

Cálculo del ángulo de contacto en sistemas agua - illita y aceite - illita en los planos (010) y (001)
mediante dinámica molecular

Jorge Anderson Arboleda Lamus

Trabajo de Grado para obtener los títulos de Ingeniero de Petróleos y Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Co-director

Leonardo Muñoz Rugeles

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas y Facultad de Ciencias

Escuela de Ingeniería de Petróleos y Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Estos dos títulos universitarios son dedicados a mi madre Gladys Amanda Lamus Arenas y mi padre Jorge Antonio Arboleda Echavarria. Sin dudarlo, estos logros son más suyos que míos. Gracias por su ejemplo, entrega, paciencia y apoyo.

Agradecimientos

A todos mis familiares, en especial a mi abuela Isaura Arenas y Rosalba Echavarria. Mujeres bravas y aguerridas que fueron pilares fundamentales de mi juventud.

A las y los camaradas del Congreso de los Pueblos, los cuales me enseñaron que a la universidad no solo se viene a estudiar sino también a luchar por la construcción de una sociedad diferente, una sociedad para la vida digna.

Al profesor Enrique Mejía Ospino y Leonardo Muñoz Rugueles, respectivamente director y codirector del proyecto de investigación, quienes con paciencia me motivaron al estudio de la química teórica. Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) y a la Universidad Industrial de Santander.

Tabla de Contenido

Introducción	18
1. Objetivos	20
2. La Dinámica Molecular en la Ingeniería de Petróleos	21
2.1. La mojabilidad (o humectabilidad) en la Ingeniería de Petróleos	21
2.2. La Dinámica Molecular	28
2.3. La illita	31
2.3.1. Los Filosilicatos	32
2.3.2. Selección de la illita	39
2.4. Selección de los hidrocarburos	42
3. Topologías y modelos	45
3.1. Modelo de la Illita	46
3.2. Modelo del agua	49
3.3. Modelos de aceite (hidrocarburos)	50
3.3.1. Construcción de la superficie basal	53
3.3.2. Construcción de la superficie del borde perpendicular al eje y	55
3.4. Configuraciones iniciales	60

3.4.1. Configuraciones iniciales sobre la superficie basal	62
3.4.2. Configuraciones iniciales sobre la superficie del borde perpendicular al eje y, plano 010	64
4. Humectabilidad: ángulos de contacto	67
4.1. Cálculo de los ángulos de contacto	67
4.2. Análisis de resultados	74
4.2.1. Superficie basal $00\bar{1}$	75
4.2.2. Superficie basal 001	78
4.2.3. Superficie del borde 010	81
5. Conclusiones	84
6. Recomendaciones	86
Referencias Bibliográficas	86
Apéndices	92

Lista de Figuras

- Figura 1. Fuerzas a las que se encuentran sometidas las moléculas en el seno de la fase y la interfase. 22
- Figura 2. Ángulo de contacto entre superficie sólida y fluido. Adaptado de Šolc et al. (2011). 23
- Figura 3. Representación esquemática de dos yacimientos mojados al agua con diferentes ángulos de contacto. Adaptado de Abdallah et al. (2007). 26
- Figura 4. Gráficas de profundidad vs saturación de agua y presión capilar vs saturación de agua. Adaptado de Abdallah et al. (2007) 27
- Figura 5. Construcción de los huecos octaédricos y tetraédricos de los filosilicatos. En este caso dioctaédrico. Vista desde el plano cristalográfico 001. Adaptado de (Besoain, 1985). 33
- Figura 6. Huecos octaédricos y tetraédricos producto de la superposición de planos. Adaptado de (Besoain, 1985). 35
- Figura 7. Tipos de hojas octaédricas. a) dioctaédricas. b) trioctaédricas. Vista desde el plano cristalográfico 001. 36
- Figura 8. Tipos de planos atómicos en capas de arcillas. a) capa 1:1 de la caolinita. b) capa 2:1 de la illita. Vista desde el plano cristalográfico 100. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminio. 37

- Figura 9. Minerales de arcillas. a) Unión entre diferentes capas 1:1 a través de puentes de hidrógeno, caolinita. b) Unión entre las capas 2:1 a través de K^{1+} , illita. Vista desde el plano cristalográfico 100. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios. 38
- Figura 10. Politipos de las arcillas con capas 2:1. Vista desde el plano cristalográfico 001. De gris, azul claro y azul oscuro átomos de potasio de entrecapas. Adaptado de (Besoain, 1985). 40
- Figura 11. Illita representativa seleccionada para la presente investigación: politipo 1M con dos sustituciones isomórficas. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; verde, magnesio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios. 43
- Figura 12. Estructuras moleculares del decano (izquierda) y el tolueno (derecha). De gris oscuro átomos de carbono, de blanco átomos de hidrógeno. 44
- Figura 13. Superficies de la illita y los distintos planos cristalográficos que las contienen. Adaptado de (Besoain, 1985). 49
- Figura 14. Modificación de la celda unidad. El desplazamiento coherente de algunos átomos permite pasar de una celda monoclinica a una ortorrómbica, perdiendo la capacidad de replicación del cristal en el eje c, pero permitiendo replicando el cristal paralelo a los ejes a y b. 55

- Figura 15. Celdas unidad: monoclinica (izquierda), ortorrómbica (centro y derecha). Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; verde, magnesio; gris metálico, silicio; y caqui, aluminios. 56
- Figura 16. Celda unidad monoclinica del borde perpendicular al eje y . Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios. 59
- Figura 17. Geometrías de gotas usadas para el cálculo del ángulo de contacto en DM. extraídos de Šolc et al. (2011) y Tenney and Cygan (2014). 61
- Figura 18. a) Vista frontal; b) vista oblicua de la gota cilíndrica de agua; las dos sobre la superficie basal en el plano 001. 61
- Figura 19. Gotas cilíndricas de agua (a)), tolueno (b)) y decano (c)) sobre superficie basal en los planos 001 (izquierda) y $00\bar{1}$ (derecha). 65
- Figura 20. Gotas cilíndricas de agua (a)), tolueno (b)) y decano (c)) sobre sobre la superficie del borde en el 010. 67
- Figura 21. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano $00\bar{1}$. 69
- Figura 22. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano 001. 71
- Figura 23. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie del borde en el plano 010. 72

- Figura 24. En a y b moléculas de agua y tolueno interactuando con la superficie del borde en el plano $00\bar{1}$, respectivamente. En c, vista superior de las interacciones illita-tolueno e illita-decano en el plano $00\bar{1}$. El color rojo representa la cadena estructural principal de las moléculas. 77
- Figura 25. En a y b moléculas de agua y tolueno interactuando con la superficie del borde en el plano 001, respectivamente. En c, vista superior de las interacciones illita-tolueno e illita-decano en el plano 001. El color rojo representa la cadena estructural principal de las moléculas. 80
- Figura 26. En a, b y c: moléculas de agua, tolueno y de decano interactuando con la superficie del borde en el plano 010, respectivamente. De rojo se representa la cadena estructural principal de las moléculas. De color melocotón se muestra los surcos formados por las moléculas. 84
- Figura 27. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblícua del sistema illita-agua. En b, c y d, vista frontal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano $00\bar{1}$. 101
- Figura 28. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblícua del sistema illita-agua. En b, c y d, vista frontal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano 001. 102

Figura 29. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblícua del sistema illita-agua.

En b, c y d, vista ortogonal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie del borde en el 010.

103

Figura 30. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 00 $\bar{1}$.

104

Figura 31. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 001.

105

Figura 32. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie de borde en el 010.

106

Figura 33. *Altura de la gota* vs R_e . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 00 $\bar{1}$.

107

Figura 34. *Altura de la gota* vs R_e . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 001.

108

Figura 35. *Altura de la gota vs R_e* . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie de borde en el 010.

109

Lista de Tablas

Tabla 1.	Cálculo de carga de la celda unidad ortorrómbica de la superficie basal.	57
Tabla 2.	Cálculo de carga de la celda unidad ortorrómbica del borde perpendicular al eje y .	58
Tabla 3.	Átomos totales en las diferentes configuraciones.	68
Tabla 4.	Humectabilidad de la illita a los fluidos.	74
Tabla 5.	Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza <i>CLAYFF</i> para la illita modelo.	92
Tabla 6.	Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza <i>CLAYFF</i> para la illita modelo.	93
Tabla 7.	Parámetros del potencial armónico angular del campo de fuerza <i>CLAYFF</i> para la illita modelo.	93
Tabla 8.	Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza <i>SPC/E</i> para el modelo de agua.	94
Tabla 9.	Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza <i>SPC/E</i> para el modelo de agua.	94
Tabla 10.	Parámetros del potencial armónico angular del campo de fuerza <i>SPC/E</i> para el modelo de agua.	94

Tabla 11.	Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza <i>CGenff</i> para los modelos de tolueno y decano.	95
Tabla 12.	Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza <i>CGenff</i> para los modelos de tolueno y decano.	96
Tabla 13.	Parámetros del potencial armónico angular y de Urey-Bradley del campo de fuerza <i>CGenff</i> para el modelo de decano.	97
Tabla 14.	Parámetros del potencial armónico angular y de Urey-Bradley del campo de fuerza <i>CGenff</i> para el modelo de tolueno.	98
Tabla 15.	Parámetros del potencial periódico del campo de fuerza <i>CGenff</i> para el modelo de decano.	99
Tabla 16.	Parámetros del potencial periódico del campo de fuerza <i>CGenff</i> para el modelo de tolueno.	100

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Tablas y figuras, importantes y complementarias del tercer capítulo	92
Apéndice B. Tablas y figuras, importantes y complementarias del cuarto capítulo	101

Glosario

Campo de fuerza: Método computacional para estimar fuerzas entre átomos dentro de moléculas y también fuera de ellas. Es una forma funcional y de parámetros utilizados para calcular la energía potencial.

Dinámica molecular: técnica de simulación computacional en la que a los átomos y moléculas se les permite interactuar por un periodo de tiempo; logrando una visualización detallada del movimiento de las partículas.

Illita: Mineral de los filosilicatos. Es un mineral no expandible bastante similar a la muscovita. Su fórmula química es $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$

Ángulo de contacto: Ángulo de contacto formado entre la superficie y un líquido que la moja en la línea de tensión. Permite expresar de manera cuantitativa la humectabilidad.

Resumen

Título: Cálculo del ángulo de contacto en sistemas agua-illita y aceite-illita en los planos (010) y (001) mediante dinámica molecular *

Autor: Jorge Anderson Arboleda Lamus **

Palabras Clave : Humectabilidad, mojabilidad, illita, ángulo de contacto, campos de fuerza, dinámica molecular, tensión superficial.

Descripción : La mojabilidad de los yacimientos de petróleo y gas tiene un papel determinante en la industria del petróleo ya que pueden llegar a establecer la viabilidad de extracción de un proyecto de petróleo o gas. Los bordes de la illita y la superficie basal presentan una química diferente; sin embargo, ambas superficies pueden ser modeladas por el campo de fuerza de *CLAYFF*. El decano y el tolueno son los principales hidrocarburos alifáticos y aromáticos del petróleo, respectivamente; pueden modelarse en dinámica molecular a partir del campo de fuerza *CGenff*. El agua se modela a partir del campo de fuerza *SPC/E*. En el cálculo del ángulo de contacto, se encontró que todas las superficies estudiadas de la illita son fuertemente mojadas por el tolueno y por el decano. Las superficies basales 001 y del borde 010 son mojadas por los tres fluidos con ángulos de contacto menores que 50° . Sin embargo, la superficie basal $00\bar{1}$ no es mojabla al agua.

* Trabajo de grado

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas y Facultad de Ciencias. Escuela de Ingeniería de Petróleos y Escuela de Química. Director, Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Co-director, Leonardo Muñoz Rugeles, Doctor en Ciencias Químicas

Abstract

Title: Calculation of the contact angle in water-illite and oil-illite systems on the planes (010) and (001) using molecular dynamics *

Author: Jorge Anderson Arboleda Lamus **

Keywords : Wettability, illite, contact angle, force fields, molecular dynamics, surface tension.

Description : The wettability of oil and gas fields have a determining role in the oil industry since they can establish the viability of extraction of an oil or gas project. The edges of the illite and the basic surface exhibit different chemistry; however, both surfaces can be modeled by the *CLAYFF* force field. n-Decane and toluene are the main aliphatic and aromatic hydrocarbons in petroleum, respectively; those can be modeled in molecular dynamics using the force field *CGenff*. The water is represent from the *SPC/E* force field. In the contact angle calculation of the contact angle, it was found that all the studied surfaces of the illite are strongly wetted by toluene and by decane. The basal 001 and edge 010 surfaces are wetted by the three fluids with contact angles less than 50° . However, the basal surface $00\bar{1}$ is not water-wet.

* Engineering and basic science thesis

** Industrial University of Santander. Faculty of Physicochemical Engineering and Faculty of Sciences. School of Petroleum Engineering and School of Chemistry. Director, Enrique Mejía Ospino, PhD. in Chemical Sciences. Co-director, Leonardo Muñoz Rugeles, PhD. in Chemical Sciences.

Introducción

Las rocas son materiales sólidos compuestos por cristales o granos de uno o más minerales que forman la corteza terrestre (Tarbuck and Lutgens, 2005). La manera más común de clasificarlas es según su mecanismo de formación u origen: ígneas, metamórficas y sedimentarias. En la industria del petróleo, las rocas sedimentarias juegan un papel muy importante, ya que estas son los yacimientos y las rocas generadoras de los hidrocarburos de petróleo y gas.

La mayoría de los métodos disponibles para la extracción de petróleo han sido desarrolladas para yacimientos convencionales. Lamentablemente, la explotación de estos yacimientos por más de 160 años ha reducido considerablemente sus reservas. Como consecuencia, la industria petrolera ha aumentado la investigación enfocada a encontrar nuevas formas de extraer los recursos de petróleo y gas en yacimientos no convencionales, como los que se encuentran en las rocas generadoras, principalmente en calizas y lutitas (Schulumberger, 2018a); en las lutitas, la illita es el mineral arcilloso que en mayor proporción se encuentra (Amorocho, 2012). Éstas investigaciones, incluyen la caracterización geoquímica, mineralógica y petrofísica de las rocas, así como su interacción con los fluidos. Una de las propiedades petrofísicas más importantes en la caracterización de las rocas, es la mojabilidad.

La mojabilidad está presente en los yacimientos de petróleo y es imprescindible para entender y predecir el comportamiento de los yacimientos. El "simple" fenómeno de la preferencia de los minerales que componen la roca a ser más mojados por el agua o por el petróleo en un yacimiento, determina el flujo de fluidos al interior del yacimiento, la productividad de los pozos,

los métodos de recobro mejorado aplicables y la posibilidad de la ejecución de un proyecto en términos económicos.

Teniendo en cuenta la importancia que representa para la industria del petróleo el estudio de los minerales de arcilla, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo, la predicción de la humectabilidad en la superficie basal y del borde de un modelo del mineral de la illita, mediante el cálculo de los ángulos de contacto entre el agua y el mineral, entre un aceite alifático y el mineral, y entre un aceite aromático y la illita por medio de dinámica molecular.

1. Objetivos

Objetivo general

Calcular el ángulo de contacto en sistemas agua - illita y aceite - illita en los planos (010) y (001) mediante dinámica molecular.

Objetivos específicos

Seleccionar entre las diferentes variedades y morfologías de las illitas la más representativa;

Proponer un modelo de aceite alifático y un modelo de aceite aromático representativos del petróleo;

Determinar el ángulo de contacto en los sistemas seleccionados de agua - illita y aceite - illita en los planos (010) y (001) mediante simulaciones de dinámica molecular.

2. La Dinámica Molecular en la Ingeniería de Petróleos

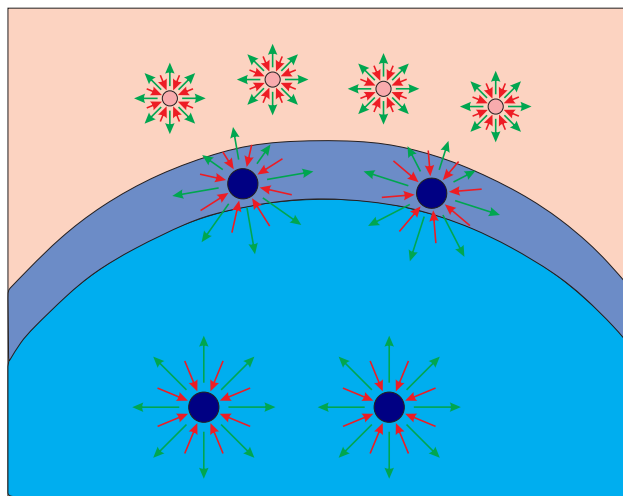
Los términos mojabilidad y humectabilidad se usan sin distinción alguna. Es más común encontrar el término mojabilidad en conversaciones o textos académicos de la industria del petróleo que el término humectabilidad. Sin embargo, este último es más común encontrarlo en las conversaciones o textos académicos de las ciencias básicas. En el presente trabajo de investigación será común encontrar el término mojabilidad y humectabilidad para referirse a lo mismo: la preferencia que tiene un sólido por el contacto con un fluido en vez de otro.

2.1. La mojabilidad (o humectabilidad) en la Ingeniería de Petróleos

Una fase, es una región del espacio en la que las propiedades físicas de un material son esencialmente uniformes. Las fases se describen dependiendo del estado de la materia en la que se encuentre, existen fases en estado líquido, sólido, gas, plasma o condensados de Bose-Einstein. El contacto entre dos fases genera una superficie límite que las separa, la cual se conoce como interfase (Bickmore et al., 2003). Una interfase no es un límite nítido infinitesimal, de hecho tiene cierto espesor en el que las propiedades de una fase cambian lentamente hasta llegar a las propiedades de la otra fase. El cambio de la densidad y la orientación de las moléculas suele ser las propiedades criterio para establecer el espesor de la interfase (Bickmore et al., 2003). Además de estar en la interfase, las moléculas de una fase se concentran en su interior, región conocida como seno o bulto de la fase.

Las moléculas de la interfase se encuentran sometidas a unas fuerzas diferentes a las del seno del fluido (fig. 1). En el seno del fluido, las fuerzas atractivas y repulsivas de las moléculas

Figura 1. Fuerzas a las que se encuentran sometidas las moléculas en el seno de la fase y la interfase.

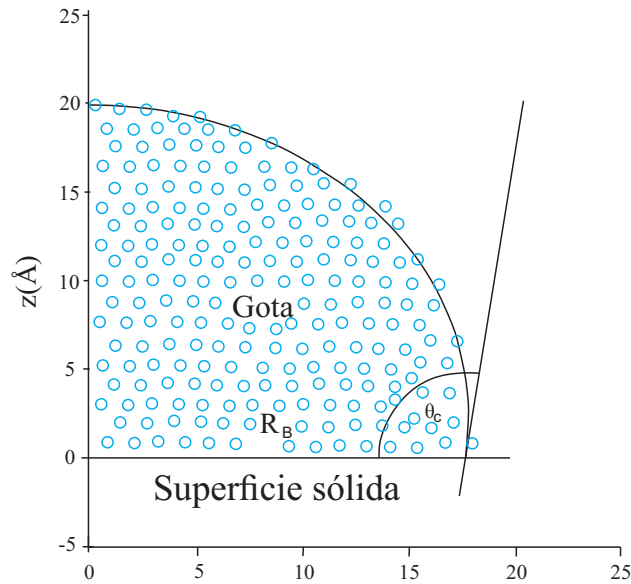


de la misma fase se cancelan entre sí; a estas fuerzas se les conoce como fuerzas de cohesión. Mientras que, en la interfase, las moléculas tienen una fuerza neta hacia el interior del fluido debido al desbalance producido entre las fuerzas de cohesión con las moléculas de su misma fase y las fuerzas de atracción y repulsión con las moléculas de la fase circundante; a éstas últimas se les conoce como fuerzas de adhesión. La diferencia entre las moléculas de la superficie y el seno de la fase, genera que la energía de la interfase sea más alta que en el seno, por lo que para minimizar la energía del sistema, la fase reduce al máximo su área superficial, disminuyendo el número de moléculas en la superficie. A esta diferencia energética por unidad de área causada por las fuerzas de cohesión y adhesión en la interfase, se le conoce como tensión superficial γ ; y, representa la cantidad de energía necesaria para aumentar la superficie por unidad de área de una fase, una propiedad intensiva que se opone al aumento del área superficial de la interfase (Butt et al., 2003).

Cuando una fase sólida se encuentra en contacto con dos fluidas, es decir, líquido-líquido

o líquido-gas, se genera un ángulo de contacto en la línea de tensión entre las tres fases. A este ángulo de contacto le conoce como "ángulo de mojabilidad". La mojabilidad es definida como la preferencia que tiene un sólido por el contacto con un fluido en vez de otro (Abdallah et al., 2007). También es conocida como la capacidad que tienen los fluidos a extenderse sobre la superficie de un sólido. Capacidad que se cuantifica con el ángulo de contacto que se genera en la línea de contacto entre la superficie sólida, el fluido que está esparcido sobre la misma (fase mojante) y el otro fluido que los rodea (fase líquida o vapor) como muestra la fig. 2.

Figura 2. Ángulo de contacto entre superficie sólida y fluido. Adaptado de Šolc et al. (2011).



El ángulo que se genera en la línea de contacto mostrado en la fig. 2, puede ser calculado mediante la ecua. 1, conocida como la ecuación de Young:

$$\cos(\theta_c) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Donde γ_{SG} , γ_{SL} y γ_{LG} representan la tensión superficial sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente. Cuando $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, $\cos(\theta_c) > 0$ y $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$, se dice que la superficie sólida es mojada por el líquido; mientras que, si $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$, $\cos(\theta_c) < 0$ y $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$, se dice que la superficie sólida no es mojada por el líquido.

La mojabilidad está presente en los yacimientos de petróleo y es imprescindible para entender y predecir el comportamiento de los yacimientos. El "simple" fenómeno de la preferencia de los minerales que componen la roca a ser más mojados por el agua o por el petróleo en un yacimiento, determina el flujo de fluidos al interior de yacimiento, la productividad de los pozos, los métodos de recobro mejorado aplicables y la posibilidad de la ejecución de un proyecto en términos económicos.

