.2 y 0.4, respectivamente. Sin embargo, la salinidad no parece ejercer cambios significativos ni mostrar una tendencia clara entre los sistemas simulados, a excepción de aquellos que se correlacionan con la relación O/C. En algunos casos, la concentración de salmuera puede aumentar o disminuir la fuerza necesaria para el desprendimiento, lo cual se analiza individualmente para cada relación.



*Figura 15.* Fuerza del resorte en función del tiempo del sistema en la etapa de producción.

En la Figura 15 se presenta la evolución temporal de la fuerza del resorte en relación con el tiempo de simulación. Se destaca un intervalo que oscila entre los 600 y 1100 picosegundos, donde ocurre el desprendimiento tanto del grafeno como del OG en los nueve sistemas simulados. Esta secuencia sigue el mismo patrón ascendente que se observa en la Figura 14, lo que confirma la directa correlación entre la distancia y el tiempo del resorte, es decir, a medida que transcurre el tiempo de simulación, la distancia aumenta mientras que la fuerza necesaria para desprender el grafeno y el OG de la superficie disminuye.

Además, en la Figura 15 se aprecia una pendiente positiva en los valores de fuerza anteriores a su pico en cada sistema simulado, lo que evidencia una relación entre el tiempo y la

fuerza ejercida. Conforme avanza el tiempo, la fuerza aumenta gradualmente hasta alcanzar el punto máximo necesario para el desprendimiento de la hojuela de la interfaz de la superficie. Posteriormente, la fuerza experimenta una disminución rápida, tardando aproximadamente 200 picosegundos en llegar a valores cercanos a cero, lo que indica una interacción espontánea con el entorno circundante.

### 4.3 Interacción de las hojuelas con los iones de $\text{Na}^+$ y $\text{Cl}^-$

En las Figuras 16 y 17 se observan las interacciones entre el catión  $\text{Na}^+$  y el OG con una relación  $\text{O/C} = 0.4$ , acompañadas de sus respectivos picos en la función de distribución radial. En particular, la Figura 16 revela la interacción específica entre el catión  $\text{Na}^+$  y los átomos de oxígeno del OG. Esta interacción podría atribuirse a la afinidad del  $\text{Na}^+$  por los grupos oxigenados presentes en la superficie del OG, que posiblemente induce una adsorción preferencial en dichos sitios.

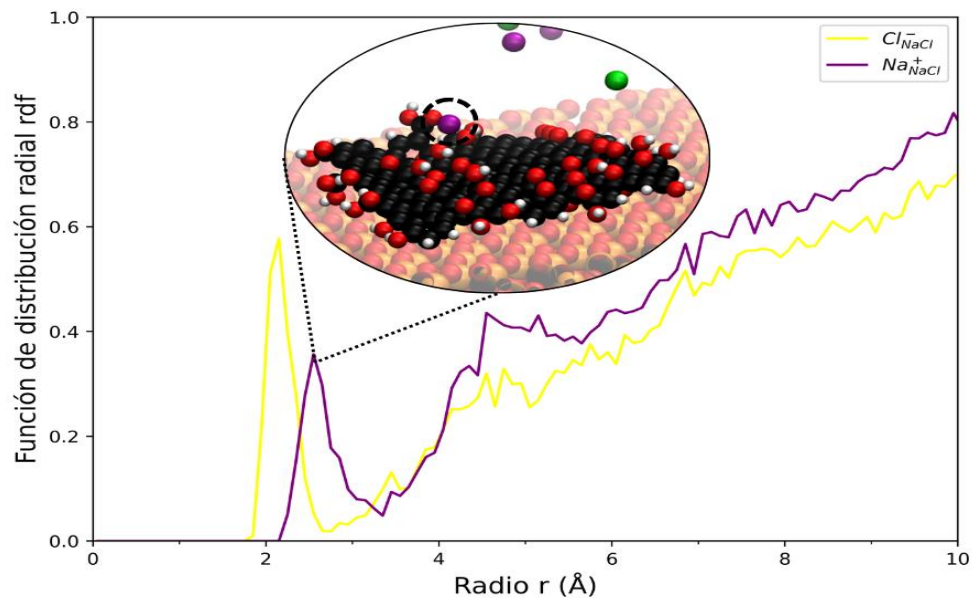


Figura 16. Sistema de Óxido de grafeno con relación  $\text{O/C} = 0.4$  y  $\text{Na}^+$ .

En relación con la Figura 17, se evidencia la interacción de los aniones  $\text{Cl}^-$  con los átomos de hidrógeno, tal como revela la función de distribución radial. Se observa una mayor

densidad de aniones interaccionando en las proximidades del OG en comparación con los cationes de  $\text{Na}^+$ . Además, se destaca que el  $\text{Cl}^-$  presenta una interacción específica con los átomos de hidrógenos de los grupos funcionales en los bordes del OG.

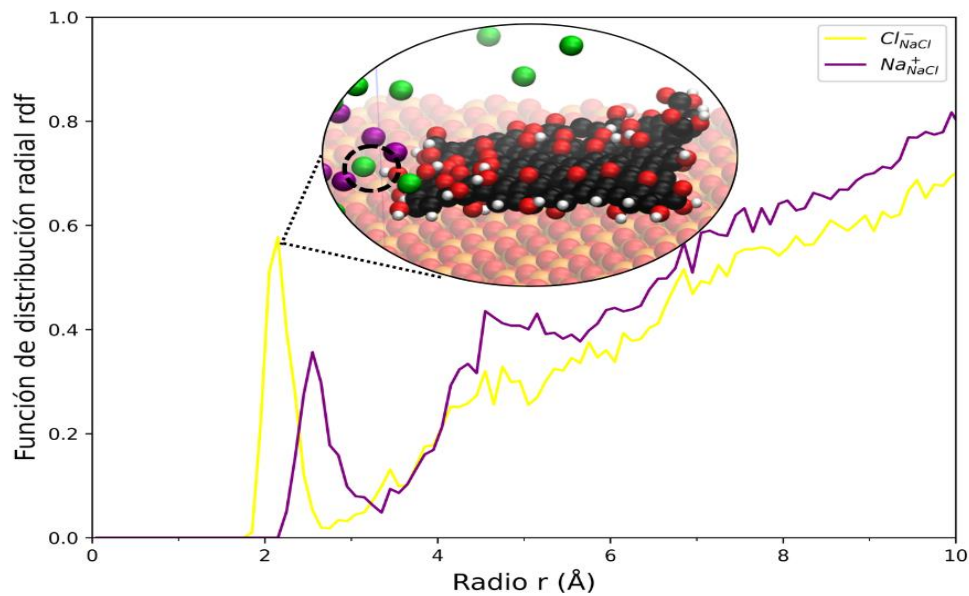


Figura 17. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.4 y  $\text{Cl}^-$ .

En la Figura 18, similar a lo observado en la Figura 16, los iones muestran una preferencia por interactuar con los grupos funcionales localizados en los bordes de la estructura del OG. Con respecto a la interacción específica del  $\text{Cl}^-$  con los átomos de H en los bordes del OG, se atribuye a las interacciones electrostáticas. Este fenómeno ocurre cuando el átomo de  $\text{Cl}^-$ , electronegativo, se siente atraído por el átomo de hidrógeno, lo que resulta en una interacción favorable entre ambos átomos.