Un ejemplo práctico de la importancia de la mojabilidad en los yacimientos de petróleo se puede encontrar al estudiar la distribución de los fluidos al interior de los yacimientos. Los yacimientos presentan una zona de transición donde las saturaciones de petróleo y agua cambian; en el tope donde se encuentran saturados principalmente por petróleo y una saturación de agua irreducible (S_{wirr}), hasta la base en la que la saturación de agua es mayoritaria y hay una saturación de petróleo residual (S_{or}). Existe la zona de agua libre (FWL, por sus siglas en inglés), la cual es definida como aquella zona donde la presión capilar entre el agua y el petróleo es cero; también existe una zona conocida como el contacto agua-petróleo, que se define como aquella zona de transición que divide la parte que contiene mayormente petróleo de la que contiene mayormente agua. Para yacimientos mojados por agua, el contacto agua-petróleo se encuentra por encima de la

FWL ($P_c=0$). Las ecuaciones (2) y (3) definen matemáticamente la presión capilar.

$$P_c = \Delta\rho * g * h \quad (2)$$

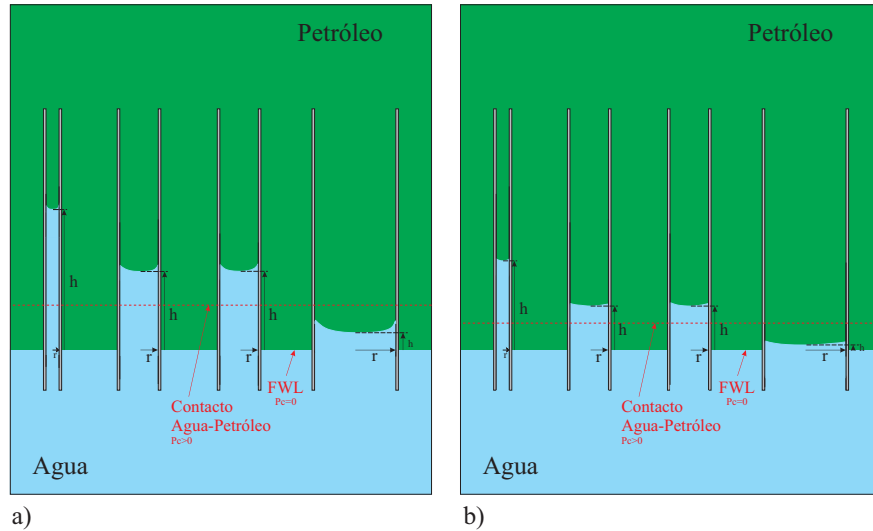
$$P_c = \frac{2 * \gamma * \cos(\theta_c)}{r}. \quad (3)$$

Donde P_c es la presión capilar, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre las fases, g es la aceleración de la gravedad, h la altura de elevación del capilar, γ es la tensión interfacial, θ_c de contacto y r el radio interno del capilar.

En la fig. 3a y 3b se muestra un esquema a manera de representación de lo que serían dos yacimientos inundados con proporciones iguales de agua-petróleo, los tubos capilares representan dos yacimientos cuya única diferencia es la mojabilidad; es decir, la distribución de tamaños de poro de 3a y 3b es exactamente la misma, pero los minerales que lo componen no: 3a es muy mojada por el agua ($\theta_c < 30$) y 3b es medianamente mojada al agua ($90 > \theta_c > 30$). El fluido de color verde representa al petróleo, y el fluido de color azul el agua. El petróleo está en la parte superior y el agua en la inferior porque en la representación el agua es más densa que el petróleo. El agua asciende por el interior del capilar debido a la fuerza de adhesión ocasionada por las fuerzas electrostáticas y de Coulomb entre la superficie sólida, el petróleo y el agua. La altura de elevación es mayor en yacimientos muy mojados (fig. 3a) que los medianamente mojados al agua

(fig. 3b). Esto tiene muchos efectos en el comportamiento del yacimiento, pero, para este análisis se mencionan solo dos.

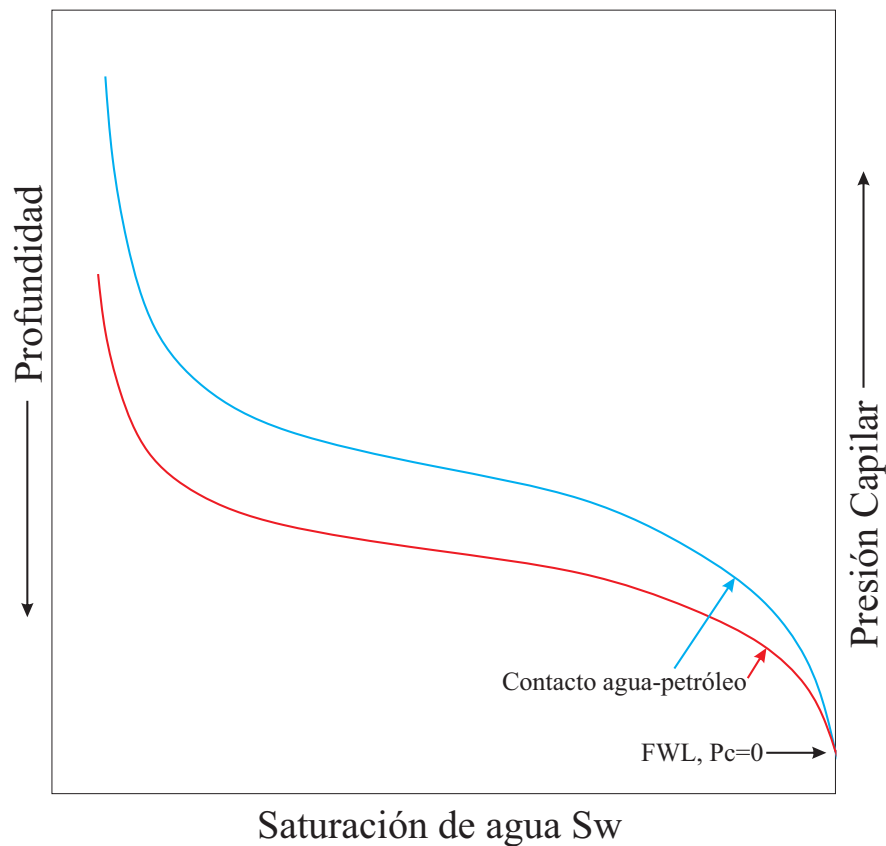
Figura 3. Representación esquemática de dos yacimientos mojados al agua con diferentes ángulos de contacto. Adaptado de Abdallah et al. (2007).



En la fig. 4 la curva de color azul corresponde al yacimiento con mayor mojabilidad al agua y se dibuja en una sola gráfica los perfiles de profundidad vs saturación de agua S_w , y presión capilar P_c vs saturación de agua S_w . La zona de transición es más grande para los yacimientos más mojados por agua que para los menos mojados (Figuras 3 y 4), en otras palabras, si se establece el FWL a la misma profundidad, el perfil de profundidad vs S_w muestra que el contacto agua-petróleo de los yacimientos más mojables al agua está por encima que los menos mojables. De la misma manera, el perfil de S_w vs P_c expone que los yacimientos más mojables al agua presentan una presión capilar mayor para cualquier saturación de agua menor a la del FWL.

A pesar de que el ejemplo anterior es un ejemplo ideal e hipotético, pues en la compleja realidad de los yacimientos de petróleos la distribución mineralógica de las rocas puede establecer

Figura 4. Gráficas de profundidad vs saturación de agua y presión capilar vs saturación de agua. Adaptado de Abdallah et al. (2007)



lugares del yacimiento donde sea más mojado a un fluido que a otro, así como la distribución de los tamaños de poro puede variar espacialmente, trampas estructurales, etc; existen yacimientos muy cercanos a ser homogéneos. Esta "simple" diferencia de mojabilidad entre estos dos yacimientos puede determinar cosas tan importantes como la fluidez (relacionada con la permeabilidad) del petróleo en el yacimiento y por tanto su productividad, o la profundidad a la que debería perforarse un pozo de producción o de inyección de surfactantes, polímeros o álcalis; todo esto se refleja en la viabilidad financiera de un proyecto económico.

Existen diferentes métodos experimentales que permiten medir el ángulo de contacto y

establecer la mojabilidad en laboratorio. Estos métodos consisten en contactar los fluidos con superficies sintéticas representativas de los minerales del yacimiento o directamente sobre muestras de rocas extraídas de núcleos del yacimiento. Se usan diferentes arreglos, como superficies planas, inclinadas o en tubos capilares, donde se controlan algunas condiciones, y se espera que el sistema alcance el equilibrio para medir el ángulo de contacto directamente desde la interfaz.

Las principales desventajas de estos métodos experimentales consisten en la disponibilidad de recursos tanto financieros como materiales para medir los ángulos de contacto. Por ejemplo, en un proyecto de inyección de agua mejorada donde se busca cambiar la mojabilidad del yacimiento de un fluido al otro, se deben realizar pruebas previas antes de su aplicación en campo con diferentes surfactantes y con las proporciones óptimas. Generalmente los costos de los surfactantes, como su preparación y disposición, la cantidad de muestras de rocas del yacimiento disponibles, así como el uso de equipos especializados, etc, no permiten realizar una cantidad considerable de experimentos físicos en laboratorio para determinar las propiedades que se buscan. Estos problemas se han resuelto en los últimos años con el desarrollo de las computadoras y softwares que permiten simular los experimentos *in – silico*: partiendo desde el conocimiento teórico del fenómeno y disponiendo diferentes arreglos de una forma relativamente sencilla, es posible predecir propiedades con niveles de exactitud muy cercanas a las que se obtienen en laboratorio o campo.

2.2. La Dinámica Molecular

La Química Computacional es una rama de la química basada en la física clásica, mecánica cuántica y mecánica estadística, que, mediante el uso de computadoras, teorías y modelos, permite el estudio y la resolución de problemas químicos por medio del desarrollo de simulaciones compu-

tacionales para sistemas moleculares (Chatfield, 2002).

Para sistemas químicos superiores a centenares de átomos, la Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés), permite comprender y describir la estructura, la función y los mecanismos de interacción de estos sistemas químicos. La MD se basa en la evolución temporal determinada por la solución numérica de la ecuación de movimiento de Newton, y la descripción de los sistemas moleculares a partir de la Mecánica Molecular (MM, por sus siglas en inglés) en la que se usan campos de fuerza para calcular la energía potencial a partir de la posición de los núcleos atómicos (Abascal et al., 2014). El cálculo de la energía potencial sobre cada átomo que conforma el sistema, y el tratamiento estadístico de los microestados calculados mediante la MD, posibilita el cálculo de propiedades termodinámicas macroscópicas, tales como la presión, temperatura, volumen, etc.; es decir, se establece el estado termodinámico del sistema (Chatfield, 2002).

Los campos de fuerza o *force fields* (*ff*) usados para calcular la energía potencial, se caracterizan por tener una forma funcional y un conjunto de parámetros para describir las interacciones intramoleculares e intermoleculares (Chatfield, 2002). Estas formas funcionales y parámetros se calculan por medio del uso métodos teóricos y prácticos: datos adquiridos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X (DRX), teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), etc. Generalmente, la descripción del campo de fuerza de la energía potencial total se establece mediante una ecuación de dos componentes: interacciones enlazantes y no enlazantes (Abascal et al., 2014). Las interacciones no enlazantes comprenden las de Van der Waals y las electrostáticas. Las interacciones enlazantes las de enlace, ángulo y torsional. La ecua. (4) muestra la energía potencial total.

$$E_{PotencialTotal} = E_{enlace} + E_{ángulo} + E_{torsional} + E_{VdW} + E_{electrostatica} + E_{otras} \quad (4)$$

Mediante *DM* se estudian fenómenos físicoquímicos *in – silico*. La evaluación adecuada para describir cada interacción átomo-átomo en el sistema molecular, permite calcular la energía total del sistema y otras propiedades de interés (Cygan et al., 2004). Además de las ventajas presentadas al final de la sección 2.1 sobre la sinergia entre la experimentación *in – silico* y la experimentación física, otra de las ventajas que se obtienen de la experimentación *in – silico* mediante *DM* es que se puede visualizar a tamaño atómico el movimiento atómico o molecular por efecto de la afinidad o repulsión entre ellas o de la variación de las condiciones de transferencia de energía entre el sistema y sus alrededores (ensambles termodinámicos). Esta descripción detallada por visualización y cálculos, trae grandes beneficios en la caracterización del fenómeno, pues se logra comprender aun más cuáles son los roles y la influencia de forma microscópica de cada uno de los átomos, grupos funcionales o moléculas en la propiedad termodinámica macroscópica.

Se han escrito numerosos artículos sobre descripciones de la mojabilidad de manera cualitativa y pocos sobre el cálculo del ángulo de contacto cuantitativo para arcillas mediante MD Pan et al. (2020). Justamente, Pan et al. (2020) publicaron un artículo a modo de revisión en el que sintetizaron las mojabilidades experimentales en obtenidas en laboratorio y por *DM* para 6 minerales de arcillas. En todos, la mojabilidad cualitativa y cuantitativa medida en laboratorio coincide

con un nivel de precisión bastante bueno con las simulaciones mediante de *DM*. Sin embargo, en las sugerencias del autor, se recomienda que se realicen más cálculos teóricos cuantitativos de la humectabilidad, pues la mayor parte describen de manera cualitativa la humectabilidad a partir de experimentos *in – silico* de adsorción y absorción, y que se calcule cuantitativamente la humectabilidad no solamente en el plano basal si no también en los bordes de las diferentes arcillas Pan et al. (2020). A pesar de que estas sugerencias fueron sintetizadas de posteriormente a la creación de esta propuesta de investigación, coinciden con dos de las justificaciones que se consideraron para la realización de esta. Así mismo, el hecho de que en diferentes clasificaciones mineralógicas de las arcillas de formaciones petroleras como el shale, la illita en la mayoría de los casos se encuentra presente como el mineral arcilloso más abundante (Quijano and Perez, 2015) (Amorocho, 2012) .

2.3. La illita

Antes de iniciar el estudio para la selección de la estructura de la illita, es importante precisar las siguientes terminologías que se usarán de manera constante en todo el texto. Desde 1966, la Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas (A.I.P.E.A, siglas en francés) sugiere la siguiente terminología para evitar ambigüedades o confusiones al describir la estructura cristalina de los minerales de arcilla (Besoain, 1985):

Plano de átomos: una distribución plana de un grosor atómico. Por ejemplo el plano basal de los átomos de oxígeno en una hoja tetraédrica.

Hoja de átomos (o solamente Hoja): una distribución plana de un grosor mayor que un átomo y compuesta de uno o más niveles de poliedros de coordinación unidos. Una hoja es más

gruesa que un plano y más delgada que una capa. Por ejemplo una hoja tetraédrica, una hoja octaédrica.

Capa: es una combinación de hojas, en distintas relaciones. Por ejemplo 1:1 o 2:1.

Entrecapa: materiales situados entre las capas incluyendo cationes, cationes hidratados, moléculas orgánicas y grupos u hojas de hidroxilos.

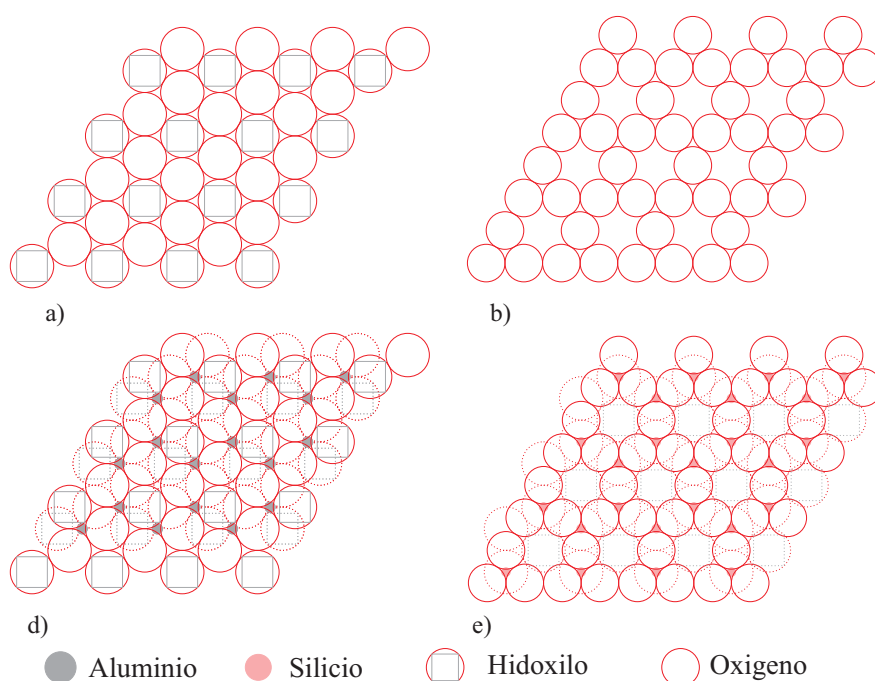
Red: un entramado tridimensional de líneas que conectan los puntos que representan los centros de los elementos estructurales (átomo o moléculas) en el cristal.

2.3.1. Los Filosilicatos. Para la comprensión de las propiedades y características generales de la illita, resulta necesario conocer a los Filosilicatos, grupo del que hace parte este mineral. Los Filosilicatos son conocidos como los minerales de arcilla y son los más abundantes en las rocas sedimentarias, pues están presentes en aproximadamente el 40 % de su composición mineralógica, donde la illita aparece con más del 60 % de abundancia relativa Besoain (1985). Como característica sobresaliente, los filosilicatos presentan una estructura organizada principalmente con base en hojas de tetraedros de sílice (SiO_4^{4-}) y octaedros de alúmina (AlO_6^{9-} o $Al(OH)_6^{3-}$). En su mayoría, la disposición de los tetraedros generan una trama pseudohexagonal, y también suelen presentar sustituciones, principalmente de (Al^{3+}) en los tetraedros (Besoain, 1985).

La constitución de los filosilicatos es esencialmente redes de O^{2-} , OH^- y cationes metálicos. Si se considera que los iones O^{2-} y los OH^- constituyen esferas rígidas no deformables, en los filosilicatos existen dos distribuciones posibles aplicables: una solo para los O^{2-} y otra solo para los OH^- o combinaciones $O^{2-}-OH^-$. En la fig. 5a se presentan el ordenamiento en un agrupamiento compacto de esferas en contacto, estas podrían llegar a ser combinaciones $O^{2-}-OH^-$ o

solamente OH^- (Besoain, 1985), en este caso $O^{2-}-OH^-$. El otro agrupamiento es mostrado en la fig. 5b y solo es aplicable a los O^{2-} , el cual se logra retirando desde un plano compacto compuesto solo por O^{2-} , una esfera cada dos hileras alternadas, formandose cavidades limitadas por seis esferas cuyos centros forman un hexágono regular, a las cuales se les suele llamar "plano hexagonal de oxígenos" (Besoain, 1985).

Figura 5. Construcción de los huecos octaédricos y tetraédricos de los filosilicatos. En este caso dioctaédrico. Vista desde el plano cristalográfico 001. Adaptado de (Besoain, 1985).



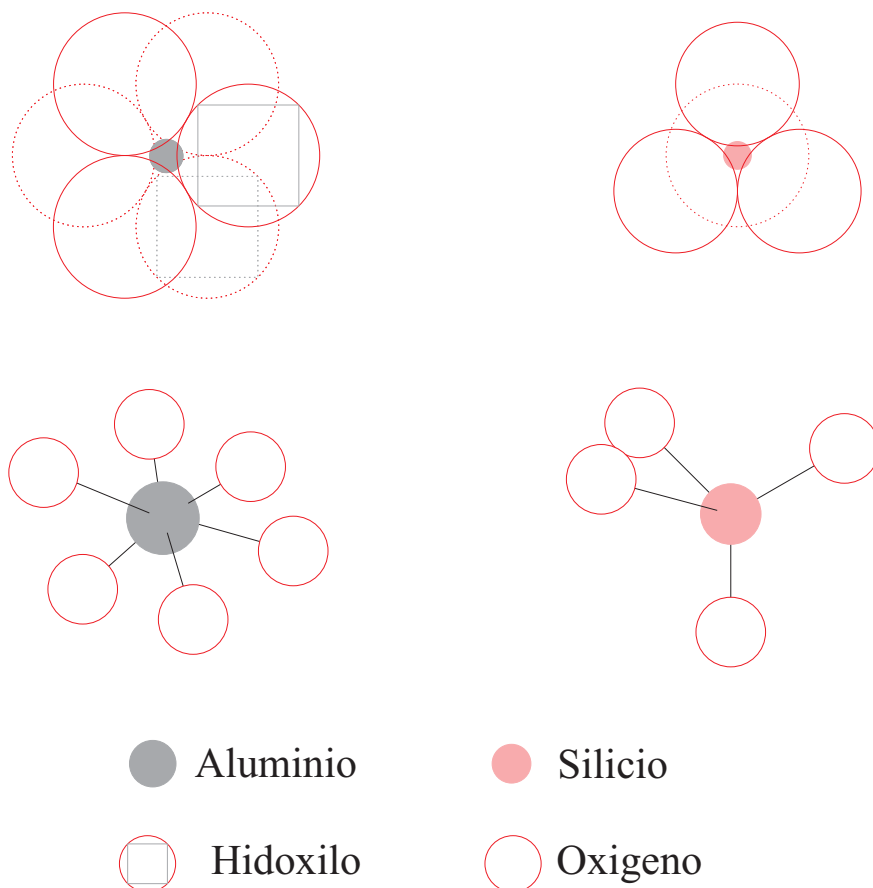
La superposición de los planos compacto-compacto y compacto-hexagonal forma elementos de seis y cuatro esferas cuyos centros son los vértices de octaedros y tetraedros (fig. 5c y 5d, respectivamente). Si se introdujese una esfera (un catión) en los espacios disponibles dejados entre las seis y cuatro esferas de las disposiciones octaédricas y tetraédricas, solo podrían tener un radio de $r = 0.414 * R$ y $r = 0.225 * R$, donde R corresponde al radio del anión de los planos compactos

o hexagonales. Como el anión principal corresponde al O^{2-} cuyo radio $R = 1.40 \text{ \AA}$, en el espacio octaédrico y tetraédrico se permitirían cationes cuyos radios $r = 0.5796 \text{ \AA}$, y $r = 0.315 \text{ \AA}$, respectivamente. Estos radios se aproximan a los radios del Al^{3+} ($0.55 \text{ \AA}$) y del Si^{4+} ($0.39 \text{ \AA}$). La fig. 6, esquematiza los huecos octaédricos y tetraédricos formados por la superposición de los planos compacto-compacto y compacto-hexagonal y sus respectivos cationes al interior de los mismos; como se observa, el Al^{3+} se coordina con 6 O^{2-} o 6 OH^- o 6 combinaciones $O^{2-}-OH^-$ en los octaedros y el Si^{4+} coordina con 4 átomos de O^{2-} en los tetraedros. El apilamiento de planos hexagonales y compactos forman la estructura de los filosilicatos (Besoain, 1985).

Los filosilicatos pueden presentar sustituciones octaédricas y tetraédricas; a esto se le conoce como sustitución isomorfa. Los octaedros están constituidos principalmente por aniones O^{2-} y cationes Al^{3+} , pero también pueden presentar cationes Mg^{2+} y Fe^{2+} . En las sustituciones octaédricas, los cationes Mg^{2+} y Fe^{2+} tienen respectivamente radios de $0.65 \text{ \AA}$, y $0.76 \text{ \AA}$, por lo que al situarse en los huecos octaédricos generan una considerable separación de los oxígenos y por tanto una distorsión en la red. De igual forma, en los tetraedros donde el Al^{3+} reemplaza al Si^{4+} se generan distorsiones de la red (Besoain, 1985). Cada octaedro se une con otros octaedros compartiendo aristas o lo que es equivalente: cada octaedro comparte dos O^{2-} con su octaedro vecino, formando hojas octaédricas; de manera similar, cada tetraedro se une con otros tetraedros compartiendo un O^{2-} con su tetraedro vecino, formando hojas tetraédricas.