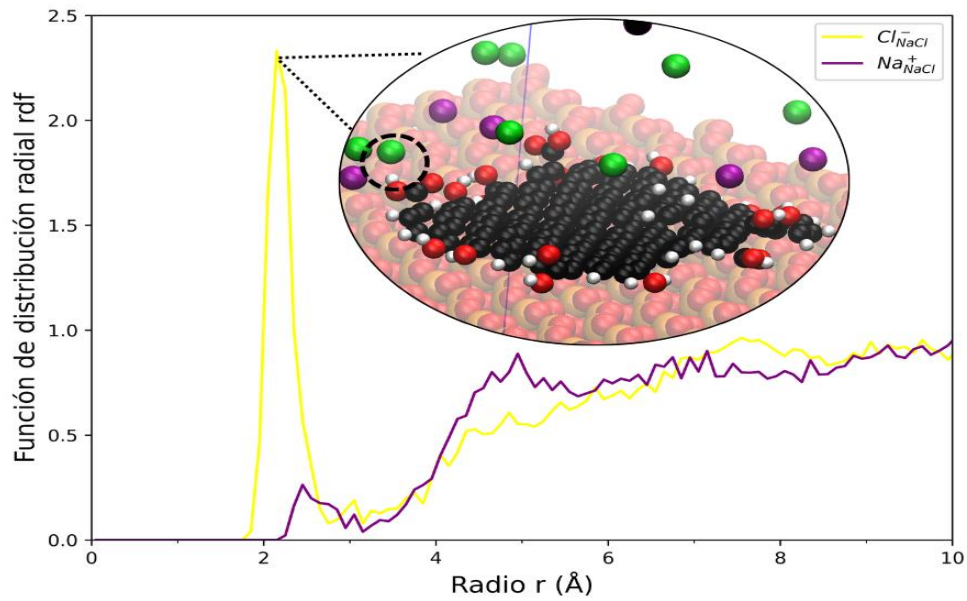


Figura 18. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.2 y Cl<sup>-</sup>.

En la Figura 19, se evidencia una disparidad en la densidad de interacción del catión Na<sup>+</sup> y el anión Cl<sup>-</sup>, especialmente en los entornos adyacentes a los bordes del OG. En estas áreas, la densidad de interacción del catión Na<sup>+</sup> exhibe una marcada disminución en comparación con la del anión Cl<sup>-</sup>. Sin embargo, se destaca que la densidad de interacción del catión Na<sup>+</sup> se asemeja a la observada en la Figura 16.

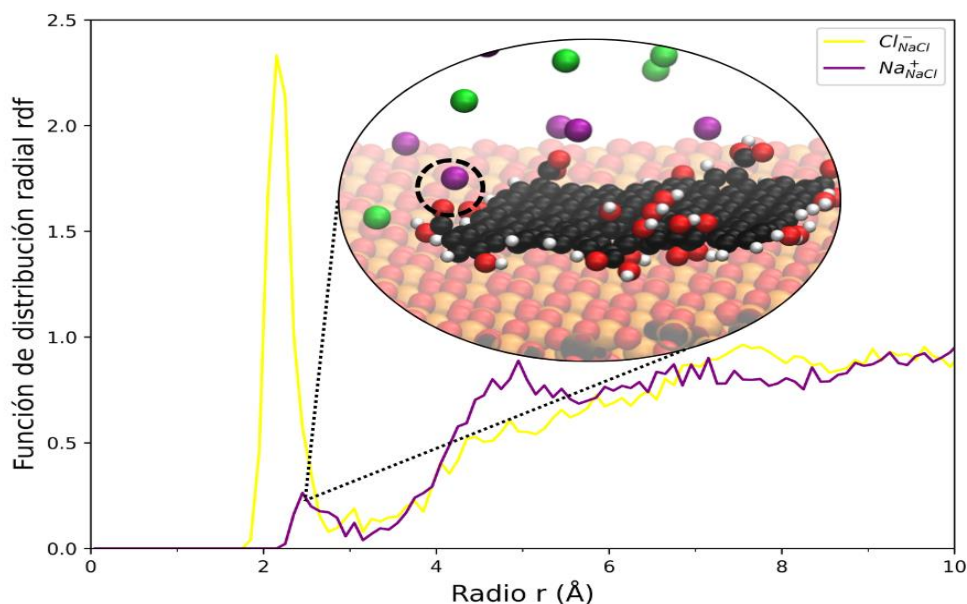


Figura 19. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.2 y Na<sup>+</sup>.

En las Figuras 20 y 21, se observó una ausencia de interacciones directas o enlaces con los iones, destacándose únicamente una tendencia en la que los cationes Na<sup>+</sup> tienden a interactuar con la parte aromática del grafeno, mientras que los aniones Cl<sup>-</sup> se acercan a los bordes del grafeno para interactuar con los átomos de hidrógeno. Puesto que el efecto de la solución NaCl puede formar grupos hidroxilo en sus bordes y así interactuar con los iones. Sin embargo, debido a la naturaleza hidrofóbica del grafeno, resulta en una interacción poco favorable. En un entorno acuoso, los grupos funcionales del grafeno tienden a exhibir una afinidad limitada por los iones, lo que explica la ausencia de interacciones significativas en las Figuras 20 y 21.

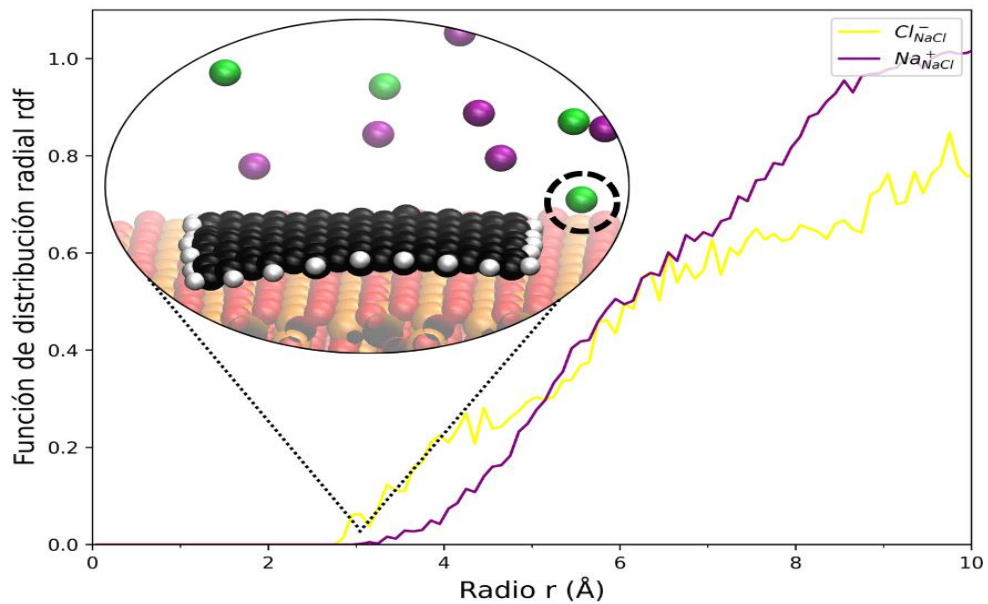


Figura 20. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.0 y Cl<sup>-</sup>.

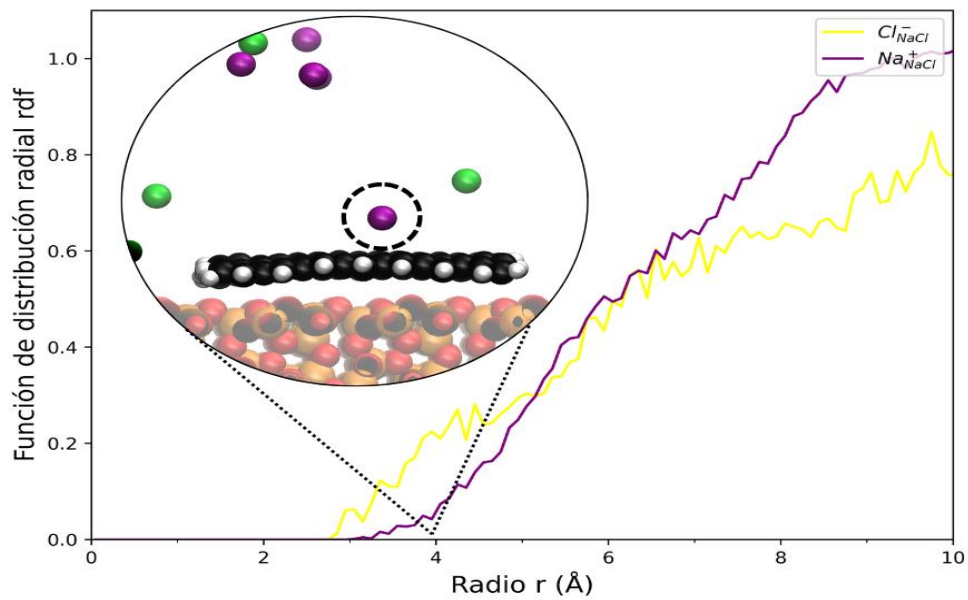


Figura 21. Sistema de Óxido de grafeno con relación O/C = 0.0 y Na<sup>+</sup>.