Existen dos tipos de hojas octaédricas: las dioctaédricas y las trioctaédricas. En la fig. 7a se muestra una representación de las hojas dioctaédricas y en la fig. 7b las hojas octaédricas. La diferencia fundamental entre estas dos se sustenta en el tipo de catión presente en los huecos

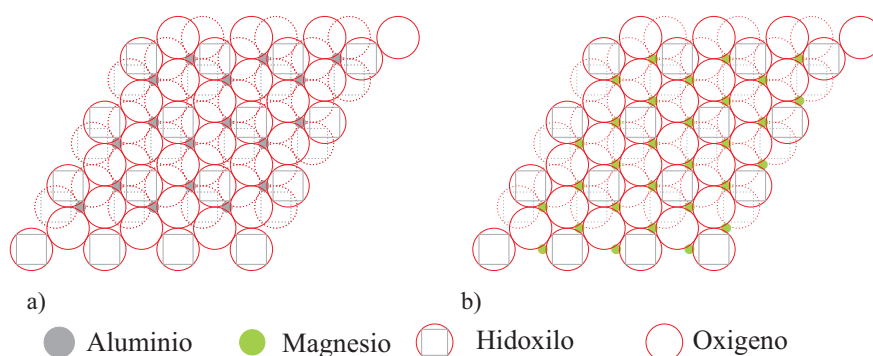
Figura 6. Huecos octaédricos y tetraédricos producto de la superposición de planos. Adaptado de (Besoain, 1985).



octaédricos. Es una consecuencia de las reglas de Pauling. En la disposición octaédrica cada catión está rodeado por 6 átomos de O^{2-} , y cada O^{2-} se encuentra coordinado a un Si^{4+} o enlazado a un H^+ que aportan una carga de +1, por lo que los O^{2-} requieren +1 de la carga de los cationes de los huecos octaédricos para neutralizarse. Si se dispusieran en dichos huecos solamente cationes Al^{3+} , bastaría que cada O^{2-} se coordine a dos cationes Al^{3+} , porque cada Al^{3+} puede aportar +1/2 (+3 dividido en 6) de carga, siendo la única geometría donde se logra la neutralización de la carga total de la arcila, aquella cuyos Al^{3+} ocupan 2/3 de los huecos octaédricos, como se muestra en la fig. 7a;

a esta geometría se le conoce como dioctaédrica. Por otra parte, si se dispusieran en dichos huecos solamente cationes Mg^{2+} , cada O^{2-} se coordina a tres cationes Mg^{2+} , porque cada Mg^{2+} puede aportar $+1/3$ ($+2$ dividido en 6) de carga, siendo la única geometría donde se logra la neutralización de la carga total de la arcila, aquella cuyos Mg^{2+} ocupan todos los huecos octaédricos, como se muestra en la fig. 7b; a esta geometría se le conoce como trioctaédrica (Besoain, 1985).

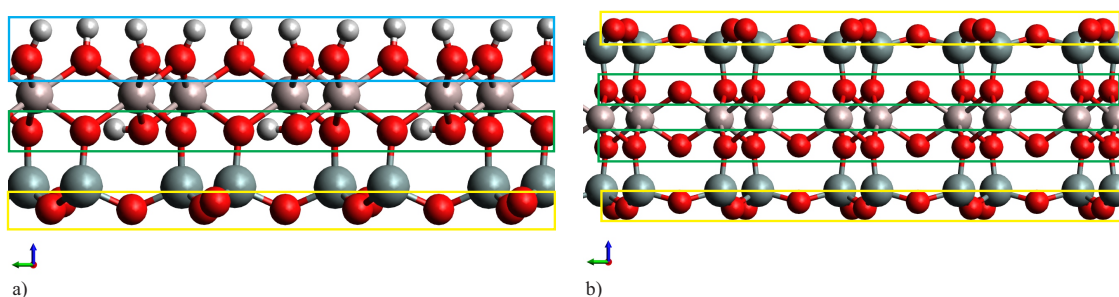
Figura 7. Tipos de hojas octaédricas. a) dioctaédricas. b) trioctaédricas. Vista desde el plano cristalográfico 001.



Los planos tetraédricos y octaédricos se unen a través de un plano común. Éste plano común constituye los O^{2-} apicales (oxígeno inferior del tetraedro de la fig. 6) de los tetraedros y los OH^- de los octaedros, lo que une fuertemente a ambas hojas. Este "amarre" entre las hojas puede ocurrir una vez, es decir, a través de un plano común de O^{2-} apicales e OH^- , lo que genera minerales con capa 1:1, como en el caso de la caolinita; o puede ocurrir dos veces, donde una primera hoja tetraédrica se "amarran" a través de un plano común de O^{2-} apicales e OH^- a una hoja octaédrica, y por el costado opuesto de la hoja octaédrica, otra hoja tetraédrica se "amarran" a través de un segundo plano común de O^{2-} apicales e OH^- , lo que genera minerales con capa 2:1, como en el caso de las illitas (Besoain, 1985). La fig. 8a muestra una capa de la caolinita. La fig. 8b muestra

una capa de la illita. De color verde se muestra el plano común que une a las hojas octaédricas y hojas tetraédricas, que contiene los OH^- y los O^{2-} apicales. De amarillo el plano de O^{2-} basales que solo están presentes en los tetraedros de ambas arcillas. Y de azul el plano de OH^- que solo están presente en las capas 1:1 de la caolinita.

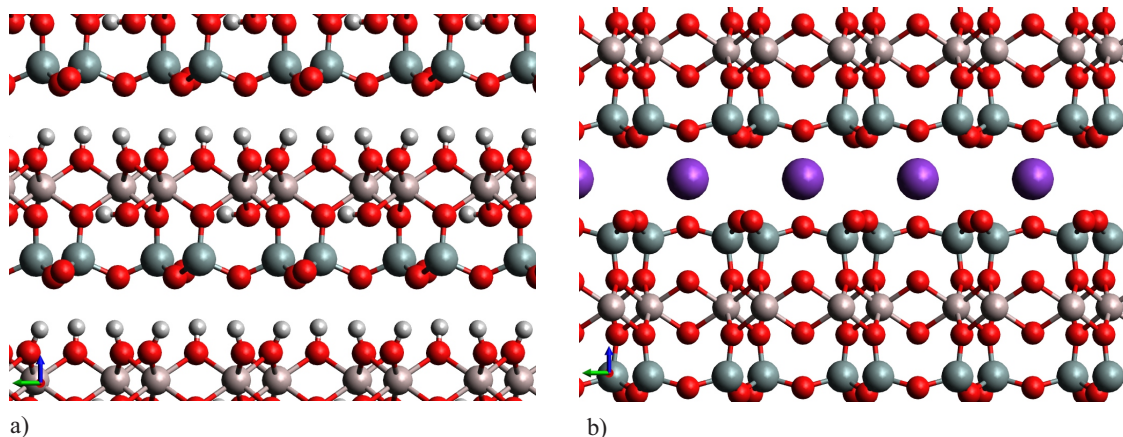
Figura 8. Tipos de planos atómicos en capas de arcillas. a) capa 1:1 de la caolinita. b) capa 2:1 de la illita. Vista desde el plano cristalográfico 100. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminio.



Para la formación del mineral de arcilla, es necesaria la unión de varias capas. Generalmente en las arcillas de capas 1:1 la unión se da a través de los puentes de hidrógeno entre los O^{2-} basales de la hoja tetraédrica y los OH^- de la hoja octaédrica de la capa contigua (fig. 9a); raramente, cationes de K^{1+} y Ca^{2+} son los encargados de unir las capas en los minerales 1:1. En el caso de las arcillas de capas 2:1, la unión entre las capas se da principalmente a través de cationes K^{1+} que se posicionan en el centro de los hexágonos formados por los O^{2-} basales de la hoja tetraédrica y los OH^- basales de la hoja tetraédrica de la capa contigua (fig. 9b).

En el caso de las arcillas constituidas por capas 2:1, además de presentarse isomorfismo, también se presenta politipismo. Éste es una forma de polimorfismo. Que existan diferentes politipos no es más que la existencia de diferentes celdas unitarias producto del apilamiento de sus

Figura 9. Minerales de arcillas. a) Unión entre diferentes capas 1:1 a través de puentes de hidrógeno, caolinita. b) Unión entre las capas 2:1 a través de K^{1+} , illita. Vista desde el plano cristalográfico 100. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios.



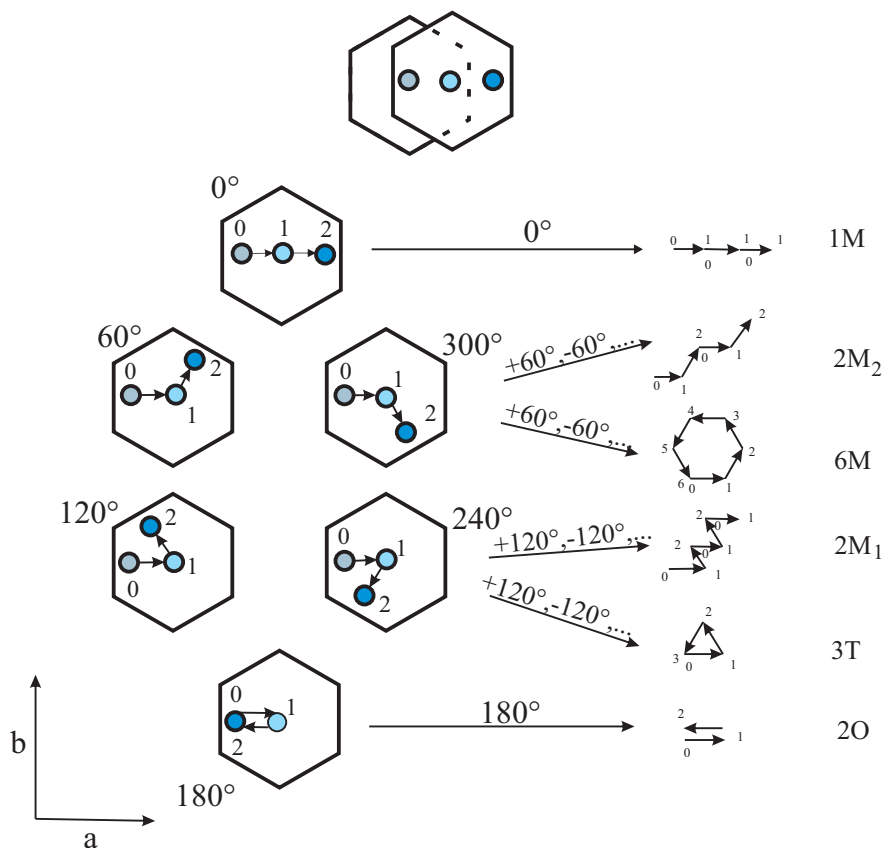
capas. Para el caso de las arcillas de capas 2:1, la diferencia en el apilamiento está relacionada con la "rotación" de la capa contigua, rotación que se evidencia por la posición del siguiente potasio interlamilar con respecto al anterior. Es muy improbable que dicha "rotación" corresponda a una rotación física de las capas, si no, más bien a movimientos relativamente pequeños de los átomos, como los H^+ de los hidroxilos de la hoja octaédrica (Besoain, 1985). Existe una notación vectorial usada para representar los politipos de este tipo de arcillas. Consiste en que el primer número representa la cantidad de capas asociadas a la celda unidad, la letra en mayúscula es el sistema cristalino de la celda unidad y el último número pequeño indica el número de combinaciones posibles (rotaciones). Por ejemplo, la notación $2M_2$ indica que la celda unidad es monoclinica, con dos capas y con dos combinaciones posibles; mientras que $3T$ indica una celda unidad Triclínica de 3 capas.

Cada una de las capas 2:1 se unen entre sí a través de diferentes cationes, principalmente

K^+ . La superposición entre las capas es exacta y sin desplazamiento. Sin embargo, los hexágonos basales de la hoja tetraédrica de la siguiente capa pueden superponerse en forma coincidente de seis maneras distintas, en múltiplos de 60° : 0° , 60° , 120° , 180° , 240° y 300° . Los puntos de color gris, azul claro y azul oscuro de la fig. 10 representan los 3 potasios presentes en el apilamiento de dos capas (hexágonos parte superior de la figura). En la fig. 10 se observa que las posiciones 60° y 300° , y las 120° y 240° son equivalentes, por lo que existen cuatro formas de superposición de una capa sobre otras. Si se consideran apilamientos de más de dos capas, se obtienen las posibilidades que corresponden a los poliformos posibles: $1M_1$ donde todas las hojas están apiladas en la misma dirección, $2M_1$ donde la rotación es alternativa $+120^\circ$ y -120° , $3T$ donde la rotación es siempre 120° , $2M_2$ donde la rotación es alternativa $+60^\circ$ y -60° , $6H$ (hexagonal) la rotación es siempre $+60^\circ$, y $2O$ donde la rotación es de 180° . Además de estos 6 politipos, existe uno en el cual cada capa rota en un ángulo cualquiera respecto a las capas contiguas, obteniéndose la forma $1M_d$, donde la "d" se refiere a deformada (Besoain, 1985).

2.3.2. Selección de la illita. Las illitas constan de una capa 2:1, integrada por dos hojas tetraédricas y una octaédrica. Presenta algunas sustituciones isomorficas de Al^{+3} en la hoja tetraédrica y algunos Mg^{2+} o Fe^{2+} en la hoja octaédrica. La existencia de cationes K^+ de entrecapas ocasiona que el grosor de la capa 2:1 alcance aproximadamente $10 \text{ \AA}$. Las diferencias en el apilamiento explicadas en la sección 2.3.1 determinan que existan identificadas cuatro poliformos de la illita: trigonal de tres capas $3T$, monoclinoca dos capas $2M_1$, monoclinica de una capa $1M$ y una monoclinica de una capa desordenada $1M_d$. Básicamente las 3 últimas se encuentran presentes en la mayor parte de las formaciones arcillosas de illitas, pero dependiendo del grado de metamor-

Figura 10. Politipos de las arcillas con capas 2:1. Vista desde el plano cristalográfico 001. De gris, azul claro y azul oscuro átomos de potasio de entrecapas. Adaptado de (Besoain, 1985).



fismo de la roca están presentes en diferentes proporciones (Meunier, 2005). Así, los polimorfos $1M_d$ y $1M$ son los politipos mayoritarios de las illitas presentes en las rocas sedimentarias en zona de diagénesis y a medida que incrementa el grado de metamorfismo aumenta la proporción del politipo $2M_1$ de las illitas en dichas rocas (Meunier, 2005). La fracción del politipo $1M_d$ se calcula de manera indirecta ($1M_d + 1M + 2M_1 + 3T = 1$), debido a que presenta un apilamiento desordenado no es posible establecer correlaciones por medio de DRX, mientras que, para el resto de politipos sí se puede correlacionar su fracción másica con señales características de DRX.

Las rocas sedimentarias son fuentes importantes de hierro, aluminio, magnesio, fertilizan-

tes, etc; y se encuentran asociadas al gas natural y petróleo (Tarbuck and Lutgens, 2005). Por ejemplo, las areniscas, un tipo de roca sedimentaria compuesta principalmente por mineral de cuarzo son las rocas almacén de hidrocarburos por su alta porosidad y permeabilidad. De manera similar, las lutitas, compuestas principalmente por los minerales de illita, esmectita, caolinita y clorita (Amorocho, 2012), son rocas sedimentarias que dependiendo de contenido de Carbono Orgánico Total (T.O.C.) y del grado de maduración del mismo, son generadoras de hidrocarburos (MacCarthy et al., 2011). Estas últimas han adquirido una importancia fundamental para la explotación de hidrocarburos en los últimos años: con el auge de los yacimientos no convencionales, los shale de petróleo y gas son una fuente importante de reservas de hidrocarburos (MacCarthy et al., 2011).

Teniendo en cuenta que el poliformo *1M* es el politipo con estructura ordenada (identificable por DRX) que se encuentra en las illitas presentes en las rocas sedimentarias, y que estas últimas a su vez son de gran interés para la industria de los hidrocarburos por representar una fuente importante de reservas de petróleo y gas en yacimientos convencionales y no convencionales; se selecciona al politipo *1M* como el más representativo de los diferentes polimorfos de la illita para el desarrollo de esta investigación.

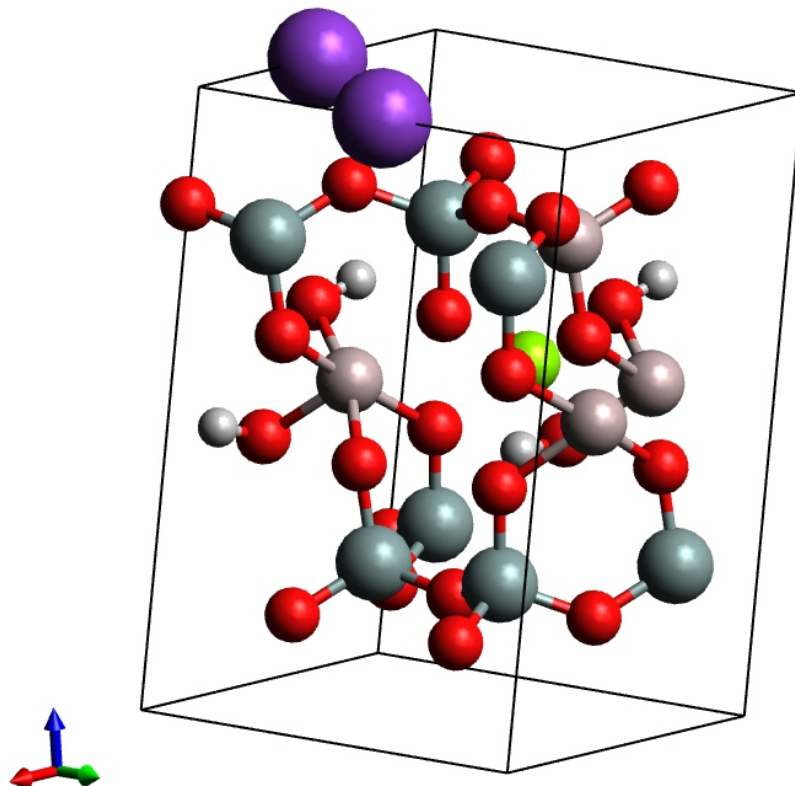
Para finalizar la selección de la illita representativa, es necesario considerar el tipo de isomorfismo. Diferentes investigaciones en *DM* y *Ad – Initio* como las de Xiong et al. (2019) o Lammers et al. (2017) han usado isomorfologías de la illita para describir propiedades como la adsorción y la absorción a variedad de compuestos, incluso, se ha llegado a calcular la mojabilidad de la illita a mezclas de tolueno-agua, n-heptano-agua, tolueno-asfaltenos-agua, n-

heptano-asfaltenos-agua, como lo hicieron Mohammed and Gadikota (2020). Sin embargo, escasas publicaciones sobre el estudio en *DM* o *Ad – Initio* de este mineral exponen la estructura de la celda unidad usada para medir propiedades. Por disposición de recursos de las bases mineralógicas, se decidió utilizar una illita *1M* cuya celda unidad corresponde a la fórmula química $K_{x+1}(Si_{(8-x)}Al_x)(Al_{(4-x)}Mg_x)O_{20}(OH)_4$, donde $x=1$, usada por Hao et al. (2018) para el estudio de la absorción en nanoporos de las superficies basales (001) y el borde (010), casualmente los bordes objetivos de esta investigación. La illita $K_2(Si_7Al)(Al_3Mg)O_{20}(OH)_4$ tiene una sustitución tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} y una octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la celda unidad que satisfase la regla de Löwenstein para la sustitución de iones en minerales arcillosos (Hao et al., 2018). La fig. 11 expone la celda unidad monoclinica de 1 capa de la illita representativa seleccionada para la presente investigación, la cual tiene un total de 42 átomos, unos ejes cristalográficos $a = 5.19940 \text{ \AA}$, $b = 8.98150 \text{ \AA}$, y $c = 10.23300 \text{ \AA}$, con sus respectivos ángulos cristalográficos $\alpha = 90.0$, $\beta = 101.6$ y $\gamma = 90.0$.

2.4. Selección de los hidrocarburos

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos de hidrocarburos naturales que se encuentran en las rocas (Schulumberger, 2018a). Existen diferentes formas de caracterizar el petróleo. Una de ellas, consiste en una separación de sus componentes mediante el fraccionamiento en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) (Schulumberger, 2018b). El método SARA, soporta el fraccionamiento con base en la solubilidad de cada componente de hidrocarburos en diversos solventes, donde cada fracción consta de rango de diferentes especies de peso molecular. Por ejemplo, los saturados son principalmente iso y ciclo parafinas, mientras que, los aromáticos, resinas y

Figura 11. Illita representativa seleccionada para la presente investigación: politipo 1M con dos sustituciones isomórficas. Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; verde, magnesio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios.

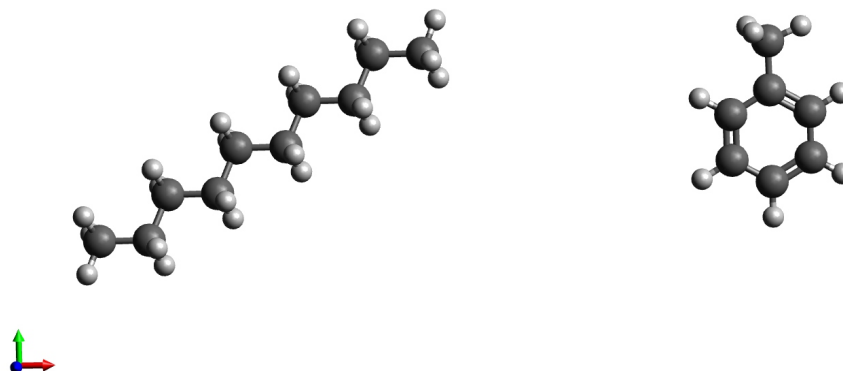


asfaltenos forman un continuo de moléculas con peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos en aumento (Schulumberger, 2018b). En el fraccionamiento SARA, los hidrocarburos presentes en el petróleo podrían clasificarse en aquellos que no presentan aromaticidad (Saturados) y aquellos que si la presetan (Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).

El decano es un alcano (o parafina), saturado, es el principal derivado del petróleo crudo y es clasificado como un hidrocarburo alifático (Clough, 2014). Es usado en diferentes investigaciones de *DM* sobre minerales arcillosos, como la realizada por Zhang et al. (2016), donde de manera

cualitativa se predijo la mojabilidad sobre las gargantas de poro de diferentes modelos de illita, pirofilita, montmorillonita y caolinita. Por otra parte, los dos principales aromáticos obtenidos mediante destilación del petróleo son el tolueno y el benceno. La fig. 12 muestra las estructuras moleculares del decano ($n - C_{10}H_{22}$) y el tolueno (C_7H_8).

Figura 12. Estructuras moleculares del decano (izquierda) y el tolueno (derecha). De gris oscuro átomos de carbono, de blanco átomos de hidrógeno.



Teniendo en cuenta que el decano y el tolueno son los principales derivados del petróleo crudo y que han sido usados para representar hidrocarburos alifáticos y aromáticos en diferentes investigaciones, son los seleccionados respectivamente para representar el aceite alifático y el aceite aromático sobre el que se calculará la mojabilidad en las superficies propuestas de la illita representativa.