En lo que respecta a la interacción entre la superficie y los iones, se observó una preferencia marcada por parte del catión  $\text{Na}^+$ , como se ilustra en la Figura 22. En esta representación, se aprecia que dos cationes se depositan selectivamente sobre la superficie, caracterizada por una mayor densidad de grupos oxigenados. Esta preferencia podría atribuirse a la carga negativa que adquiere la superficie en medio acuoso, lo cual sugiere una mayor afinidad por los cationes en comparación con los aniones. Aunque la superficie es inherentemente hidrofóbica y no muestra una interacción fuerte con ninguno de los iones, la distribución radial exige una mayor presencia de cationes, particularmente el sodio, en áreas específicas de la superficie cargadas negativamente.

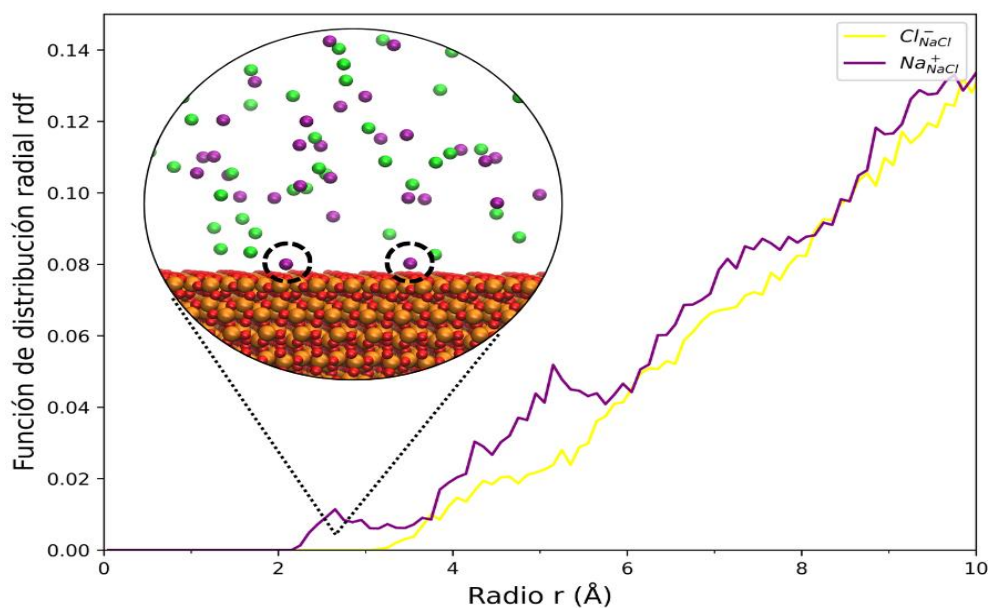


Figura 22. Sistema de la superficie de arenisca-salmuera.

## 5. Conclusiones

La evaluación de las interacciones entre estos elementos se realizó utilizando la constante de fuerza del resorte con el método de velocidad constante. Se observó que el grado de oxidación del grafeno ejerce un efecto notable sobre estas interacciones. Específicamente, se encontró que la fuerza aplicada para separar el grafeno de la superficie fue significativamente mayor para las

muestras con mayor grado de oxidación, ya que, la relación O/C = 0.0 necesitó, aproximadamente 3500 pN, seguida de la relación O/C = 0.2 con 3000 pN y por último, la relación O/C = 0.4 con 2000 pN. Este hallazgo sugiere que el grado de oxidación del grafeno afecta la adherencia entre la superficie y la hojuela.