3. Topologías y modelos

Para la construcción de las topologías y los modelos, se usaron diferentes softwares que ayudaron en la asignación de parámetros de cada una de las distintas interacciones. Entre ellos, se destaca a Avogadro (<https://avogadro.cc/>), usado para la creación inicial de las estructuras moleculares en formatos *.pdb*, *.xyz*, *.mol* y *.mol2*. Visual Molecular Dynamics (VMD, por sus siglas en inglés) (<https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>), usado para construir los archivos *.dat* de las topologías base en LAMMPS, visualizar dinámicas moleculares y exportar figuras e imágenes de las dinámicas. E, Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations by Packing Optimization (Packmol) (<http://leandro.iqm.unicamp.br/m3g/packmol/home.shtml>), usado para realizar las diferentes geometrías de las gotas de los fluidos.

Las dinámicas moleculares fueron ejecutadas en el software Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (Lammps, por sus siglas en inglés) el cual es un código de DM (en lenguaje C++) que permite la simulación de sistemas atómicos y moleculares con un enfoque especial en el modelado de materiales en estado sólido y biomoléculas, creado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. LAMMPS se ejecuta en procesadores individuales o en paralelo; permite mejorar el rendimiento de las simulaciones acelerando con CPU, GPU e Intel Xeon Phi. Adicionalmente es un código de fuente abierta. Para más información sobre LAMMPS, ir a su página principal <https://lammps.sandia.gov/>.

3.1. Modelo de la Illita

En 2004, Cygan y colaboradores desarrollaron un Campo de Fuerzas para Arcillas (*CLAYFF*, por sus siglas en inglés), parametrizado para la simulación de sistemas compuestos por minerales arcillosos. Desde su publicación, este artículo ha sido citado más de 1344 veces y se ha usado para calcular una variedad de propiedades de las arcillas mismas y de su interacción con otros sistemas mediante DM (Cygan et al., 2004).

En el *CLAYFF*, se hace una descripción iónica (no enlazada) de las interacciones metal-oxígeno asociadas a las fases hidratadas, basándose en un potencial electrostático (ecua. 5)), y un potencial simple de Lennard-Jones (ecua. 6), donde los parámetros de interacción entre los átomos diferentes se calculan de acuerdo con las reglas de combinación: la regla de la medida aritmética (ecua. 7)) para el parámetro σ relacionado con la distancia, y la regla de la media geométrica (ecua. 8) para el parámetro ε relacionado con la energía de interacción no enlazante. La descripción de las interacciones enlazantes oxígeno-protón de los grupos hidroxilos, se calculan mediante un potencial armónico simple (ecua. 9) que permite describir el estiramiento del enlace (Cygan R.T. et al 2004). Y de la misma manera, las interacciones metal-oxígeno-protón (metal-hidroxilo) son descritas por medio de un potencial armónico (ecua. 10) que describe del ángulo entre estos tres átomos.

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{0,ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6)$$

$$\sigma_{0,ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{0,i} + \sigma_{0,j}) \quad (7)$$

$$\epsilon_{0,ij} = \sqrt{\epsilon_{0,i}\epsilon_{0,j}} \quad (8)$$

$$E_{enlace,ij} = \sum_{i \neq j} k_{r,ij} (r_{ij} - r_{0,ij})^2 \quad (9)$$

$$E_{angulo,ijk} = \sum_{i \neq j, i \neq k, j \neq k} k_{\theta,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 \quad (10)$$

Donde $\epsilon_{0,i}$ y $\sigma_{0,i}$ son parámetros empíricos derivados de la adaptación del modelo a los datos experimentales o calculados mediante mecánica cuántica; q_i y q_j son las cargas parciales calculadas por medio de mecánica cuántica de cada átomo i y j , e es la carga del electrón y ϵ_0

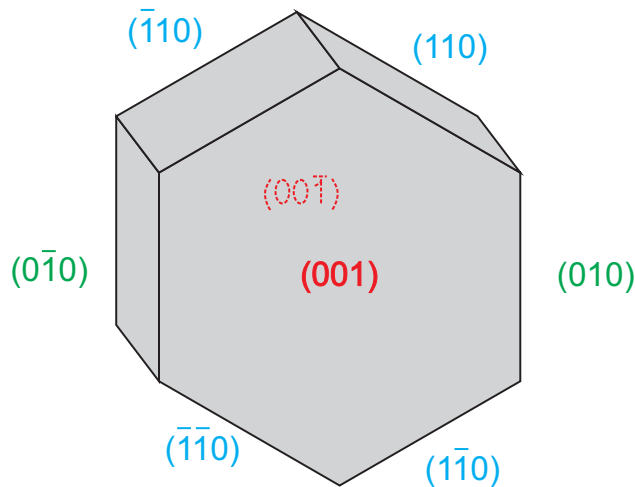
es la permitividad eléctrica en el vacío. $k_{r,ij}$ es una constante de fuerza, r_{ij} y $r_{0,ij}$ representa la longitud de enlace en cualquier tiempo y la de equilibrio para un par de átomos (en este caso oxígeno-hidrógeno), respectivamente. $k_{\theta,ijk}$ es una constante de fuerza, θ_{ijk} y $\theta_{0,ijk}$ es el ángulo en cualquier tiempo y de equilibrio entre tres átomos (en este caso metal-oxígeno-hidrógeno), respectivamente.

Todos los parámetros de las interacciones no enlazantes de Van der Waals y Coulomb, así como las asignaciones de las diferentes especies químicas usados en la presente investigación para la representación de las celdas unidades de la Illita modelo, son mostrados en la tabla 5 del apéndice 1. De manera similar, las tablas 6 y 7 del apéndice 1 muestran los parámetros de las interacciones armónicas de enlace y angular. Todos estos parámetros fueron extraídos de Cygan et al. (2004).

Las illitas presentan dos superficies más, además de la superficie basal, cada una con una composición química distinta que dependen del entorno en el que se encuentren (como el pH), consideradas como "superficies del borde" (Bickmore et al., 2003). Son ocho los planos cristalográficos que contienen a las tres superficies de las illitas: 001 y $00\bar{1}$ que contienen a la superficie basal o perpendicular al eje z ; 010 y $0\bar{1}0$, o superficie del borde perpendicular al eje y ; 110, $\bar{1}\bar{1}0$ $1\bar{1}0$ y $\bar{1}10$, a la superficie del borde perpendicular al vector $\hat{x}+\hat{y}$ (Bickmore et al., 2003). En la fig. 13 se presentan los diferentes planos que contienen las superficies; el color gris representa una capa 2:1 de illita, la cual tiene forma de pseudohexágono, como se explicó en el capítulo anterior, de rojo se presentan los planos de la superficie basal, de azul los planos de la superficie perpendicular al eje y , y de verde los planos de la superficie perpendicular a los cuatro vectores $\hat{x}+\hat{y}$. La composición química de los bordes (protonación de los oxígenos del borde), presenta una dependencia del pH

y del ambiente químico en el que encuentra la illita, según estudios *Ab initio* y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de estas superficies (Bickmore et al., 2003). Por el alcance de la presente investigación, solo se estudiarán la superficie basal y la superficie del borde perpendicular al eje y acorde a un pH de 6.5, levemente ácido.

Figura 13. Superficies de la illita y los distintos planos cristalográficos que las contienen. Adaptado de (Besoain, 1985).



3.2. Modelo del agua

Existen varios modelos usados para describir el comportamiento del agua líquida. Los modelos *SPC*, *SPC/E* y *TIP4P* son los más usados en las simulaciones de arcillas para describir la mojabilidad cuantitativa o cualitativa (Pan et al., 2020). En una investigación realizada por Šolc et al. (2011), se sometió a prueba estos tres campos de fuerza para comprobar si había diferencias considerables en el ángulo de contacto sobre la superficie basal de la Caolinita. Usando la misma cantidad de moléculas se encontraron diferencias de 1 o 2 grados angulares, con lo que concluyeron que cualquiera de los tres campos de fuerza pueden ser usados para describir el comportamiento

de la mojabilidad, ya que no existen diferencias estadísticas considerables en el resultado (Šolc et al., 2011). Éste estudio también demostró que, usar 500 o 1000 moléculas de agua no afecta el ángulo de contacto; con lo cual se puede afirmar que el tamaño de la gota debe tener mínimo 500 moléculas de agua en el cálculo de la humectabilidad usando cualquiera de estos tres modelos. Teniendo en cuenta lo anterior, se seleccionó al modelo de carga puntual simple mejorado (Single Point-Charge Enhanced *SPC/E*, por sus siglas en inglés) para modelar el agua en la presente investigación.

El modelo *SPC/E* describe una molécula de agua rígida como 3 puntos con cargas a partir de los potenciales de Lennard-Jones (ecua. 6), Coulomb (ecua. 5), y armónicos de enlace (ecua. 9) y angulares (ecua.10). Las tablas 8, 9 y 10 del apéndice 1, resumen los parámetros del campo de fuerza *SPC/E* para el modelo de agua. Para su correcto funcionamiento, es necesario el uso del algoritmo *SHAKE* que restringe los potenciales armónicos angulares y de enlace, llevándolos cada cierto tiempo (a disposición del usuario) a un punto cercano al equilibrio radial y angular (Plimpton et al., 2020).

3.3. Modelos de aceite (hidrocarburos)

En la descripción de sistemas orgánicos mediante dinámica molecular, dos campos de fuerza se destacan por su capacidad de reproducir las propiedades de biomoléculas y moléculas orgánicas: el Campo de Fuerzas de Potenciales Optimizados para Simulaciones Líquidas (Optimized Potentials for Liquid Simulations, *OPLS*) desarrollado en la universidad de Yale (Jorgensen and Tirado-Rives, 1988) y el Campo de Fuerzas General de Química Mecánica Macromolecular de Harvard (Chemistry Harvard Macromolecular Mechanics General Force Field, *CHARMM – Genff* o *CGenff*)

desarrollado en la universidad de Harvard por Vanommeslaeghe et al. (2009). En ambos campos de fuerza se usan potenciales especiales para describir el comportamiento de las moléculas orgánicas, como potenciales para los diedros propios e impropios; los dos modelos han sido usados para calcular ángulos de contacto de diferentes solventes orgánicos sobre las superficies de los filosilicatos. Sin embargo, al comparar los dos campos de fuerza de sistemas orgánicos con el *CLAYFF*, se encuentra incompatibilidad e intransferibilidad con el *OPLS*, pues las reglas de combinación para los parámetros σ y ϵ del potencial de Lennard-Jones para las interacciones de Van der Waals sobre las que fue parametrizado el *OPLS*, son calculadas por las reglas geométricas (Jorgensen and Tirado-Rives, 1988); mientras que el *CLAYFF* tiene una regla geométrica y la otra regla por media aritmética (ecuaciones 7 y 8). Esto se representa en costo computacional adicional, que está relacionado con tener que definir tres reglas de combinación para las interacciones de Van der Waals entre los átomos del sistema: átomos de la superficie con átomos de la superficie, átomos de las moléculas orgánicas con átomos de las moléculas orgánicas, y átomos de las moléculas orgánicas con átomos de la superficie. Las reglas de combinación con las que fueron parametrizadas las interacciones intermoleculares en el *CGenff* son las mismas que el *CLAYFF* (ecuaciones 7 y 8). De tal forma que, para evitar los costos computacionales asociados al uso del modelo *OPLS*, se seleccionó al *CGenff* como el campo de fuerza usado para describir el comportamiento de los modelos orgánicos de decano y tolueno para la presente investigación.

En el *CGenff*, se realiza una descripción enlazante de las interacciones intramoleculares, parametrizado a través de datos experimentales complementados con datos de mecánica cuántica (*QM*, por sus siglas en inglés) (Vanommeslaeghe et al., 2009). Las interacciones intermoleculares

son descritas al igual que en el *CLAYFF*, por potenciales de Lennard-Jones (para Van der Waals) y Electrostáticas de Coulomb (ecuaciones 6 y 5). Para describir la estructura molecular, se usan cinco potenciales que simulan las interacciones intramoleculares: un potencial armónico enlazante para dos átomos continuos (ecua. 9), un potencial armónico angular y de Urey-Badley para tres átomos continuos (ecua. 11 ecua. 10, respectivamente), un potencial periódico para el ángulo de diedros propios en cuatro átomos continuos (ecua 12), y un potencial armónico para el ángulo de diedros impropios (13). El potencial de Urey-Bradley introduce un "enlazamiento virtual" entre el primer átomo y tercer átomo de tres átomos continuos.

$$E_{Urey-Bradley,ik} = \sum_{i \neq k} k_{UB,ik} (r_{ik} - r_{0,ik})^2 \quad (11)$$

$$E_{diedrospropios,ijkl} = \sum_{i \neq j \neq k \neq l} k_{\phi,ijkl} (1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_{ijkl})) \quad (12)$$

$$E_{diedrosimpropios,ijkh} = \sum_{i \neq j \neq k \neq h} k_{\phi,ijkh} (\phi_{ijkh} - \phi_{0,ijkh})^2 \quad (13)$$

Donde $k_{UB,ik}$, r_{ik} y $r_{0,ik}$, son una constante de fuerza, la distancia en cualquier instante de tiempo y de equilibrio entre dos átomos no enlazados entre ellos pero que están enlazados a un

tercer átomo, respectivamente. $k_{\phi,ijkl}$, n , ϕ_{ijkl} y δ_{ijkl} , son una constante de fuerza, la multiplicidad, el ángulo diedro propio formado por la intercepción de los dos planos que contienen a cuatro átomos consecutivos, y la fase, respectivamente. Y, $k_{\phi,ijkh}$ es una constante de fuerza, ϕ_{ijkh} y $\phi_{0,ijkh}$ son el ángulo diedro impropio en cualquier instante de tiempo y de equilibrio, respectivamente, que se forma entre tres átomos que no se enlazan entre ellos pero que se enlazan a un mismo átomo.

Todos los parámetros de las interacciones no enlazantes de Van der Waals y Coulomb, así como las asignaciones a las diferentes especies químicas usadas para el decano y el tolueno son mostrados en la tabla 11 del apéndice 1. De manera similar, las tablas 12, 13 14 y 15 16 del apéndice 1 muestran los parámetros para las interacciones intramoleculares del tolueno y el decano. Estos parámetros corresponden a la versión 3.0.1 del campo de fuerza CGenff y fueron extraídos de la web <https://cgenff.umaryland.edu> en su versión 1.0.0 (Vanommeslaeghe et al., 2009), (Yu et al., 2012), (Vanommeslaeghe and MacKerell, 2012) y (Vanommeslaeghe et al., 2012). Los sub-índices 1, 2, 3 y 4 para las asignaciones de los carbonos aromáticos CG2R61 del tolueno en el CGenff, corresponden respectivamente, a las numeraciones usadas para el nombre sistemático de la IUPAC para los carbonos 1, 2 y 6, 3 y 5, y 4, del tolueno.

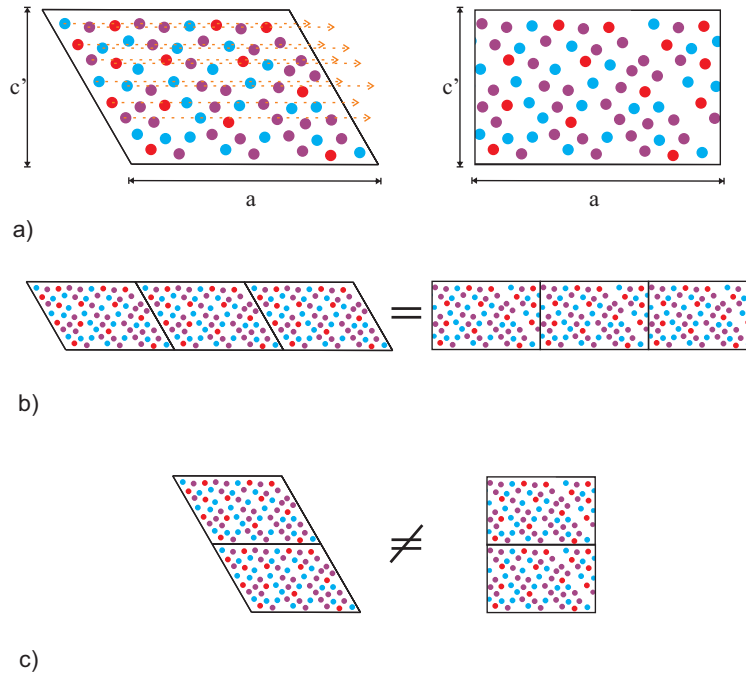
3.3.1. Construcción de la superficie basal. LAMMPS tiene problemas con simulaciones de cajas triclinicas, por lo que se transformó la celda unidad monoclinica de la illita modelo a ortorrómbica. Esta transformación de la celda unidad de monoclinica a ortorrómbica es un recurso usado por diferentes autores en el cálculo del ángulo de contacto Chong and Myshakin (2020). Para la construcción de la superficie basal, se transformó la celda unidad monoclinica de la fig. 11 a una celda unidad ortorrómbica mediante el desplazamiento coherente paralelo al eje a de

algunos de los átomos, de tal forma que se mantenga el mismo ambiente químico; es decir, cada átomo al interior de la celda unidad ortorrómbica siguió rodeado en las mismas relaciones (distancias, ángulos, etc) por los mismos átomos que estaba rodeado en la celda unidad monoclinica. Esta transformación, provoca que la celda unidad ortorrómbica pierda sus grupos de simetría y la capacidad de reproducir el cristal en el eje c . La fig. 14 ilustra lo mencionado anteriormente; en a), el desplazamiento paralelo con la longitud del eje a (vector naranja) de algunos átomos, permite cambiar la geometría del cristal; en b), se muestra que es posible reproducir el cristal si se replica la celda ortorrómbica paralela al eje a , esto también ocurre si se reproduce paralela al eje b , (que no se muestra); pero cuando se trata de replicarla paralela a c no se reproduce el cristal (fig. 14c). En la fig. 15 se muestra a la izquierda y en el centro la celda unidad monoclinica y ortorrómbica vistas desde el plano cristalográfico $0\bar{1}0$, y a la derecha la celda unidad ortorrómbica, la cuál sigue teniendo 42 átomos pero unos ejes cristalográficos $a = 5.19940 \text{ \AA}$, $b = 8.98150 \text{ \AA}$, y $c = 10.0240 \text{ \AA}$, con sus respectivos angulos cristalograficos $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$ y $\gamma = 90.0$.

La tabla 1 presenta el número de átomos de las distintas especies asignadas en la celda unidad ortorrómbica para la superficie basal, así como la carga total teniendo en cuenta las asignaciones de carga presentadas en la tabla 5. La celda está neutralizada.

Al observar detalladamente la celda unidad ortorrómbica presentada en la fig. 15 (centro y derecha), se encuentra que existen dos superficies basales: una en el plano cristalográfico 001 donde se presentan iones K^+ , Si^{4+} , Al^{3+} (tetraédrico) y O^{2-} ; y otra, en el plano $00\bar{1}$ donde se presentan iones Si^{4+} y O^{2-} . Se considera que estas diferencias del ambiente químico pueden generar resultados distintos en la mojabilidad de la superficie al agua, al decano y al tolueno, y por tanto,

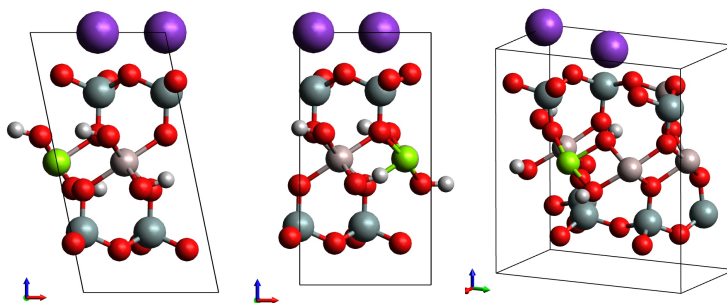
Figura 14. Modificación de la celda unidad. El desplazamiento coherente de algunos átomos permite pasar de una celda monoclinica a una ortorrómbica, perdiendo la capacidad de replicación del cristal en el eje c, pero permitiendo replicando el cristal paralelo a los ejes a y b.



todos los fluidos se depositaron sobre ambos planos (001 y $00\bar{1}$) para simular dicho efecto.

3.3.2. Construcción de la superficie del borde perpendicular al eje y. Cada superficie del borde se obtiene cortando la estructura cristalina en los distintos planos cristalográficos que contienen las diferentes superficies del borde. Como se mencionó en la sección 3.1, además de los dos planos basales, existen seis planos más que generan dos superficies del borde. Al efectuar los cortes que generan las superficies del borde, los átomos de oxígeno que quedan expuestos en el borde, se mantienen coordinados a los cationes de las hojas octaédricas y tetraédricas. Dependiendo de las sales disueltas y el pH en que se encuentren los fluidos que están en contacto a la illita, los oxígenos del borde tendrán una mayor o menor protonación, así como iones que se coordinan en

Figura 15. Celdas unidad: monoclinica (izquierda), ortorrómbica (centro y derecha). Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; verde, magnesio; gris metálico, silicio; y caqui, aluminios.



la superficie del borde (por adsorción) para neutralizar la carga Hao et al. (2018). A un pH de 6.5, los bordes perpendiculares al eje y presentan una sola protonación (Hao et al., 2018); y para la neutralización de la carga de la celda unidad del borde se usarán iones K^+ , como lo recomienda Hao et al. (2018).

Para la construcción de la celda unidad del borde perpendicular al eje y , se partió de la celda unidad monoclinica de la fig. 11, coordinando cuatro OH^- a cationes de Si^{4+} y Al^{3+} que se encontraban en el plano 010, y enlazando cuatro H^+ a los O^{2-} que se encuentran sobre el plano $0\bar{1}0$, quedando una carga remanente de 2^- , por lo que para su neutralización requiere dos cationes K^+ en una sola celda unidad. Se realizaron múltiples simulaciones ubicando los cationes K^+ en diferentes posiciones para encontrar la estructura cristalina con menor energía potencial; la configuración más estable es aquella donde después de coordinar los cuatro aniones OH^- y enlazar los cuatro H^+ en los dos planos 010 y $0\bar{1}0$ de los bordes perpendiculares al eje y de la celda unidad monoclinica, respectivamente, se replica la celda unidad una vez en el eje cristalográfico a y se posicionan cuatro cationes K^+ de la siguiente forma: dos en el plano de la superficie basal 001

Tabla 1

Cálculo de carga de la celda unidad ortorrómbica de la superficie basal.

Tipo de átomo	carga	cantidad / celda unidad	cantidad x carga
K	1.0000	2	2.0000
Al_o	1.5750	3	4.7250
Al_t	1.5750	1	1.5750
Si_t	2.1000	7	14.7000
Mg_o	1.3600	1	1.36000
O_b	-1.0500	12	-12.6000
O_{bts}	-1.1688	4	-4.6752
O_{bos}	-1.1808	4	-4.7232
O_h	-0.9500	2	-1.9000
O_{hs}	-1.0808	2	-2.1616
H_{OhOhs}	0.4250	4	1.7000
Total	—	42	0.0000

los cuales serán K^+ de intercapas, uno sobre la superficie del borde del plano 010 y uno sobre la superficie del borde del plano $0\bar{1}0$. En la fig. 16, se presentan la celda unidad monoclinica ($2 \times 1 \times 1$) del borde perpendicular al eje y, la cual tiene 108 átomos y unos ejes cristalográficos $a = 10.3988$ Å, $b = 11.5000$ Å y $c = 10.0240$ Å, con sus respectivos angulos cristalograficos $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$ y $\gamma = 101.6$. La tabla 2 presenta el número de átomos de las distintas especies asignadas en la celda unidad monoclinica para la superficie del borde perpendicular al eje y, así como la carga total teniendo en cuenta las asignaciones de carga presentadas en la tabla 5. La celda está neutralizada.