Por otro lado, se observó que la salinidad no tuvo un efecto relevante en las interacciones hojuela-superficie. En todas las condiciones de salinidad ensayadas, la fuerza aplicada para separar la hojuela de la superficie se mantuvo agrupada correspondiente a su grado de oxidación, pero no muestra una tendencia considerable donde entre mayor sea la concentración, disminuye o aumenta la fuerza necesaria para separar la hojuela de la superficie. Indicando así que la salinidad no altera la naturaleza de la interacción entre el grafeno y la superficie en este estudio.

Estos resultados tienen importantes implicaciones en la comprensión de las interacciones en sistemas de superficie, OG y solvente. Además, confirman la utilidad del enfoque de dinámica molecular para estudiar las interacciones de los materiales. También puede contribuir a investigaciones futuras en el campo de los materiales nanoestructurados y las interacciones superficiales.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda ampliar el alcance de las simulaciones para abordar diversas variables y escenarios. Además de evaluar el efecto de sales como el  $\text{CaCl}_2$ . También, sería interesante considerar la inclusión de otros tipos de sales con diferentes propiedades químicas y concentraciones para examinar cómo afectan las interacciones en la interfaz. Esta ampliación permitiría no solo entender mejor el comportamiento con la salinidad, sino también identificar posibles patrones o tendencias que pueden surgir. Además, sería beneficioso explorar la influencia

de diferentes solventes con naturalezas químicas diversas, como solventes orgánicos o disolventes iónicos, para comprender cómo varían las interacciones en función del solvente. La elección de solventes alternativos al agua, como el tolueno, podría revelar nuevas perspectivas sobre la estabilidad y la adherencia del OG en diferentes entornos.

Otras variables que aportarían a la investigación sería analizar la influencia de factores externos, como la temperatura y la presión, en las interacciones interfaciales. Investigar cómo estas variables afectan la estabilidad y la dinámica de las interacciones entre la superficie, el OG y el solvente podría proporcionar una comprensión más completa de los procesos a nivel molecular. Por otro lado, se podría explorar variantes del OG, como el grafeno aminado u otras modificaciones funcionales, para determinar cómo estas alteraciones afectan las propiedades interfaciales y la respuesta del sistema a diferentes condiciones ambientales.

En resumen, ampliar el espectro de variables estudiadas, como diferentes sales, solventes, condiciones de temperatura y presión, así como variantes del OG, permitirá obtener una comprensión más completa y detallada de las interacciones en sistemas de superficie, OG y solvente.

### References

- Al-Hajri, S., Bahamon, D., Rahman, M. M., Haroun, M., & Vega, L. F. (2022, Junio). Adhesion and Cohesion of Silica Surfaces with Quartz Cement: A Molecular Simulations Study. *ACS omega*. ACS. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01129>
- Boletín técnico*. (2023, December 1). Boletín técnico. <https://www.dane.gov.co/files/operaciones/IMP/bol-IMP-dic2023.pdf>
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., & Zuckerman, D. M. (2019, Noviembre). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations. <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5957>
- Chang, X., Xue, Q., Li, X., Zhang, J., Zhu, L., He, D., Zheng, H., Lu, S., & Liu, Z. (2018, Marzo 15). Inherent wettability of different rock surfaces at nanoscale: a theoretical study. *Applied Surface Science*, 434, 73-81. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.173>
- Datos y estadísticas*. (2023). Agencia Nacional de Hidrocarburos. <https://www.anh.gov.co/es/operaciones-y-regal%C3%ADas/datos-y-estadisticas/>
- Emami, F. S., Puddu, V., Berry, R. J., Varshney, V., Patwardhan, S., Perry, C. C., & Heinz, H. (2014, Marzo). Force Field and a Surface Model Database for Silica to Simulate Interfacial Properties in Atomic Resolution. *Chemistry of Materials*. ACS. <https://doi.org/10.1021/cm500365c>
- Gómez Delgado, J. L., Rodríguez Molina, J. J., Pérez Angulo, J. C., Santos Santos, N., & Mejía Ospino, E. (2023, Diciembre 15). Evaluation of the wettability alteration on sandstone rock by graphene oxide adsorption. *Emergent Materials*.
- González, M.A. (2011, Junio). Force fields and molecular dynamics simulations. *JDN*, 12. <https://doi.org/10.1051/sfn/201112009>