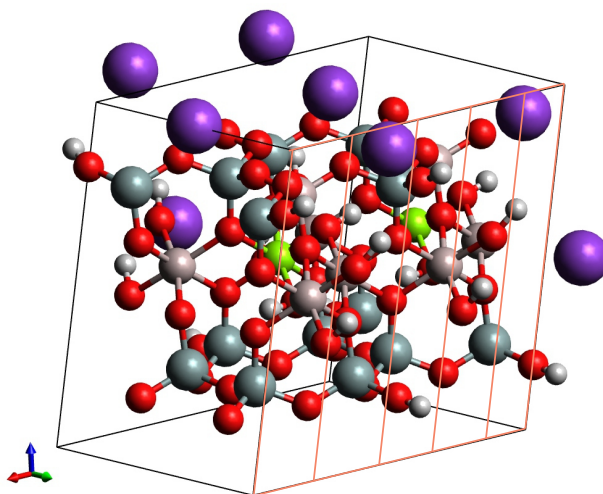
Como se mencionó en la subsección 3.3.1, problemas con las condiciones periódicas de frontera requieren que las celdas unidades monoclinicas sean transformadas en ortorrómbicas para lograr que la caja de simulación sea ortorrómbica y así poder efectuar de manera correcta las simulaciones en LAMMPS. Sin embargo, como se menciona en la misma subsección, al efectuar

Tabla 2

Cálculo de carga de la celda unidad ortorrómbica del borde perpendicular al eje y.

Tipo de átomo	carga	cantidad / celda unidad	cantidad x carga
K	1.0000	8	8.0000
Al_o	1.5750	6	9.4500
Al_t	1.5750	2	3.1500
Si_t	2.1000	14	29.4000
Mg_o	1.3600	2	2.7200
O_b	-1.0500	20	-21.0000
O_{bts}	-1.1688	8	-9.3504
O_{bos}	-1.1808	8	-9.4464
O_{hs}	-1.0808	4	-4.3232
O_{eAlo}	-1.1875	8	-9.5000
O_{eSit}	-0.9500	8	-7.6000
H_{OhOhs}	0.4250	4	1.7000
H_{Oe}	0.4250	16	6.8000
Total	—	108	0.0000

Figura 16. Celda unidad monoclinica del borde perpendicular al eje y . Esquema de colores: rojo, oxígenos; blanco, hidrógenos; púrpura, potasio; gris verdoso, silicio; y caqui, aluminios.



los desplazamientos de los átomos mostrados en la fig. 14 se pierde la capacidad de replicar el cristal en c . De tal forma que, para construir la caja de simulación ortorrómbica y poder solucionar éste problema, primero se calcula el tamaño de la superficie acorde a cada ensamble con el agua, decano y tolueno, se replica lo necesario en el eje cristalográfico c y se efectúan los desplazamientos coherentes paralelos al eje cristalográfico a para obtener una caja de simulación ortorrómbica. En secciones posteriores se muestran estas cajas de simulación ortorrómbicas en sus respectivas configuraciones iniciales. A diferencia de la superficie basal, la superficie del borde no presenta diferencias en los elementos químicos, ni en su distribución espacial (ambiente químico) entre los átomos que se encuentran en el plano 010 y el plano $0\bar{1}0$. Por lo tanto, se espera que los resultados de la medición del ángulo de contacto de los tres fluidos sobre cualquiera de las dos superficies del borde de los planos en cuestión sean exactamente los mismos. De tal forma que, solo se calculará la mojabilidad de la superficie del borde perpendicular al eje y en el plano 010 al agua, tolueno y

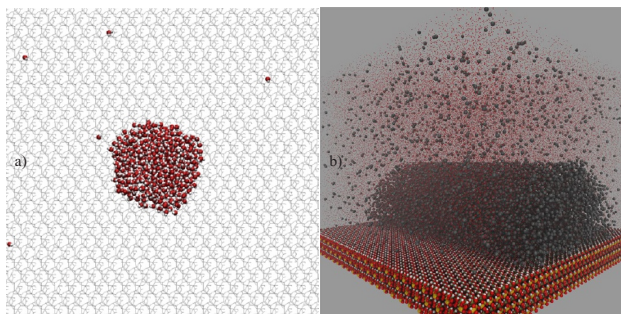
decano.

3.4. Configuraciones iniciales

Es normal que cada vez que se piense en una gota de un fluido cualquiera se imagine en una esfera, ya que en la experiencia cotidiana ha mostrado que es muy poco probable ver una gota con alguna otra geometría. Físicamente, es la geometría que reduce al máximo la energía por unidad de área en la superficie. Desde que se realizan cálculos de mojabilidad en DM, se suele depositar sobre una superficie una gota esférica del fluido y esperar a que esta se extienda sobre la superficie. Sin embargo, en los últimos años, una nueva metodología relacionada con la geometría de la gota está tomando fuerza y cada día es más recurrente ver su uso para el cálculo del ángulo de contacto; esta consiste en el uso de una gota cilíndrica, que aprovecha las condiciones periódicas de frontera para crear un hilo infinito que se deposita sobre la superficie. La fig. 17a y 17b muestra la metodología de la gota esférica usada por Šolc et al. (2011) y la metodología de la gota cilíndrica usada por Tenney and Cygan (2014), respectivamente. Según Tenney and Cygan (2014), una de las razones por la cuál usar la metodología cilíndrica, consiste en que reduce la curvatura de la gota, lo cual disminuye la presión diferencial a través de las interfases, lo que mejora la relación de la presión al interior de la gota entre la nanoescala y la macroescala; y otra razón, es que reduce la influencia de línea de tensión de las tres fases, la cual influye en el ángulo de contacto para nanoescalas (Tenney and Cygan, 2014).

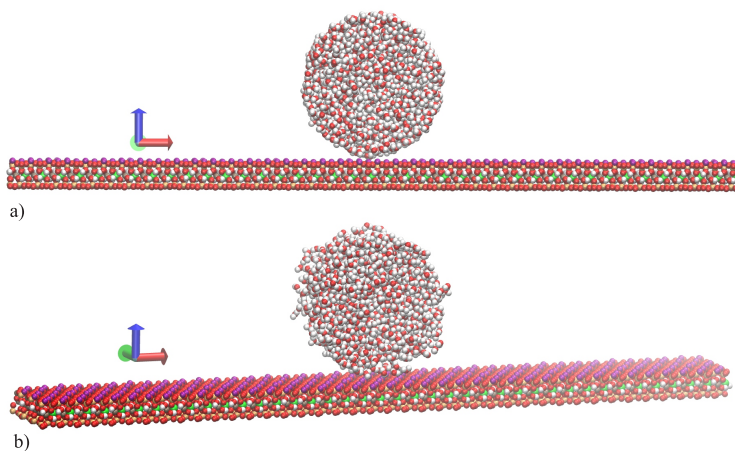
Además de lo expresado por Tenney and Cygan (2014), dos consideraciones más podrían tenerse en cuenta para usar la metodología de la gota cilíndrica: emplear las condiciones periódicas de frontera para la construcción del hilo infinito (gota cilíndrica infinita) reduce considerablemente

Figura 17. Geometrías de gotas usadas para el cálculo del ángulo de contacto en DM. extraídos de Šolc et al. (2011) y Tenney and Cygan (2014).



el tamaño de la caja de simulación, por tanto el número de átomos y el tiempo de simulación; y, como el ángulo se calcula a partir del perfil de densidad, la geometría cilíndrica permite que el perfil de densidad sea más uniforme. Por estas dos consideraciones, y las expresadas por Tenney and Cygan (2014) se decidió usar la metodología de la gota cilíndrica. En la fig. 18a muestra la vista frontal de la gota cilíndrica usada en la presente investigación sobre la superficie basal (plano 001) y la fig. 18b muestra la una vista oblicua de la misma.

Figura 18. a) Vista frontal; b) vista oblicua de la gota cilíndrica de agua; las dos sobre la superficie basal en el plano 001.



El cutoff es la distancia radial máxima en el espacio real entre dos átomos para la que se

calcula la energía potencial electrostática y de Van der Waals (Chatfield, 2002). En la construcción de cajas de simulación, existe una regla básica para determinar el tamaño mínimo de los lados de la caja; esta consiste en que cada uno de los lados de la caja de simulación debe tener un mínimo de dos veces el cutoff para evitar que los átomos de la caja interactúen con "ellos mismos" en las réplicas de las cajas de simulación; si no se aplicara esta regla, podría generar errores en los cálculos cuando se crearan las listas de átomos vecinos en la simulación (Chatfield, 2002). Para todas las simulaciones realizadas el cutoff seleccionado es de 10 Å; decisión soportada en el hecho que todos los campos de fuerza *CGenff*, *SCP – E* y *CLAYFF* usados para describir cada uno de los sistemas moleculares funcionan con un cutoff de 10 Å.

Cada uno de los modelos de los fluidos y la superficie (*CGenff*, *SCP – E* y *CLAYFF*) fueron validados reproduciendo la densidad de la superficie y los fluidos, a una temperatura de 300K y presión de 101325 Pa (1atm) en un ensamble *NPT* durante 2 ns de simulación, tal como lo recomiendan los manuales de buenas prácticas de simulación en DM (Braun et al., 2019) y (Grossfield et al., 2019). En todas las simulaciones, los modelos no superaron errores del 5 % en la densidad con respecto a los valores experimentales. En el caso de la Illita, los dos archivos de salida del ensamble *NPT* de la celda unidad basal y del borde fueron la base para establecer las cajas de simulación de las superficies basales y del borde.

3.4.1. Configuraciones iniciales sobre la superficie basal. Según Tenney and Cygan (2014), estudios previos sobre la humectabilidad en la caolinita usando gotas esféricas y cilíndricas, muestran que no existe una dirección preferencial de la mojabilidad en la superficie basal de la caolinita, y que por tanto se esperaría que tampoco existiera una mojabilidad preferencial en

la metodología de la gota cilíndrica en superficies basales de los filosilicatos (Tenney and Cygan, 2014). Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió que el eje del cilindro de las gotas cilíndricas fuera paralelo al eje y . De tal forma que, la mínima altura de las gotas cilíndricas (acostadas sobre la superficie) sea igual a la longitud mínima de la caja de simulación en y , y como, la longitud del eje cristalográfico b de la celda unidad ortorrómbica para la superficie basal es de $b = 8.9815 \text{ \AA}$, es necesario replicar al menos tres veces la celda unidad paralela a b para cumplir con la regla del cutoff. Así, la altura del cilindro es de $26.9445 \text{ \AA}$. De manera similar, como el cutoff es de $10 \text{ \AA}$, y, el grosor de la capa de la celda unidad ortorrómbica basal de la illita (eje c) es de $10.024 \text{ \AA}$, basta con una sola capa del mineral para lograr que los átomos que están en cada una de las hojas tetraédricas u octaédricas interactúen con los átomos de los fluidos de la superficie; es decir, en z no fue necesario replicar la celda unidad.

Para establecer la dimensión x de la superficie de la illita, se construyó un algoritmo en excel que permitiera a partir de un ángulo de contacto probable extraído de los valores experimentales reportados por Pan et al. (2020) y el radio inicial del cilindro, calcular la longitud x de la caja de simulación que se necesita para permitir el esparcimiento de la gota cilíndrica hasta dicho ángulo; adicional a esa distancia calculada con el algoritmo se agrega 3 veces el cutoff ($30 \text{ \AA}$) a lado y lado para evitar que las moléculas del fluido una caja de simulación interactúen con las moléculas del réplicas y esto termine alterando los resultados. El ángulo de mojabilidad probable para los tres fluidos extraído de la literatura fue de 30 (Pan et al., 2020).

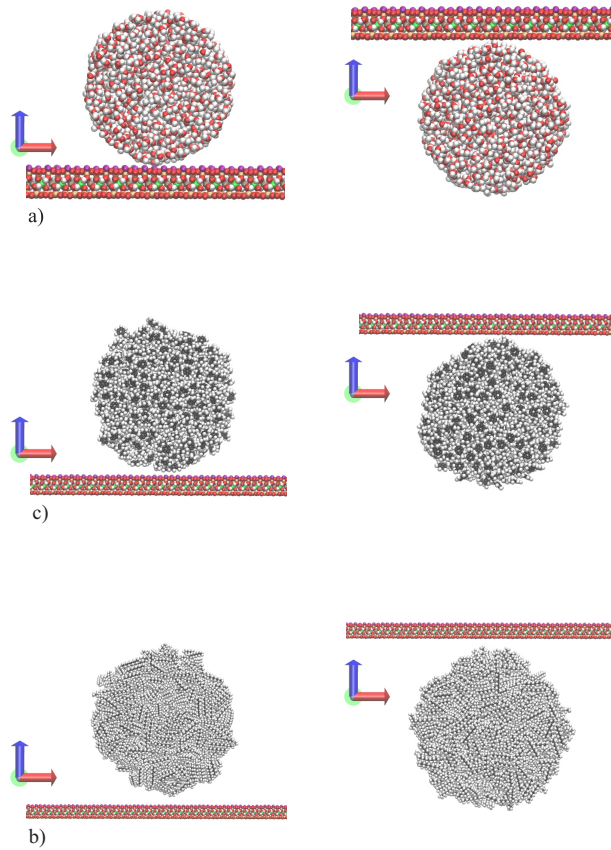
Según Šolc et al. (2011), un número mínimo de 500 moléculas de agua no altera la mojabilidad de la misma; gracias a esto, se decidió usar un radio gota cilíndrica de $20 \text{ \AA}$, en el cuál,

se empaquetaron 1134 moléculas de agua para la superficie basal por medio del software *Packmol* (Martínez et al., 2009). Con lo cual, la celda unidad ortorrómbica basal se replicó paralela al eje *a* 40 veces, de tal forma que las dimensiones de la superficie de illita usadas para la gota cilíndrica de agua de la superficie basal es de 207.976 Å, en *x*, 26.9445 Å, en *y*, y 10.024 Å, en *z*; es decir corresponde a replicar la celda unidad ortorrómbica basal de la illita 40x3x1 unidades.

Para las gotas de aceites no se tenía registro de la cantidad necesaria para medir el ángulo de contacto. Pruebas preliminares que se realizaron en la presente investigación, permitieron establecer de manera cualitativa que, con aproximadamente 500 moléculas es posible establecer un lente sobre una superficie que no tiende a evaporarse rápidamente. De esta forma, se decidió usar 500 moléculas para los dos modelos de aceites. En el caso del tolueno y el decano, para que *Packmol* pudiera empaquetar en una gota cilíndrica con la altura establecida de 26.9445 Å, el radio del cilindro se debió ajustarse a 32.5 y 50 Å, respectivamente. Las dimensiones de la superficie de illita usadas (calculadas con el algoritmo de excel) para las gotas cilíndricas de tolueno y decano son 311.964 Å, en *x*, 26.9445 Å, en *y*, y 10.024 Å, en *z*, y 436.7496 Å, en *x*, 26.9445 Å, en *y*, y 10.024 Å, en *z*, respectivamente; es decir, corresponden a replicar la celda unidad ortorrómbica basal de la illita 60x3x1 y 84x3x1 unidades, respectivamente. En la fig. 19 se presentan las configuraciones iniciales de las gotas cilíndricas del agua (19a), tolueno (19b) y decano (19c), en la superficie basal en los planos 001 (izquierda) y 00 $\bar{1}$ (derecha).

3.4.2. Configuraciones iniciales sobre la superficie del borde perpendicular al eje *y*, plano 010. Debido a los problemas expuestos en la subsección 3.3.2 con respecto la incapacidad de mantener condiciones periódicas de frontera sobre en el eje *c* de las celdas unidades ortorróm-

Figura 19. Gotas cilíndricas de agua (a)), tolueno (b)) y decano (c)) sobre superficie basal en los planos 001 (izquierda) y 00 $\bar{1}$ (derecha).



bicas y cajas de simulación ortorrómbicas por el desplazamiento coherente de los átomos para lograr cajas de simulación ortorrómbicas; se seleccionó que la altura de las gotas cilíndricas fueran paralelas al eje x . De tal forma que, la mínima altura de las gotas cilíndricas (acostadas sobre la superficie) sea igual a la longitud mínima de la caja de simulación en x , y como, la longitud del eje cristalográfico a de la celda unidad monoclinica para el borde es de $a = 10.3988 \text{ \AA}$, es necesario replicar tres veces la celda unidad en b para cumplir con la regla del cutoff. La altura del cilindro es de $31.1964 \text{ \AA}$. De manera similar, como el cutoff es de $10 \text{ \AA}$, y, la longitud del eje b de la celda unidad monoclinica del borde de la illita es de $11.5000 \text{ \AA}$, basta con una sola unidad del mine-

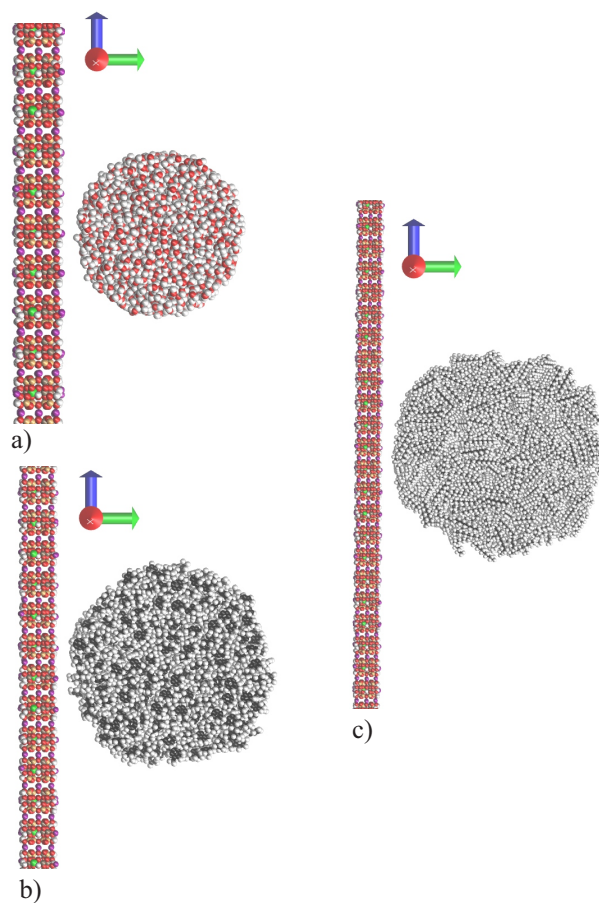
ral en y para lograr que los átomos que están en cada una de las hojas tetraédricas u octaédricas interactúen con los átomos de los fluidos postrados en la superficie del borde.

Con la ayuda del algoritmo de excel creado (subsección 3.4.1), se establecieron las dimensiones de los cilindros y las superficies de la illita. Se emplearon los mismo radios de las gotas cilíndricas de las superficies basales (agua 20 Å, tolueno 32.5 Å y decano 50 Å) con la intención de mantener proporcionalidad entre las gotas del borde y la superficie basal. Como en este caso se aumentó la altura del cilindro, el número de moléculas en las gotas cilíndricas de los tres fluidos debería aumentar también: 1298 para el agua, 570 para el tolueno y 570 para el decano.

Las dimensiones de la superficie de illita del borde perpendicular al eje y usadas (calculadas con el algoritmo de excel) para las gotas cilíndricas de agua, tolueno y decano son: 31.1964 Å, en x, 11.5000 Å, en y, y 240.576 Å, en z; 31.1964 Å, en x, 11.5000 Å, en y, y 330.792 Å, en z; y 31.1964 Å, en x, 11.5000 Å, en y, y 461.104 Å, en z, respectivamente; es decir, corresponden a replicar la celda unidad monoclinica del borde de la illita 6x1x24, 6x1x33 y 6x1x46 unidades, respectivamente, y desplazar los átomos de manera coherente para que las cajas de simulación sean ortorrómbicas. En la fig. 20 se presentan las configuraciones iniciales de las gotas cilíndricas del agua (20a), tolueno (20b) y decano (20c), en los sobre la superficie del borde en el 010.

En la tabla 3 se resumen el número de átomos usados para cada uno de las diferentes configuraciones iniciales. Como en ella se observa, los sistemas de agua-decano fueron los de mayor número de átomos.

Figura 20. Gotas cilíndricas de agua (a)), tolueno (b)) y decano (c)) sobre sobre la superficie del borde en el 010.



4. Humectabilidad: ángulos de contacto

4.1. Cálculo de los ángulos de contacto

Todas las configuraciones iniciales de la sección 3.4, se simularon en un ensamble *NVT* a una temperatura de 300 K durante 3 ns. Los tiempos de simulación variaron entre los cinco y quince días, dependiendo del uso o no de paralelización con *GPU*. Las figuras 27 y 28 del apéndice 2, presentan instantáneas a 3 ns de simulación de todos los sistemas illita-fluidos sobre los planos 00 $\bar{1}$

Tabla 3

Átomos totales en las diferentes configuraciones.