- Gullingsrud, J. R., Braun, R., & Schulten, K. (1999, Enero). Reconstructing Potentials of Mean Force through Time Series Analysis of Steered Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computational Physics*.
- Hahn, M. W., & O'Melia, C. R. (2004, Noviembre). Deposition and Reentrainment of Brownian Particles in Porous Media under Unfavorable Chemical Conditions: Some Concepts and Applications. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/es030416n>
- Hollingsworth, S. A., & Dror, R. O. (2018, Septiembre). Molecular Dynamics Simulation for All. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2018.08.011>
- Hummers Jr., W. S., & Offeman, R. E. (1958, Marzo). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. ACS. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996, Febrero). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics, 14*. ScienceDirect. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- Izrailev, S., Stepaniants, S., Isralewitz, B., Kosztin, D., Lu, H., Molnar, F., Wriggers, W., & Schulten, K. (1999). Steered Molecular Dynamics. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*.
- Jarzynski, C. (1997, Noviembre). Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.5018>
- Jinsheng, S., yuanwei, s., Jia, L., Li, L., Gang, Y., Kaihe, L., Taifeng, Z., Xianfa, Z., Zonglun, W., Zhe, X., Zhiwen, D., & Jingping, L. (2023, Diciembre 11). Progress in the application of graphene material in oilfield chemistry: A review. *Petroleum*. Scopus. [10.1016/j.petlm.2023.12.002](https://doi.org/10.1016/j.petlm.2023.12.002)
- Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z., & Sedmidubský, D. (2022, Enero 25). Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *PubMed*. <https://doi.org/10.3390/ma15030920>
- Joshi, D. J., Koduru, J., Malek, N. I., Hussain, C., & Kailasa, S. K. (2021, Noviembre). Surface modifications and analytical applications of graphene oxide: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 144*. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116448>

- Kang, J.-K., Park, J.-A., Yi, I.-G., & Kim, S.-B. (2017, Diciembre). Experimental and modeling analyses for interactions between graphene oxide and quartz sand. *Journal of Environmental Science and Health*, 52. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1260896>
- Khosravi, V., Mahmood, S. M., Zivar, D., & Sharifigaliuk, H. (2020, Septiembre 1). Investigating the Applicability of Molecular Dynamics Simulation for Estimating the Wettability of Sandstone Hydrocarbon Formations. *ACS Omega*, 5(36). ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02133>
- Liang, Y., Bradford, S. A., Šimůnek, J., & Klumpp, E. (2019, Marzo). Mechanisms of graphene oxide aggregation, retention, and release in quartz sand. *Science of The Total Environment*, 656. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.258>
- Lin, J., Yao, X., Basquiroto de Souza, F., Crentsil, K., & Duan, W. (2021, Octubre). Mechanisms of dispersion of nanoparticle-decorated graphene oxide nanosheets in aqueous media: Experimental and molecular dynamics simulation study. *Carbon*, 184. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.089>
- Liu, Z., Nørgaard, K., Overgaard, M. H., Ceccato, M., Mackenzie, D. M. A., Stenger, N., Stipp, S. L.S., & Hassenkam, T. (2018, Febrero). Direct observation of oxygen configuration on individual graphene oxide sheets. *Carbon*, 127, 141-148. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.100>
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009, Octubre). PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Computational chemistry*, 30(13). <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
- Molaei, F., & Siavoshi, H. (2020, Octubre). Molecular dynamics studies of thermal conductivity and mechanical properties of single crystalline  $\alpha$ -quartz. *Solid State Communications*, 320. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114020>
- Mukuna, M. P. (2013). Characterisation of Sandstones: Mineralogy and Physical Properties. *ScientificResearch*.
- Nováček, M., Jankovský, O., Luxa, J., Sedmidubský, D., Pumera, M., Fila, V., Lhotka, M., Klímová, K., Matějková, S., & Sofer, Z. (2017). Tuning of graphene oxide composition

- by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals. *Journal of Materials Chemistry A*. DOI <https://doi.org/10.1039/C6TA03631G>
- Park, J., Lee, W., Nam, J., Han, J. T., Choi, C. J., & Hwang, J. Y. (2022, Abril). A study of the correlation between the oxidation degree and thickness of graphene oxides. *Carbon*, 189. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.101>
- Petrenko, R., & Meller, J. (2010). Molecular Dynamics. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003048.pub2>
- Plimpton, S. (1995, Marzo). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- Radnia, H., Nazar, A. S., & Rashidi, A. (2017, Noviembre). Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.033>
- Sandstones and Sandstone Reservoirs. (2015). In *Petroleum Geoscience* (pp. 119-149). Knut Bjørlykke.
- Savazzi, F., Risplendi, F., Mallia, G., Harrison, N. M., & Cicero, G. (2018, Abril). Unravelling Some of the Structure-Property Relationships in Graphene Oxide at Low Degree of Oxidation. *PubMed*. ACS. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00421>
- Sikiru, S., Rostami, A., Soleimani, H., Yahya, N., Afeez, Y., Aliu, O., Yusuf, J. Y., & Oladosu, T. L. (2021, Enero). Graphene: Outlook in the enhance oil recovery (EOR). *Journal of Molecular Liquids*, 321(1). ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114519>
- Sinclair, R. (2019). *velocirobbie/make-graphitics*. GitHub. Retrieved March 11, 2024, from <https://github.com/velocirobbie/make-graphitics>
- Sinclair, R. C., & Coveney, P. V. (2019, Junio). Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>
- Sircar, A., Rayavarapu, K., Bist, N., Yadav, K., & Singh, S. (2022, Marzo). Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. *Petroleum Research*, 7(1), 77-90. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.08.004>

*Statistical Review of World Energy 2022*. (2022). BP.

<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>

Suhaimin, N. S., Hanifah, M. F. R., Azhar, M., Jaafar, J., Aziz, M., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M. A., Aziz, F., Yusof, N., & Mohamud, R. (2022, Febrero). The evolution of oxygen-functional groups of graphene oxide as a function of oxidation degree. *Materials Chemistry and Physics*, 278. ScienceDirect.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125629>

Sun, L. (2019, Octubre). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251-2260. ScienceDirect.

<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

Syngouna, V. I., Giannadakis, G. I., & Chrysikopoulos, C. (2020, Marzo). Interaction of graphene oxide nanoparticles with quartz sand and montmorillonite colloids.

*Environmental Technology*, 41(9). <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1521876>

Urade, A. R., Lahiri, I., & Suresh, K. S. (2023, Octubre). Graphene Properties, Synthesis and

Applications: A Review. *JOM*, 75, 614-630. Springer Link. 10.1007/s11837-022-05505-8

Wang, H., & Hu, Y. H. (2011, Abril). Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. ACS.

<https://doi.org/10.1021/ie102572q>

Wang, K., You, Q., Long, Q.-M., Zhou, B., & Wang, P. (2023,, February). Experimental study of the mechanism of nanofluid in enhancing the oil recovery in low permeability reservoirs using microfluidics. *Petroleum Science*, 20(1), Pages 382-395. ScienceDirect.

<https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.09.026>

Yahya, N., Ali, A. M., Wahaab, F. A., & Sikiru, S. (2020, Junio). Spectroscopic analysis of the adsorption of carbon based nanoparticles on reservoir sandstones. *Journal of Materials Research and Technology*, 9. ScienceDirect.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.058>

Yusuff, A. O., Yahya, N., Zakariya, M., & Sikiru, S. (2021, Marzo). Investigations of graphene impact on oil mobility and physicochemical interaction with sandstone surface. *Journal*

*of Petroleum Science and Engineering, 198. ScienceDirect.*

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108250>

Zhou, K., & Liu, B. (2022). *Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications.*

Elsevier Science. <https://www.elsevier.com/books-and-journals>