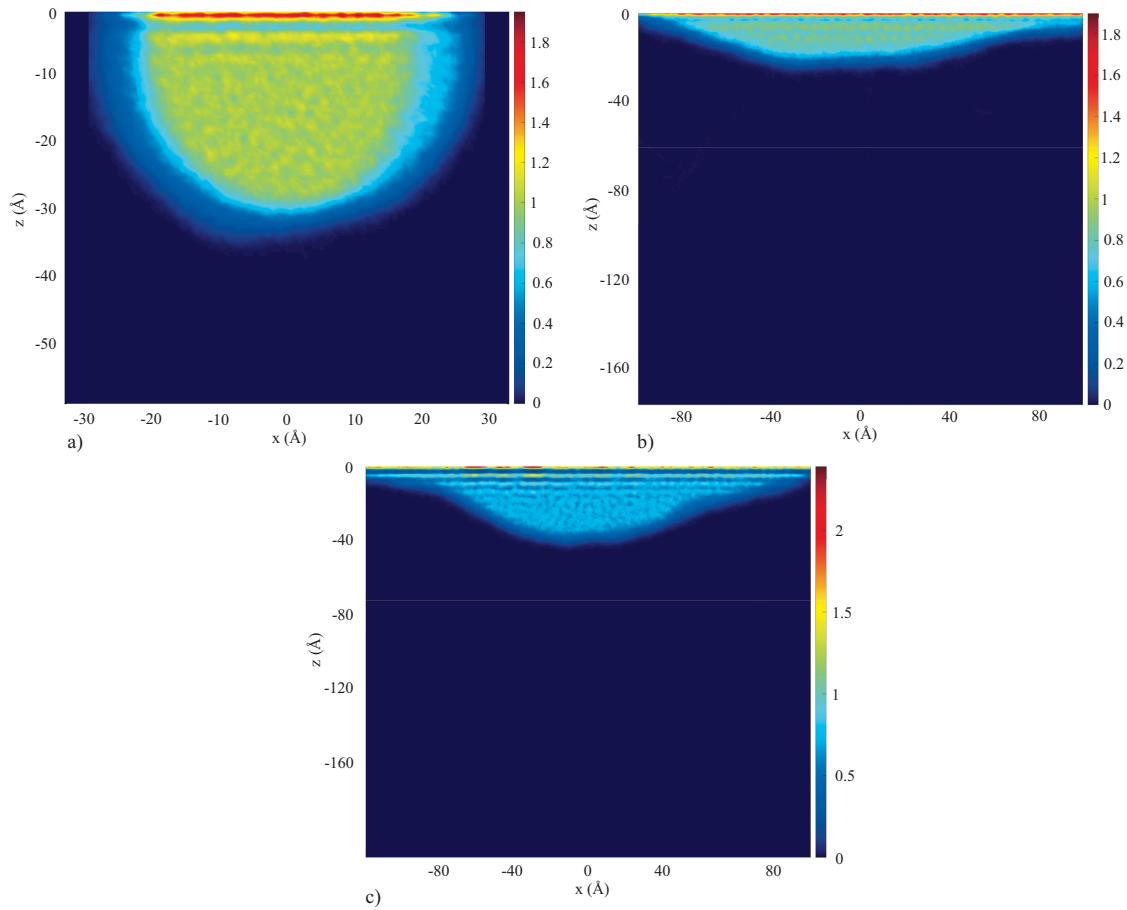
<i>Sistema</i>	<i>Basal 001</i>	<i>Basal 010</i>	<i>Borde 010</i>
<i>Illita (átomos)</i>	5040	5040	15552
<i>Agua (moléculas)</i>	1134	1134	1298
<i>Total átomos</i>	8442	8442	19446
<i>Illita (átomos)</i>	7560	7560	21384
<i>Tolueno (moléculas)</i>	500	500	570
<i>Total átomos</i>	15060	15060	29934
<i>Illita (átomos)</i>	10584	10584	29808
<i>Decano (moléculas)</i>	500	500	570
<i>Total átomos</i>	26584	26584	48048

y 001, respectivamente. La fig. 29 del apéndice 2, se presenta las instantáneas a 3 *ns* de simulación de todos los sistemas illita-fluidos el plano 010.

Entre el nanosegundo 0 y 2 de la simulación, las gotas cilíndricas se postraron sobre la superficie y el sistema alcanzó el equilibrio mecánico y termodinámico. Esto se comprobó mediante el análisis de las gráficas de Energía Potencial vs tiempo, la raíz de la desviación cuadrática media de las posiciones atómicas (*RMSD*, por sus siglas en inglés) vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. Las posiciones atómicas de los átomos de la illita, se fijaron en el espacio mediante el comando *set force* en LAMMPS, con lo cual la *RMSD* solo corresponde a las variaciones de las posiciones de las moléculas de los fluidos. En las figuras 31, 30 y 32 del apéndice 2, se muestran las gráficas en cuestión. Como en ellas se observa, la energía potencial de los diferentes sistemas illita-fluidos no varía a partir de 2 *ns*, a excepción del sistema illita-agua en la superficie de borde que llegó casi a los 2.5 *ns*. De manera similar, revisando las gráficas de *RMSD* vs tiempo y de la derivada del *RMSD* vs tiempo, se encontró que a partir del nanosegundo 1.5, el crecimiento de la

curva del $RMSD$ es constante, porque su derivada fluctúa alrededor de un valor específico en el tiempo siendo casi constante, lo que indica que las moléculas de los fluidos se mueven a velocidad constante, y principalmente al interior del fluido, lejos de la interface. Esto último también se verifica con la reproducción de la dinámica, en la que se observa que, la gota prácticamente se forma desde los 2 ns y las moléculas se mueven con mayor libertad en el seno de los fluidos.

Figura 21. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano $00\bar{1}$.



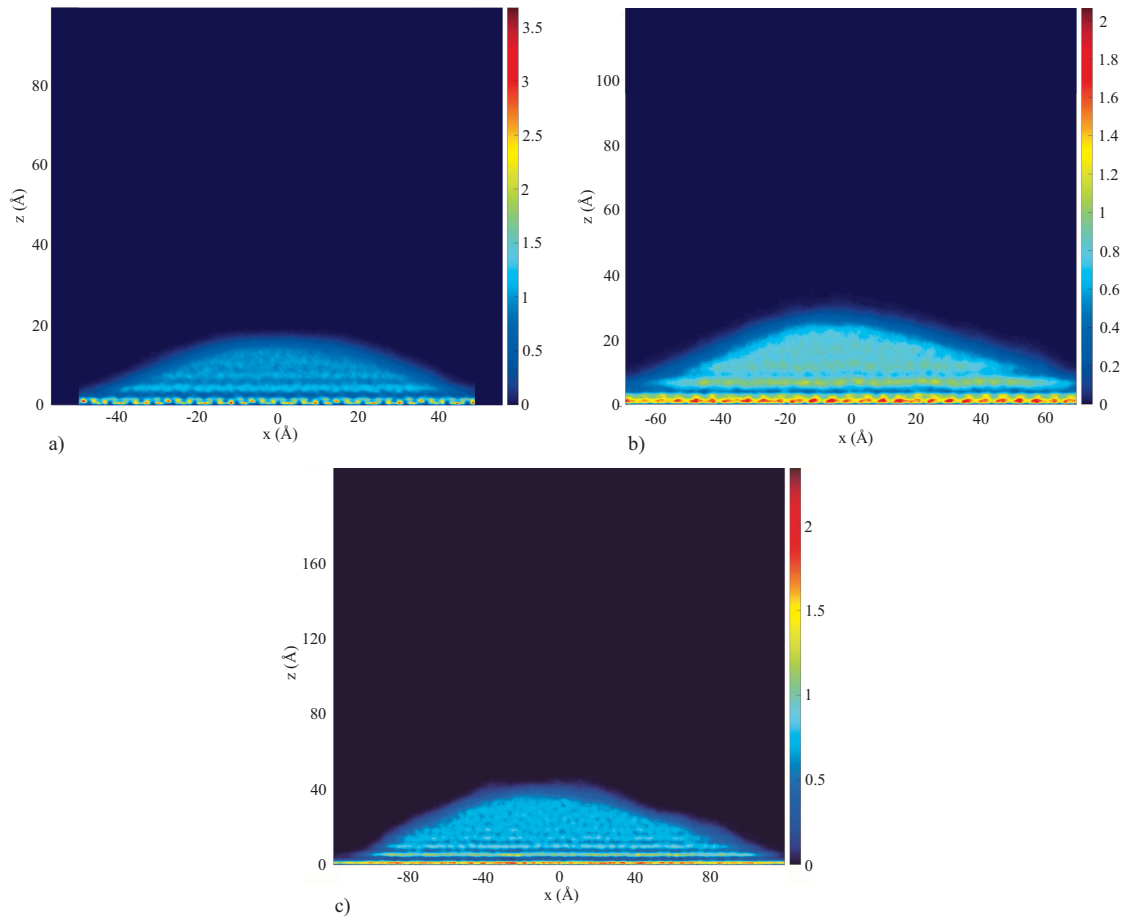
Para el cálculo del ángulo de contacto se toman perfiles de densidad perpendiculares a la altura de la gota cilíndrica. A través del comando *density/mass* en *LAMMPS*, se calcula la densidad

mediante ortoedros (x , y y z) de $0.5 \times 26.9445 \times 0.5 \text{ \AA}^3$, para la superficie basal, y, $31.1964 \times 0.5 \times 0.5 \text{ \AA}^3$, para la superficie del borde. Entre el nanosegundo 2 y 3 se calcula cada 1 fs la densidad de cada ortoedro, es decir 1 millón de veces en ese nanosegundo, y se promedia en 1 tiempo (1 ns) para imprimir el perfil de densidad, que, para la superficie basal corresponde a unas coordenadas x y z del centro de la cara $0.5 \times 0.5 \text{ \AA}^2$, de cada ortoedro y el valor de la densidad del mismo, y para la superficie de borde corresponden a unas coordenadas z y y del centro de la cara $0.5 \times 0.5 \text{ \AA}^2$ de cada ortoedro y el valor de la densidad del mismo. Las figuras 21 y 22, muestran los perfiles de densidad de todos los sistemas illita-fluidos de las superficies basales. La fig. 23, muestran los perfiles de densidad de todos los sistemas illita-fluidos de las superficies de borde. La barra de colores expresa la densidad en g/cm^3 .

A partir de los perfiles de densidad se calculan los límites del contorno de las gotas. Primeramente, se establece el eje que define la altura de cada una de las gotas extendidas; este corresponde a un eje perpendicular al plano sobre el que se extiende la gota cilíndrica, que, en este caso, son los planos $00\bar{1}$, 001 y 010 . Se establece que el origen de dicho eje (el cero de la altura), corresponde al tope de la superficie que interactúa con la gota. Por otra parte, también se calcula el centro de masa de la gota cilíndrica extendida sobre la superficie, para establecer el origen del eje que mide los diferentes radios de equilibrio. Una vez definidos estos dos ejes, se ajusta la ecua. 14 que establece cómo se relaciona el cambio de densidad con respecto al radio de la gota a una altura correspondiente (Šolc et al., 2011) para cada una de las gotas cilíndricas.

$$\rho(R) = \frac{\rho(f)}{2} \left(1 - \tanh\left(\frac{2(R - R_e)}{w}\right) \right) \quad (14)$$

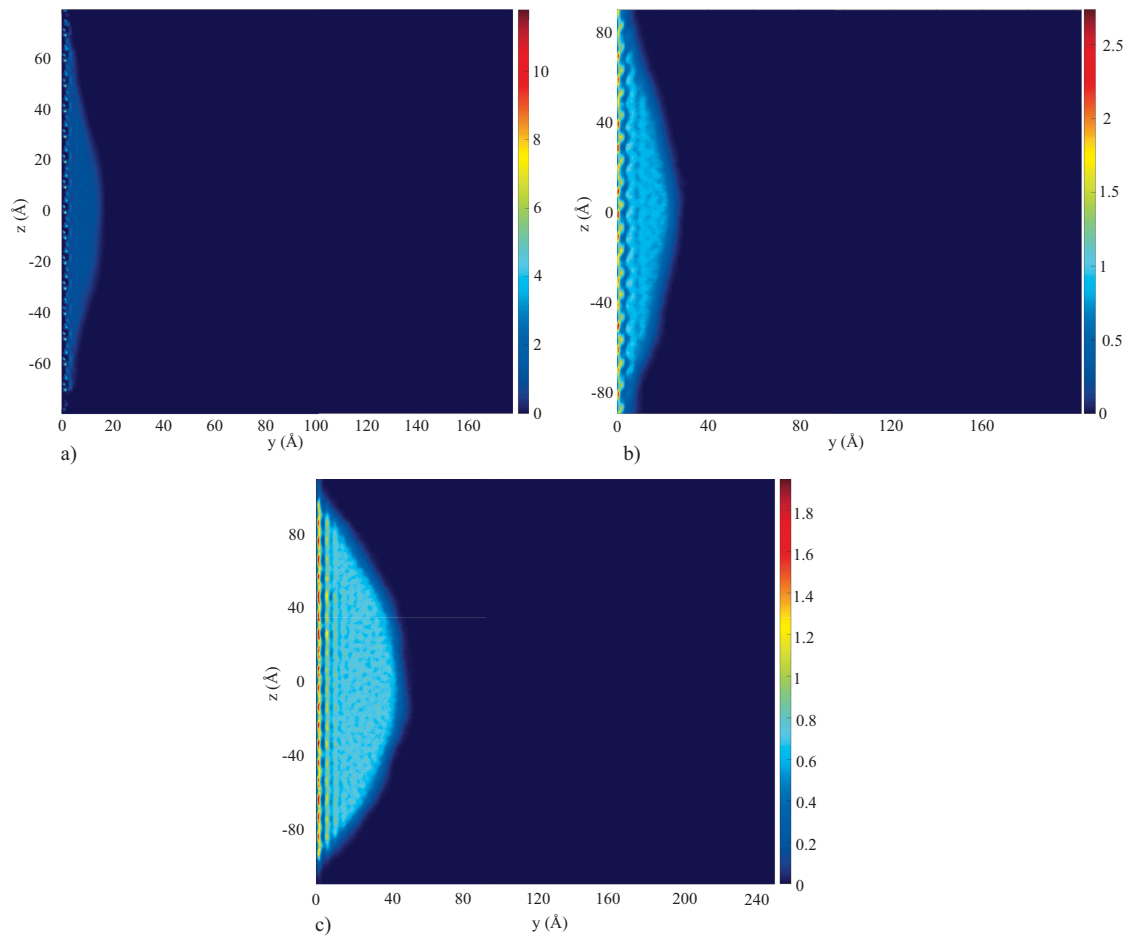
Figura 22. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano 001.



Donde $\rho(f)$ es la densidad aparente del fluido medida experimentalmente, obtenida en la literatura. R_e es el radio de equilibrio, que corresponde al radio donde la densidad de la gota es de un medio de la densidad aparente del fluido. Y, w es el espesor de la interface (Šolc et al., 2011).

Mediante la ecua. 14 se calculan dos radios de equilibrio R_e para cada una de las alturas: uno a la izquierda y el otro a la derecha para cada una de las gotas. Se grafica en gráficas individuales *altura de la gota vs R_e izquierdo*, y *altura de la gota vs R_e derecho* de cada una de las gotas

Figura 23. Perfiles de densidad. En a, sistema illita-agua. En b y c sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie del borde en el plano 010.



extendidas y se ajusta la ecua. 15 de la circunferencia.

$$R^2 = (X - X_c)^2 + (Y - Y_c)^2 \quad (15)$$

Donde R corresponde al radio, y X_c y Y_c al centro de la circunferencia que se ajusta a las gráficas de *altura de la gota* vs R_e . En las figuras 33, 34 y 35 del apéndice 2, se presentan las

dieciocho gráficas de *altura de la gota vs R_e izquierdo*, y *altura de la gota vs R_e derecho* para cada de los tres fluidos en los tres planos 00 $\bar{1}$, 001 y 010.

Por último, para calcular el ángulo de contacto θ_c , se deriva la ecuación ajustada de la circunferencia de la izquierda y la derecha de cada una de las gotas; se evalúa la derivada cuando la altura es igual a cero, y se calcula la tangente inversa de dicho valor, como se muestra en las figuras 33, 34 y 35 del apéndice 2. La altura igual a cero en la circunferencia corresponde a la línea de tensión entre las tres fases sólido-líquido-gas. Para las gráficas de *altura de la gota vs R_e izquierdo*, si el ángulo obtenido es menor que cero, se le suma 180 para determinar θ_c izquierdo; mientras que, si el ángulo calculado es mayor que 0, éste corresponde directamente al ángulo de contacto θ_c izquierdo. Por otra parte, en las gráficas de *altura de la gota vs R_e derecho* si el ángulo obtenido es menor que cero, basta con tomar el valor absoluto para establecer el ángulo de contacto θ_c derecho; mientras que, si el ángulo obtenido es mayor que 0, el ángulo de contacto θ_c derecha corresponde a la resta de este valor a 180. El promedio de θ_c izquierdo y θ_c derecha, corresponde al ángulo de contacto θ_c de la mojabilidad de la superficie de la illita al fluido. En las figuras 33, 34 y 35 del apéndice 2, se muestra de color verde la recta tangente con pendiente igual al ángulo de contacto θ_c .

En la tabla 4 se exponen los ángulos de contactos calculados y el ángulo de contacto con su respectiva incertidumbre de la humectabilidad de la illita en los planos basales y del borde a cada fluido.

Tabla 4

Humectabilidad de la illita a los fluidos.

<i>Sistema</i>	θ_c <i>izq</i>	θ_c <i>der</i>	θ_c
<i>Superficie basal 00$\bar{1}$</i>			
<i>Illita – agua</i>	108.1400°	110.0800°	109.1100° $\pm$ 0.9700°
<i>Illita – tolueno</i>	25.4570°	17.2350°	21.3460° $\pm$ 4.1110°
<i>Illita – decano</i>	46.0920°	44.8260°	45.4590° $\pm$ 0.6330°
<i>Superficie basal 001</i>			
<i>Illita – agua</i>	25.3820°	26.7730°	26.0775° $\pm$ 0.69550°
<i>Illita – tolueno</i>	29.1100°	22.7200°	25.9150° $\pm$ 3.1950°
<i>Illita – decano</i>	35.9030°	26.775°	31.3390° $\pm$ 4.5640°
<i>Superficie del borde 010</i>			
<i>Illita – agua</i>	15.3900°	13.4770°	14.4335° $\pm$ 0.9565°
<i>Illita – tolueno</i>	22.0450°	22.4000°	22.2225° $\pm$ 0.1775°
<i>Illita – decano</i>	47.9260°	42.4440°	45.1805° $\pm$ 2.7410°

4.2. Análisis de resultados

En las figuras 27, 28 y 29 del apéndice 2, se muestran a algunas moléculas de los fluidos en el plano opuesto del que se extendió la gota. Este fenómeno no corresponde a la difusividad de las moléculas a través de la superficie; si no, corresponde a moléculas que se evaporaron del lente y transpasaron la caja de simulación hasta llegar a sus réplicas vecinas por la superficie opuesta a la que se encontraban. En ninguna de las simulaciones se encontró fenómenos de absorción de los fluidos al interior de la estructura cristalina. Las densidades de las gotas no son homogéneas, especialmente cerca a la superficie.

La densidad de los fluidos a 300 K es de 1.0 g/cm³, 0.867 g/cm³ y 0.72 g/cm³, para el agua, tolueno y decano, respectivamente (Linstrom, 1997). La polaridad de los modelos se expresa mediante los parámetros de los potenciales de Lennard-Jones y Coulomb. En orden descendente,

la polaridad de los fluidos modelo usados en la presente investigación es: agua, tolueno y decano.

4.2.1. Superficie basal 00 $\bar{1}$. En la superficie de la illita del plano 00 $\bar{1}$ se presentan iones Si^{4+} y O^{2-} . Como se observa en la fig. 21a, la superficie es hidrofóbica, es decir, las moléculas de agua prefieren concentrarse en el seno de la gota que sobre la superficie de contacto con la illita. Esto se confirma cuantitativamente con su ángulo de contacto de $109.1100^\circ \pm 0.9700^\circ$. Cerca a la superficie, se generó una capa de un espesor de 1 - 1.2 Å, aproximadamente, la cual corresponde a una capa monomolecular relativamente homogénea de moléculas de agua y con una densidad de 1.8 g/cm^3 . A esta capa, le sigue una capa de agua con menor densidad con respecto a la primera, que separa a la primera capa del seno de la gota. Al interior de la gota la densidad es de aproximadamente 1 g/cm^3 .

El tolueno y el decano (fig. 21b y fig. 21c) son mojantes a esta superficie; esto se confirma cuantitativamente con sus ángulos de contacto de $21.3460^\circ \pm 4.1110^\circ$ y $45.4590^\circ \pm 0.6330^\circ$, respectivamente. Sin embargo, el tolueno es más mojante a la superficie que el decano. En este caso, también se observa la formación de una primera capa de alta densidad de aproximadamente 1 Å de espesor con densidad 1.8 g/cm^3 para el tolueno, y, 2 Å de espesor con densidad 2.5 g/cm^3 para el decano, las cuales corresponden a capas monomoleculares de tolueno y decano. Estas capas monomoleculares, son moléculas de tolueno y decano que se aproximan de manera plana (como si se "acostaran") sobre la superficie. Dentro de la estructura de las gotas de tolueno y decano se observa lo que aparentemente podría ser un ordenamiento en capas monomoleculares hasta de 2 capas adicionales a la capa que se encuentra en contacto con la superficie; estas capas tienen densidades de 1.2 y 1.5 g/cm^3 , respectivamente, que separan a la superficie con el seno de la

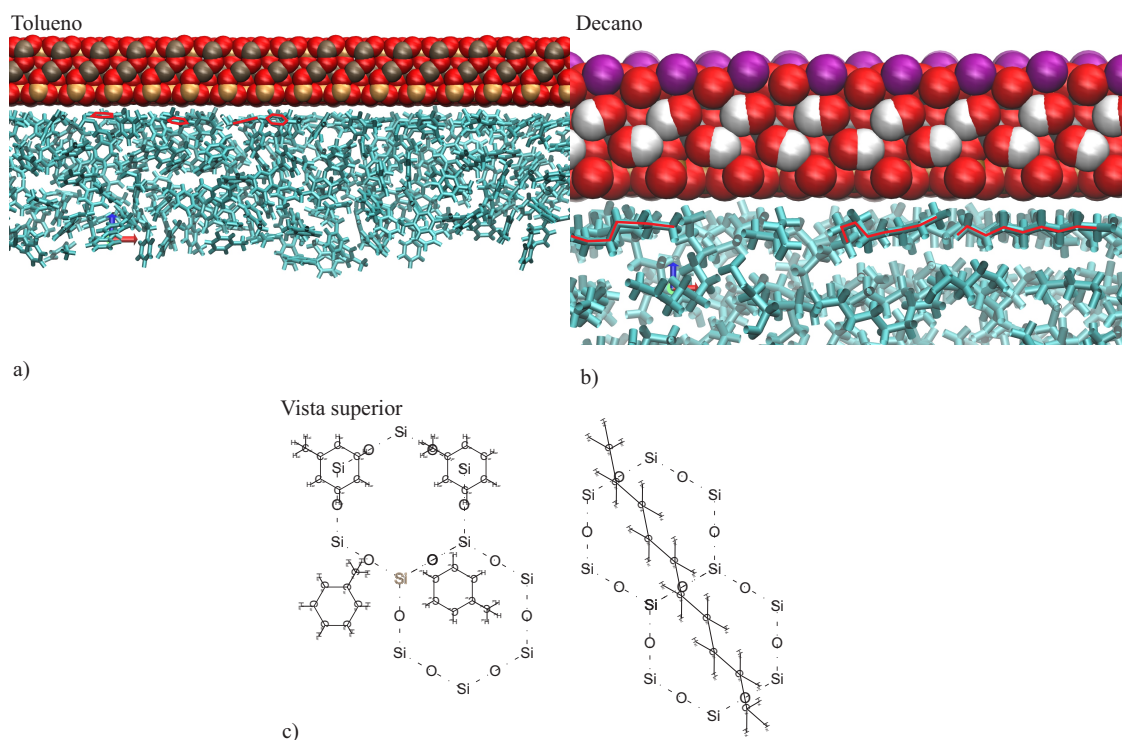
gota. La densidad al interior de las gotas varía entre 0.8 y 1 g/cm^3 para el tolueno, y 0.7 y 0.8 g/cm^3 para el decano.

Todos los fluidos presentan protones enlazados a aniones de oxígeno o carbono en su estructura. Las moléculas orgánicas de tolueno y decano son mucho más mojantes a la superficie de illita que el agua. Esto se debe principalmente a que la fuerza resultante entre interacciones de cohesión y adhesión de las moléculas de los sistemas orgánicos-illita (probablemente de dispersión de London) es más fuerte que la fuerza resultante entre interacciones de cohesión y adhesión de las moléculas del sistema agua - illita (puentes de hidrógeno agua-agua y puentes de hidrógeno agua-superficie). De manera aproximada al comparar las energías en las "distancias de equilibrio" mediante los parámetros de Lennard - Jones y Coulomb de los oxígenos e hidrógenos del agua con los carbonos e hidrógenos de las moléculas orgánicas, se encuentra que la carga eléctrica de los oxígenos del agua es entre 3 y 848 veces mayor que la de los carbonos de las moléculas orgánicas, por lo que la repulsión entre los oxígenos superficiales de la illita y los oxígenos de las moléculas de agua es mayor que la repulsión entre los oxígenos superficiales de la illita y los carbonos de las moléculas orgánicas, de tal forma que la energía intermolecular aproximada de la interacción agua-illita es entre 0.0160 y 0.1904 veces la energía intermolecular aproximada de la interacción de los sistemas orgánicos-illita.

Por otra parte, el tolueno es más mojante a la superficie que el decano, situación que nuevamente se explica por el hecho de que los carbonos alifáticos son entre 2 y 270 veces más cargados eléctricamente que los aromáticos y por tanto son más repulsivos a los oxígenos de la superficie de la illita. Además, estéricamente hablando, la geometría pseudo hexagonal de los oxígenos y silicios

tetraédricos (cargados positivamente) de la illita y la geometría hexagonal del anillo aromático del tolueno, permiten que, tanto los carbonos del anillo aromático interactúen con los silicios tetraédricos y que al mismo tiempo los protones alifáticos y aromáticos del tolueno interactúen con los oxígenos de la superficie de la illita; situación que no ocurre en las moléculas de decano, porque todos los átomos de carbono se encuentran impedidos estéricamente por los protones que los rodean, de tal forma que no permiten que los carbonos alifáticos interactúen con los silicios tetraédricos. Las interacciones entre la illita-tolueno e illita-decano son mostradas en la fig. 24; como en ella se observa, las estructuras del tolueno y decano se encuentran "acostadas" sobre la superficie.

Figura 24. En a y b moléculas de agua y tolueno interactuando con la superficie del borde en el plano $00\bar{1}$, respectivamente. En c, vista superior de las interacciones illita-tolueno e illita-decano en el plano $00\bar{1}$. El color rojo representa la cadena estructural principal de las moléculas.



4.2.2. Superficie basal 001. En la superficie de la illita del plano 001 se presentan iones K^+ , Si^{4+} , Al^{3+} (tetraédrico) y O^{2-} . La relación entre los Si^{4+} y los Al^{3+} (tetraédrico) en la hoja tetraédrica es de 3/1.

Como se observa en la fig. 22a, la superficie es muy hidrofílica, es decir, las moléculas de agua se concentran más fuertemente sobre la superficie de contacto con la illita que en el seno de la gota. Esto se confirma cuantitativamente con su ángulo de contacto de $26.0775^\circ \pm 0.69550^\circ$. Cerca a la superficie, se generó una capa en forma de "zigzag" o "surco" de un espesor de 2 - 2.2 Å, aproximadamente, la cual corresponde a una capa monomolecular relativamente homogénea de densidad entre 2.5 y 3.7 g/cm³, en esta capa las moléculas de agua "suben" cada vez que se encuentran con un ion potasio y bajan entre potasio y potasio a formar puentes de hidrógeno con los oxígenos de la superficie. A esta primera capa, le sigue una segunda capa de agua con densidad de 1.5 g/cm³, que separa a la primera capa del seno de la gota. Al interior de la gota la densidad es de aproximadamente 1 g/cm³. El incremento drástico de la mojabilidad del agua a la superficie basal, se debe al aumento de las interacciones entre la superficie y las moléculas de agua, en la cual, no solo se encuentran los puentes de hidrógeno de los oxígenos de la superficie con los hidrógenos del agua, si no, también, las interacciones atractivas entre los iones potasio y las moléculas de agua, en las cuales, estas últimas tienden a rodear los iones potasio, solvatándolos parcialmente.

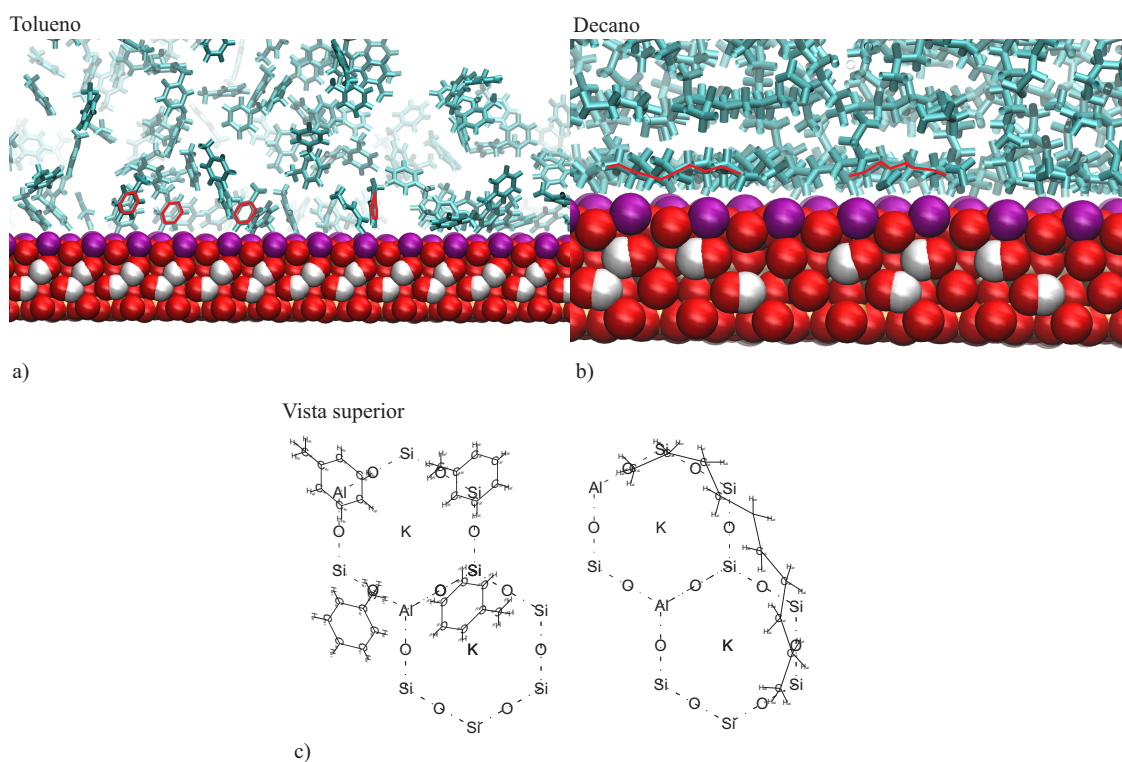
El tolueno y el decano (fig. 22b y fig. 22c) también son mojantes a esta superficie; esto se confirma cuantitativamente con sus ángulos de contacto de $25.9150^\circ \pm 3.1950^\circ$ y $31.3390^\circ \pm 4.5640^\circ$, respectivamente. Sin embargo, el tolueno es más mojante a la superficie que el decano.

En este caso, también se observa la formación de una primera capa de alta densidad de aproximadamente $3.66 \text{ \AA}$ de espesor con densidad 2 g/cm^3 para el tolueno, y $1.5 \text{ \AA}$ de espesor con densidad 2.4 g/cm^3 para el decano; las cuales corresponden a capas monomoleculares de tolueno y decano. Estas moléculas de la capa monomolecular de tolueno y decano, no se aproximan horizontalmente ("acostadas") sobre la superficie como en el plano $00\bar{1}$, porque los iones potasio de la superficie no se los permiten (impedimento estérico); sino que, se aproximan a la superficie de manera inclinada para el tolueno; y horizontal o "acostada" pero con la estructura flexionada para el decano. Dentro de las gotas de tolueno y decano se muestra lo que aparentemente podría ser un ordenamiento en más capas monomoleculares; hasta de 2 capas adicionales con densidades de 1.3 y 1.5 g/cm^3 , respectivamente que separan a la superficie con el seno de la gota. La densidad al interior de las gotas varía entre 0.8 y 1 g/cm^3 para el tolueno, y 0.7 y 0.8 g/cm^3 para el decano.

Todos los fluidos presentan protones enlazados a aniones de oxígeno o carbono en su estructura. Las moléculas orgánicas de tolueno y decano son menos mojantes a la superficie de illita que el agua. Esto se debe a que las moléculas de los fluidos orgánicos, al tener más protones por molécula, tienden a repelerse más con los cationes de potasio de la superficie. Además, al comparar los parámetros de carga de los oxígenos del agua con los carbonos de las moléculas orgánicas, se encuentra que la carga eléctrica de oxígenos del agua es entre 3 y 848 veces mayor que la de los carbonos de las moléculas orgánicas, por lo que la atracción entre los cationes de potasio con los oxígenos de las moléculas de agua, es mayor que la atracción entre los cationes de potasio con los carbonos de las moléculas orgánicas. Por otra parte, el tolueno es estadísticamente, igual de mojante a la superficie que el decano. El incremento de la mojabilidad del decano con respecto a la

superficie basal del plano $00\bar{1}$ (subsección 4.2.1) se justifica en que al estar los cationes de potasio en la superficie, las moléculas de decano se flexionan para rodear a los potasios, lo que permite que más moléculas quepan por unidad de superficie para formar interacciones con los oxígenos basales de la illita, e interacciones entre los carbonos y potasios superficiales. Las interacciones entre la illita-tolueno e illita-decano de la superficie 001 , son mostradas en la fig. 25; Como en ella se observa, las estructuras del tolueno y decano se encuentran inclinadas y flexionadas sobre la superficie (color rojo), respectivamente.

Figura 25. En a y b moléculas de agua y tolueno interactuando con la superficie del borde en el plano 001 , respectivamente. En c, vista superior de las interacciones illita-tolueno e illita-decano en el plano 001 . El color rojo representa la cadena estructural principal de las moléculas.



4.2.3. Superficie del borde 010. En la superficie de la illita del plano 010 se presentan iones K^+ , Si^{4+} , Al^{3+} (octaédrico), O^{2-} e OH^- . Como se muestra en la fig. 16, la superficie 010 presenta iones potasio K^+ en el tope de la celda unidad los cuales son potasios intercapas, pero que pueden interactuar con los fluidos porque están parcialmente descubiertos en la superficie del borde 010, y también iones potasio K^+ que están directamente en la superficie 010 y que están totalmente descubiertos para interactuar con los fluidos.

Como se observa en la fig. 23a, la superficie es muy hidrofílica, es decir, las moléculas de agua se concentran más sobre la superficie de contacto con la illita que en el seno de la gota. Esto se confirma cuantitativamente con su ángulo de contacto de $14.4335^\circ \pm 0.9565^\circ$. Cerca a la superficie, se generó dos capas en forma de "zigzag" o "surcos" de un espesor de aproximadamente 2 - 2.2 Å cada una; cada capa o "zigzag", corresponde a una capa monomolecular relativamente homogénea de densidad entre 8 y 11 g/cm³. En el caso de la primera capa o zigzag, las moléculas de agua "suben" cada vez que se encuentran con un ión potasio de intercapa parcialmente descubierto, y "bajan" estos potasios a formar puentes de hidrógeno con los hidroxilos de la superficie del borde. En el caso de la segunda capa o zigzag, las moléculas de agua "suben" cada vez que se encuentran con un ión potasio descubierto totalmente sobre la superficie, y "bajan" para entre estos potasios para formar puentes de hidrógeno con los hidroxilos de la superficie del borde. El incremento drástico de la mojabilidad del agua con respecto a las superficies basales, se justifica en el aumento de las interacciones entre la superficie y las moléculas de agua, en la cual, no solo se encuentran los puentes de hidrógeno formados entre los protones del agua y los oxígenos de

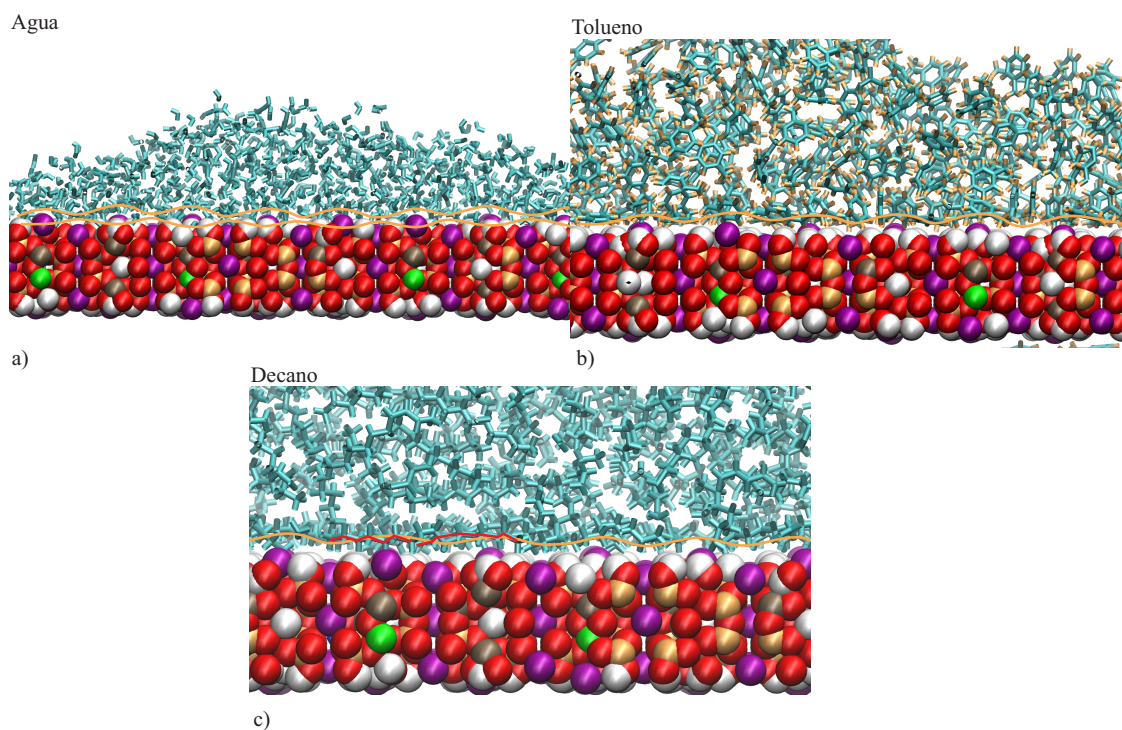
la superficie, si no, también, las interacciones atractivas entre los iones potasio y los puentes de hidrógenos entre los protones de los hidroxilos de la superficie y los oxígenos de las moléculas de agua.

El tolueno y el decano (fig. 23b y fig. 23c) también son mojantes a esta superficie; esto se confirma cuantitativamente con sus ángulos de contacto de $22.2225^\circ \pm 0.1775^\circ$ y $45.1805^\circ \pm 2.7410^\circ$, respectivamente. Sin embargo, el tolueno es más mojante a la superficie que el decano. En este caso, también se observa la formación de una primera capa de alta densidad de aproximadamente $3.2 \text{ \AA}$ de espesor con densidad 2.5 g/cm^3 para el tolueno, y $3.6 \text{ \AA}$ de espesor con densidad 1.8 g/cm^3 para el decano; las cuales corresponden a capas monomoleculares de tolueno y decano. Las moléculas de esta capa monomolecular de tolueno y decano, no se aproximan horizontalmente sobre la superficie como en el plano $00\bar{1}$, porque los iones potasio de la superficie no se los permite (impedimento estérico); sino que, se aproximan a la superficie de manera inclinada generando una especie de "zigzag" o "surco" en el tolueno (como el agua); y horizontal o "acostada" pero con la estructura flexionada para el decano, la cual también forma un "zigzag" o "surco" menos pronunciado que el del agua y el tolueno. Se resalta que el agua y tolueno forman el surco a partir de la interacción entre muchas moléculas con la superficie, mientras que, en el decano, parece que los arcos del surco son formado por la flexión de la estructura de una sola molécula de decano. Dentro de las gotas de tolueno y decano se muestra lo que aparentemente podría ser un ordenamiento en más capas monomoleculares; hasta 2 capas adicionales con densidades de 1 y 1.2 g/cm^3 , respectivamente que separan a la superficie con el seno de la gota. La densidad al interior de la gota varía entre 0.8 y 0.9 g/cm^3 para el tolueno, y 0.7 y 1 g/cm^3 para el decano.

Todos los fluidos presentan protones enlazados a aniones de oxígeno o carbono en su estructura. Las moléculas orgánicas de tolueno y decano son menos mojantes a la superficie de illita que el agua. Esto se debe principalmente a que las moléculas de los fluidos orgánicos, al tener más protones por molécula, tienden a repelerse más que en el caso del agua con los cationes de potasio y los protones de los hidroxilos de la superficie. Además, al comparar los parámetros de Lennarda-Jones de Coulomb de los oxígenos del agua con los carbonos de las moléculas orgánicas, se encuentra que la carga eléctrica de oxígenos del agua es entre 3 y 848 veces mayor que la de los carbonos de las moléculas orgánicas, por lo que la atracción entre los cationes de potasio y los protones de los hidroxilos superficiales de la illita con los oxígenos de las moléculas de agua es mayor que la atracción entre los cationes de potasio superficiales de la illita con los carbonos de las moléculas orgánicas.

Por otra parte, el tolueno es más mojante a la superficie que el decano. Esto se justifica en que al estar los cationes de potasio en la superficie y los grupos hidroxilos, las moléculas de decano presentan un impedimento estérico para poder interactuar aún más con la superficie, de tal forma que deben inclinarse y solo una parte de la molécula interactúa con la superficie de la illita. Las interacciones illita-agua, illita-tolueno e illita-decano de la superficie 010 se muestran en la fig. 26. Como en ella se observa, las estructuras del tolueno y decano se encuentran inclinadas y flexionadas sobre la superficie (color rojo), respectivamente. De color melocotón se muestra el doble surco del agua (fig. 26a) y el surco formado por el tolueno (fig. 26c).

Figura 26. En a, b y c: moléculas de agua, tolueno y de decano interactuando con la superficie del borde en el plano 010, respectivamente. De rojo se representa la cadena estructural principal de las moléculas. De color melocotón se muestra los surcos formados por las moléculas.



5. Conclusiones

A partir de los desarrollos presentados y los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado, es posible enunciar lo siguiente.

Las superficies basales de la illita modelo sobre los planos 001 y $00\bar{1}$ son igualmente mojadas por el tolueno, ya que no existen diferencias considerables entre los ángulos de contacto en estas dos superficies basales ($25.9150^\circ \pm 3.1950^\circ$ y $21.3560^\circ \pm 4.1110^\circ$). Además, la presencia de los iones K^+ sobre la superficie basal 001 aumenta considerablemente la mojabilidad de la illita al decano y principalmente al agua, reduciendo el ángulo de contacto en 83.0325° para el agua y

14.1200° para el decano con respecto a la superficie basal 00 $\bar{1}$. La presencia de los iones K^+ en el centro de los pseudoheptágonos de los oxígenos de la hoja basal, confiere una mojabilidad mixta a la superficie de illita: es mojada al agua y a aceites aromáticos y alifáticos. De manera similar, la superficie de borde de la illita modelo sobre el plano 010 presenta mojabilidad mixta: ángulos de contacto de 14.4335° $\pm$ 0.9565° para el agua, 22.2225° $\pm$ 0.1775° para el tolueno y 45.1805° $\pm$ 2.7410° para el decano, a pesar de que su superficie era químicamente diferente a las superficies basales, pues los oxígenos superficiales se encontraban protonados.

Las diferencias entre las mojabilidades al decano de las superficies de la illita modelo y el grosor de las capas de alta densidad, permite establecer que el ángulo de contacto de una superficie es fuertemente influenciado por la composición química, y la estructura de la superficie y del fluido: el cambio de posición de un ión en la superficie, así como la disposición de los mismos, genera impedimentos estéricos que reducen o incrementan las fuerzas adhesivas con respecto a las cohesivas en regiones específicas de la superficie.

La superficie del borde 010 de la illita genera un ordenamiento de más de dos capas al interior de las gotas debido a la propagación de la estructura superficial a través del seno de las gotas.

Mediante la Dinámica Molecular es posible estudiar y comprender los fenómenos de las propiedades petrofísicas de los yacimientos convencionales y no convencionales en la industria del

petróleo.

6. Recomendaciones

Como se mencionó en la sección de análisis de resultados, en casi todas las superficies se encontró un ordenamiento a través de capas en los fluidos por encima de la superficie. Sería interesante, verificar si con el paso del tiempo, el ordenamiento a través de capas sigue propagándose al seno del fluido. Y si esto ocurre, cómo afecta la geometría y el tamaño de la gota dicho ordenamiento. Por lo tanto, se recomienda realizar simulaciones mas largas que 3 ns, y variar tanto el tamaño de las gotas como la geometría de la misma para verificar esta hipótesis.

En la presente investigación, la fase gaseosa correspondía a las moléculas del fluido que se evaporaban. Valdría la pena realizar simulaciones donde las gotas estuvieran rodeadas por otros fluidos, por ejemplo, agua en aceites y aceites en agua. De tal forma que se pudiera verificar el cambio en el ángulo de contacto a la illita producto de agregar una tercera fase liquida. De la misma forma, se recomienda publicar estos resultados.

Referencias Bibliográficas

- Abascal, F., Aguirre, J., Andres-Leon, E., Bajic, D., Bau, D., and Bueren-Calabuig, J. A. (2014). *Bioinformatica con N*.
- Abdallah, W., Buckley, J. S., Carnegie, A., Edwards, J., Forham, E., Graue, A., Habashy, T., Seleznev, N., Signer, C., Hussain, H., Montaron, B., and Ziauddin, M. (2007). Los fundamentos de la mojabilidad. *Seminario Schlumberger sobre mojabilidad. Oilfield Review*.
- Amorocho, P. (2012). Influencia de la composicion mineral de rocas arcillosas en la estabilidad de pozos petroleros. *Boletin de Geologia*.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogia de arcillas de suelos*. Centro Interamericano de Documentacion e Informacion Agricola.
- Bickmore, B. R., Rosso, K. M., Nagy, K. L., Cygan, R. T., and Tadanier, C. J. (2003). Ad initio determination of edge surface structures for dioctaedral 2:1 phyllosilicates: implications for the acid-base reactivity.
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., and Zuckerman, D. M. (2019). Best practices for foundations in molecular simulations [article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1).
- Butt, H.-J., Graf, K., and Kappl, M. (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley.

- Chatfield, D. (2002). Christopher j. cramer: Essentials of computational chemistry: Theories and models. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 108(6):367–368.
- Chong, L. and Myshakin, E. M. (2020). The effect of residual water content on preferential adsorption in carbon dioxide - methane - illite clay minerals: A molecular simulation study. *ElSevier*.
- Clough, S. (2014). Decane. In *Encyclopedia of Toxicology*, pages 1144–1146. Elsevier.
- Cygan, R. T., Liang, J.-J., and Kalinichev, A. G. (2004). Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B*.
- Grossfield, A., Patrone, P. N., Roe, D. R., Schultz, A. J., Siderius, D., and Zuckerman, D. M. (2019). Best practices for quantification of uncertainty and sampling quality in molecular simulations [article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1).
- Hao, Y., Yuan, L., Li, P., Zhao, W., Li, D., and Lu, D. (2018). Molecular simulations of methane adsorption behavior in illite nanopores considering basal and edge surfaces. *Energy & Fuels*, 32(4):4783–4796.
- Jorgensen, W. L. and Tirado-Rives, J. (1988). The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6):1657–1666.
- Lammers, L. N., Bourg, I. C., Okumura, M., Kolluri, K., Sposito, G., and Machida, M. (2017).

- Molecular dynamics simulations of cesium adsorption on illite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490:608–620.
- Linstrom, P. (1997). Nist chemistry webbook, nist standard reference database 69.
- MacCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., and Stankiewicz, A. (2011). La geo-química básica del petróleo para la evaluación de rocas generadoras. *Seminario Schlumberger sobre mojabilidad. Oilfield Review*.
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., and Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13):2157–2164.
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer-Verlag.
- Mohammed, S. and Gadikota, G. (2020). Dynamic wettability alteration of calcite, silica and illite surfaces in subsurface environments: A case study of asphaltene self-assembly at solid interfaces. *Applied Surface Science*, 505:144516.
- Pan, B., Yin, X., and Iglauer, S. (2020). A review on clay wettability: From experimental investigations to molecular dynamics simulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285:102266.
- Plimpton, S., Kohlmeyer, A., Thompson, A., Moore, S., and Berger, R. (2020). LAMMPS stable release 29 october 2020.

- Quijano, S. H. and Perez, G. S. (2015). *Caracterizacion Mineralogica de la Formacion la Luna, en el Sinclinal de Nuevo Mundo Mediante Difraccion de Rayos X*. Universidad Nacional de Colombia.
- Schlumberger (2018a). Schlumberger oilfield glossary.
- Schlumberger (2018b). Schlumberger oilfield glossary.
- Šolc, R., Gerzabek, M. H., Lischka, H., and Tunega, D. (2011). Wettability of kaolinite (001) surfaces — molecular dynamic study. *Geoderma*, 169:47–54.
- Tarbut, E. J. and Lutgens, F. K. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una Introduccion a la Geologia Fisica*. Pearson Education, 8 edition.
- Tenney, C. M. and Cygan, R. T. (2014). Molecular simulation of carbon dioxide, brine, and clay mineral interactions and determination of contact angles. *Environmental Science & Technology*, 48(3):2035–2042.
- Vanommeslaeghe, K., Hatcher, E., Acharya, C., Kundu, S., Zhong, S., Shim, J., Darian, E., Guvench, O., Lopes, P., Vorobyov, I., and Mackerell, A. D. (2009). CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *Journal of Computational Chemistry*, pages NA–NA.
- Vanommeslaeghe, K. and MacKerell, A. D. (2012). Automation of the CHARMM general force field (CGenFF) i: Bond perception and atom typing. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(12):3144–3154.

- Vanommeslaeghe, K., Raman, E. P., and MacKerell, A. D. (2012). Automation of the CHARMM general force field (CGenFF) II: Assignment of bonded parameters and partial atomic charges. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(12):3155–3168.
- Xiong, J., Liu, X., Liang, L., Wei, X., and Xu, P. (2019). Investigation of the factors influencing methane adsorption on illite. *Energy Science & Engineering*, 7(6):3317–3331.
- Yu, W., He, X., Vanommeslaeghe, K., and MacKerell, A. D. (2012). Extension of the CHARMM general force field to sulfonyl-containing compounds and its utility in biomolecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 33(31):2451–2468.
- Zhang, L., Lu, X., Liu, X., Yang, K., and Zhou, H. (2016). Surface wettability of basal surfaces of clay minerals: Insights from molecular dynamics simulation. *Energy & Fuels*, 30(1):149–160.

Apéndices

Apéndice A. Tablas y figuras, importantes y complementarias del tercer capítulo

Parámetros del Campo de Fuerza de CLAYFF para la Illita Modelo

Tabla 5

Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza CLAYFF para la illita modelo.

Tipo de átomo	Especie	$\epsilon_{0,i}$ (kJ/mol)	$\sigma_{0,i}$ (Å)	q_i
K	Ión potasio acuoso	0.4184	3.3340	1.0000
Al_o	Aluminio octaédrico	$5.5639 * 10^{-6}$	4.2712	1.5750
Al_t	Aluminio tetraédrico	$7.7007 * 10^{-6}$	3.3020	1.5750
Si_t	Silicio tetraédrico	$7.7007 * 10^{-6}$	3.3020	2.1000
Mg_o	Magnesio octaédrico	$3.7781 * 10^{-6}$	5.2643	1.3600
O_b	Oxígeno puente	0.6502	3.1655	-1.0500
O_{bts}	Oxígeno puente con sustitución tetraédrica	0.6502	3.1655	-1.1688
O_{bos}	Oxígeno puente con sustitución octaédrica	0.6502	3.1655	-1.1808
O_{eAlo}	Oxígeno del borde en aluminio octaedrico	0.6502	3.1655	-1.1875
O_{eSit}	Oxígeno del borde en silicio tetraédrico	0.6502	3.1655	-0.9500
O_h	Oxígeno de hidroxilo	0.6502	3.1655	-0.9500
O_{hs}	Oxígeno de hidroxilo con sustitución	0.6502	3.1655	-1.0808
H_{OhOhs}	Hidrógeno de hidroxilos del bulto	0.0000	0.0000	0.4250
H_{Oe}	Hidrógeno de hidroxilos del bordes	0.0000	0.0000	0.4250

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Tabla 6

Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza CLAYFF para la illita modelo.

<i>Especies enlazadas</i>			
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	$k_{r,ij}$ (kJ/molÅ ²)	$r_{0,ij}$ (Å)
O_h	H_{OhOhs}	2318.5004	1.0000
O_{hs}	H_{OhOhs}	2318.5004	1.0000
O_{eAlo}	H_{Oe}	2318.5004	1.0000
O_{eSit}	H_{Oe}	2318.5004	1.0000

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Tabla 7

Parámetros del potencial armónico angular del campo de fuerza CLAYFF para la illita modelo.

<i>Ángulo interno</i>				
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	$k_{\theta,ij}$ (kJ/mol rad ²)	$\theta_{0,ij}$ (rad)
Al_o	O_h	H_{OhOhs}	125.52000	1.9106
Mg_o	O_{hs}	H_{OhOhs}	125.52000	1.9106
Al_o	O_{eAlo}	H_{Oe}	125.52000	1.9106
Si_t	O_{eSit}	H_{Oe}	125.52000	1.9106

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Parámetros del Campo de Fuerza SPC/E para el agua

Tabla 8

Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza SPC/E para el modelo de agua.

Tipo de átomo	Especie	$\epsilon_{0,i}$ (kJ/mol)	$\sigma_{0,i}$ (Å)	q_i
O	Oxígeno del agua	0.6502	3.1655	-0.8476
H	Hidrógeno del agua	0.0000	0.0000	0.4238

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Tabla 9

Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza SPC/E para el modelo de agua.

<i>Especies enlazadas</i>			
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	$k_{r,ij}$ (kJ/molÅ ²)	$r_{0,ij}$ (Å)
O	H	2318.5004	1.0000

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Tabla 10

Parámetros del potencial armónico angular del campo de fuerza SPC/E para el modelo de agua.

<i>Ángulo interno</i>				
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	$k_{\theta,ij}$ (kJ/mol rad ²)	$\theta_{0,ij}$ (rad)
H	O	H	191.5000	1.9106

Nota: Adaptado de Cygan et al. (2004).

Parámetros del Campo de Fuerza CGenff para la los hidrocarburos

Tabla 11

Parámetros del potencial Lennard-Jones y cargas parciales de Coulomb del campo de fuerza CGenff para los modelos de tolueno y decano.

Tipo de átomo	Especie	$\epsilon_{0,i}$ (kJ/mol)	$\sigma_{0,i}$ (Å)	q_i
<i>Decano</i>				
CG331	Carbono alifático metilo ($-CH_3$)	0.32635	3.6527	-0.270
CG321	Carbono alifático metileno ($=CH_2$)	0.23430	3.5814	-0.180
HGA3	Protón alifático metilo ($-CH_3$)	0.10042	2.3876	0.090
HGA2	Protón alifático metileno ($=CH_2$)	0.14644	2.3876	0.090
<i>Tolueno</i>				
CG2R61 ₁	Carbono 1 aromático, anillo de 6	0.29288	3.5501	-0.001
CG2R61 ₂	Carbono 2 aromático, anillo de 6	0.29288	3.5501	-0.116
CG2R61 ₃	Carbono 3 aromático, anillo de 6	0.29288	3.5501	-0.114
CG2R61 ₄	Carbono 4 aromático, anillo de 6	0.29288	3.5501	-0.115
HGR61	Protón aromático, anillo de 6	0.12552	2.4200	0.115
CG331	Carbono alifático metilo ($-CH_3$)	0.32635	3.6527	-0.269
HGA3	Protón alifático metilo ($-CH_3$)	0.10042	2.3876	0.090

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Tabla 12

Parámetros del potencial armónico enlazante del campo de fuerza CGenff para los modelos de tolueno y decano.

<i>Especies enlazadas</i>			
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	$k_{r,ij}$ (kJ/molÅ ²)	$r_{0,ij}$ (Å)
<i>Decano</i>			
CG321	CG321	930.9400	1.5300
CG321	CG331	930.9400	1.5280
CG321	HGA2	1292.856	1.1110
CG331	HGA3	1347.248	1.1110
<i>Tolueno</i>			
CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	1276.1200	1.3750
CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	1276.1200	1.3750
CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	1276.1200	1.3750
CG2R61 ₁	CG331	962.3200	1.4900
CG2R61 ₂	HGR61	1422.5600	1.0800
CG2R61 ₃	HGR61	1422.5600	1.0800
CG2R61 ₄	HGR61	1422.5600	1.0800
CG331	HGA3	1347.248	1.1110

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Tabla 13

Parámetros del potencial armónico angular y de Urey-Bradley del campo de fuerza CGenff para el modelo de decano.

<i>Ángulo interno</i>						
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	$k_{\theta,ijk}$ (kJ/mol rad ²)	$\theta_{0,ijk}$ (rad)	$k_{UB,ik}$ (kJ/mol Å ²)	$r_{0,ik}$ (Å)
<i>Decano</i>						
CG321	CG321	CG321	244.1364	1.9827	46.69344	2.561
CG321	CG321	CG331	242.6720	2.0071	33.4720	2.561
CG321	CG321	HGA2	110.8760	1.9216	94.26552	2.179
CG331	CG321	HGA2	144.7664	1.9216	94.26552	2.179
HGA2	CG321	HGA2	148.5320	1.9024	22.59360	1.802
CG321	CG331	HGA3	144.7664	1.9216	94.26552	2.179
HGA3	CG331	HGA3	148.5320	1.8919	22.59360	1.8020

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Tabla 14

Parámetros del potencial armónico angular y de Urey-Bradley del campo de fuerza CGenff para el modelo de tolueno.

<i>Ángulo interno</i>						
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	$k_{\theta,ijk} \text{ (kJ/mol rad}^2\text{)}$	$\theta_{0,ijk} \text{ (rad)}$	$k_{UB,ik} \text{ (kJ/mol \AA}^2\text{)}$	$r_{0,ik} \text{ (\AA)}$
<i>Tolueno</i>						
CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	167.3600	2.0944	146.44000	2.4162
CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	167.3600	2.0944	146.44000	2.4162
CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	CG2R61 ₃	167.3600	2.0944	146.44000	2.4162
CG2R61 ₂	CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	167.3600	2.0944	146.44000	2.4162
CG2R61 ₂	CG2R61 ₁	CG331	191.6272	2.0944	0.0000	0.0000
CG2R61 ₁	CG331	HGA3	206.2712	1.8762	0.0000	0.0000
CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	HGR61	125.5200	2.0944	92.0480	2.1525
CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	HGR61	125.5200	2.0944	92.0480	2.1525
CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	HGR61	125.5200	2.0944	92.0480	2.1525
CG2R61 ₄	CG2R61 ₃	HGR61	125.5200	2.0944	92.0480	2.1525
CG2R61 ₃	CG2R61 ₂	HGR61	125.5200	2.0944	92.0480	2.1525
HGA3	CG331	HGA3	148.5320	1.8919	22.5936	1.802

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Tabla 15

Parámetros del potencial periódico del campo de fuerza CGenff para el modelo de decano.

<i>Angulo interno</i>							
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	<i>especie l</i>	$k_{\phi,ijkl}$ (kJ/mol)	n	δ_{ijkl} (rad)	f_p
<i>Decano</i>							
CG321	CG321	CG321	CG321	0.62634	3	3.1416	1
CG321	CG321	CG321	CG331	0.34016	3	3.1416	1
CG321	CG321	CG321	HGA2	0.81588	3	0.0000	1
CG331	CG321	CG321	HGA2	0.75312	3	0.0000	1
HGA2	CG321	CG321	HGA2	0.92048	3	0.0000	1
CG321	CG321	CG331	HGA3	0.66944	3	0.0000	1
HGA2	CG321	CG331	HGA3	0.66944	3	0.0000	1

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Tabla 16

Parámetros del potencial periódico del campo de fuerza CGenff para el modelo de tolueno.

<i>Angulo interno</i>				$k_{\phi,ijkl}$ (kJ/mol)	n	δ_{ijkl} (rad)	f_p
<i>especie i</i>	<i>especie j</i>	<i>especie k</i>	<i>especie l</i>				
<i>Tolueno</i>							
CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	12.9704	2	3.1416	0.5
CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	HGR61	17.5728	2	3.1416	1
CG2R61 ₂	CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	12.9704	2	3.1416	1
CG2R61 ₂	CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	HGR61	17.5728	2	3.1416	1
CG2R61 ₂	CG2R61 ₁	CG331	HGA3	$8.368 * 10^{-3}$	6	0	1
CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	CG2R61 ₃	12.9704	2	3.1416	1
CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	HGR61	17.5728	2	3.1416	1
CG331	CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	12.9704	2	3.1416	1
CG331	CG2R61 ₁	CG2R61 ₂	HGR61	10.0416	2	3.1416	1
HGR61	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	17.5728	2	3.1416	1
HGR61	CG2R61 ₂	CG2R61 ₃	HGR61	10.0416	2	3.1416	1
HGR61	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	CG2R61 ₃	17.5728	2	3.1416	1
HGR61	CG2R61 ₃	CG2R61 ₄	HGR1	10.0416	2	3.1416	1

Nota: Adaptado de <https://cgenff.umaryland.edu>.

Apéndice B. Tablas y figuras, importantes y complementarias del cuarto capítulo**Figuras de las gotas cilíndricas extendidas sobre la superficie después de 3 ns**

Figura 27. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblicua del sistema illita-agua. En b, c y d, vista frontal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano $00\bar{1}$.

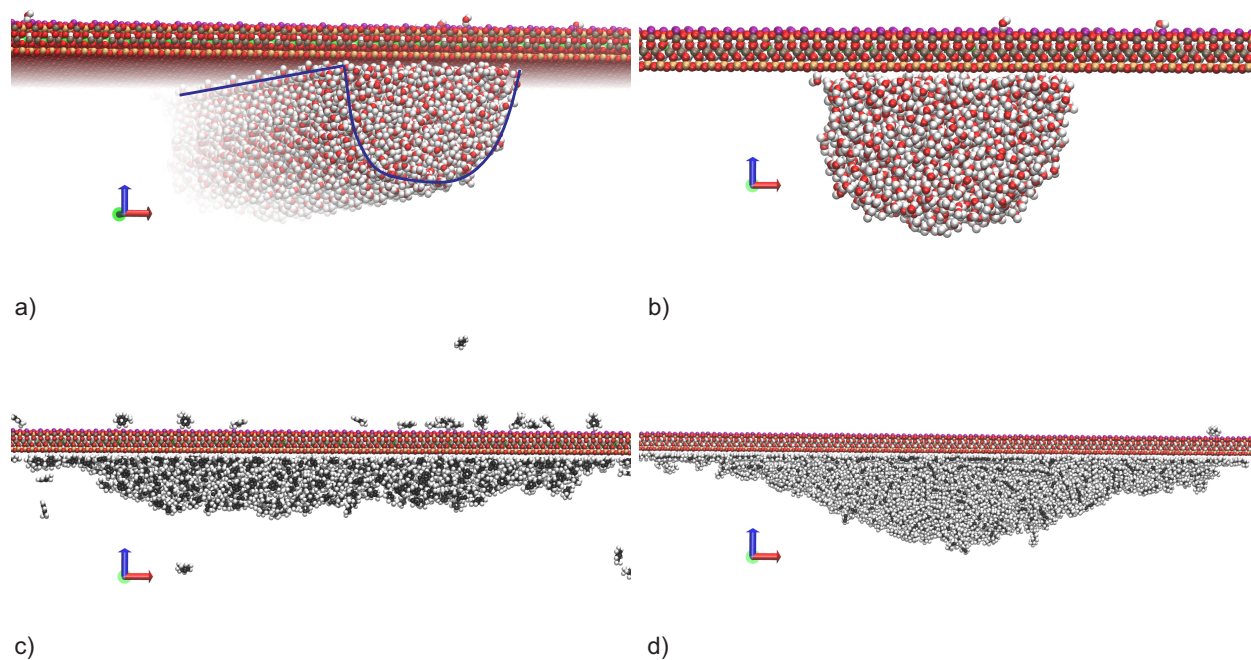


Figura 28. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblicua del sistema illita-agua. En b, c y d, vista frontal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el plano 001.

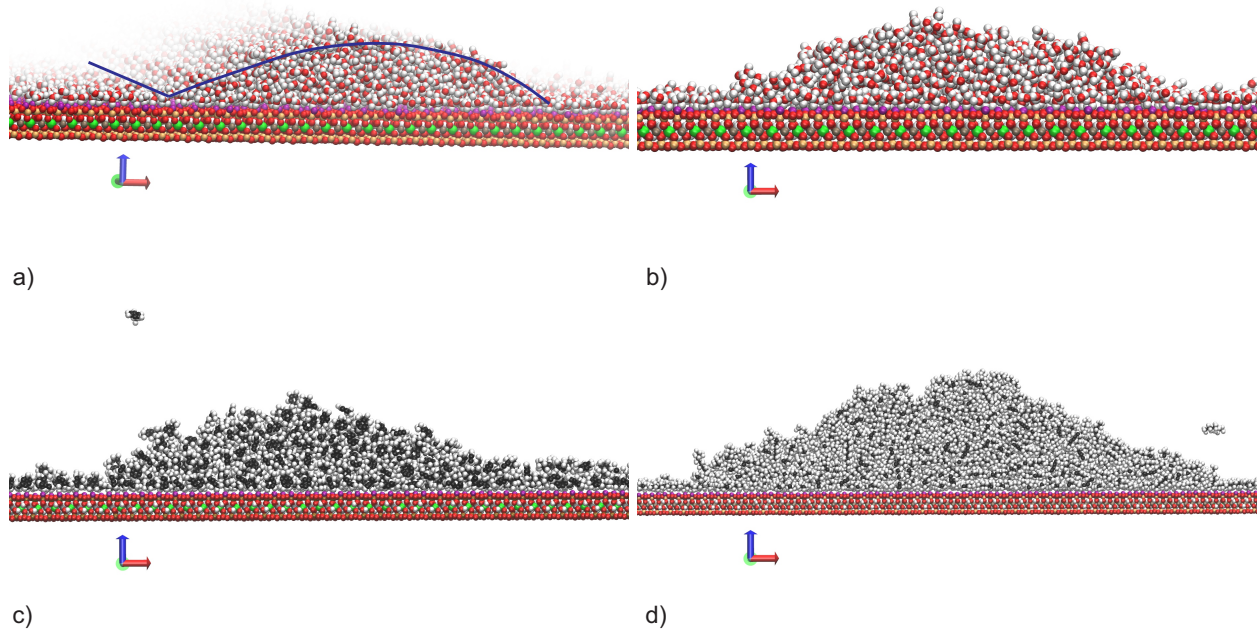
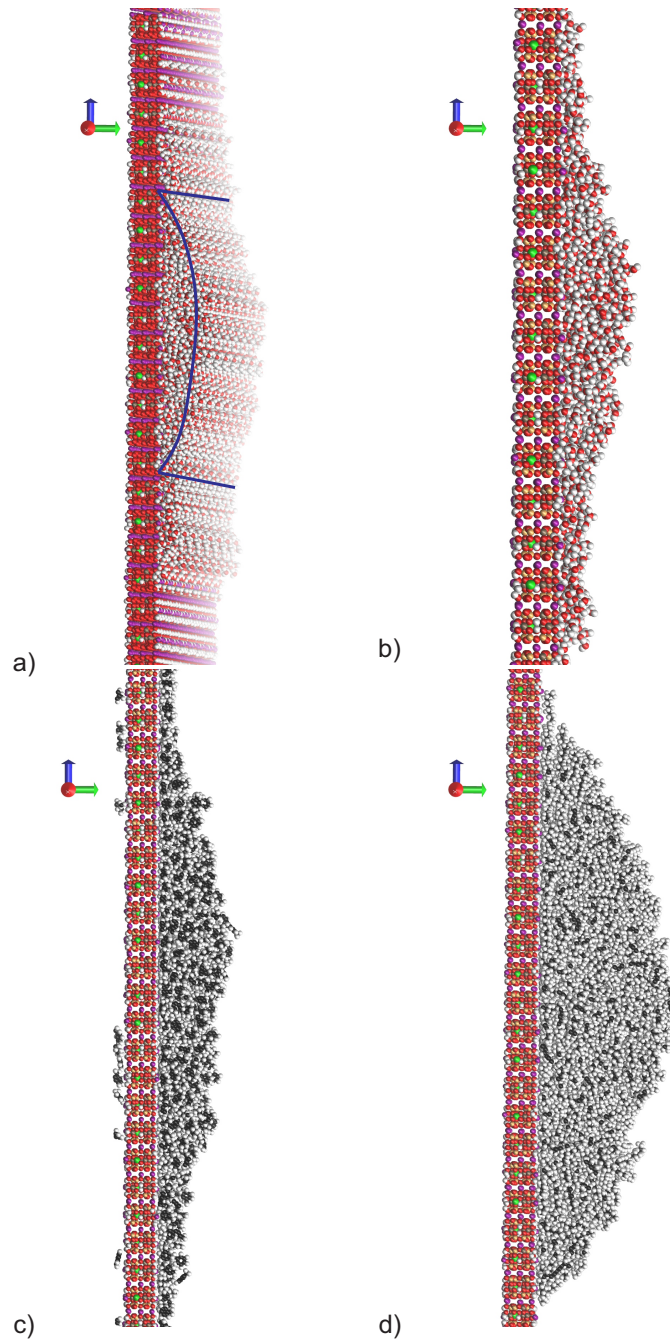


Figura 29. Instantáneas a 3 ns de simulación. En a, vista oblicua del sistema illita-agua. En b, c y d, vista ortogonal de los sistemas illita-agua, illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie del borde en el 010.



Graficas de energía potencial vs tiempo, RMSD vs tiempo, y derivada del RMSD vs tiempo

Figura 30. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 001̄.

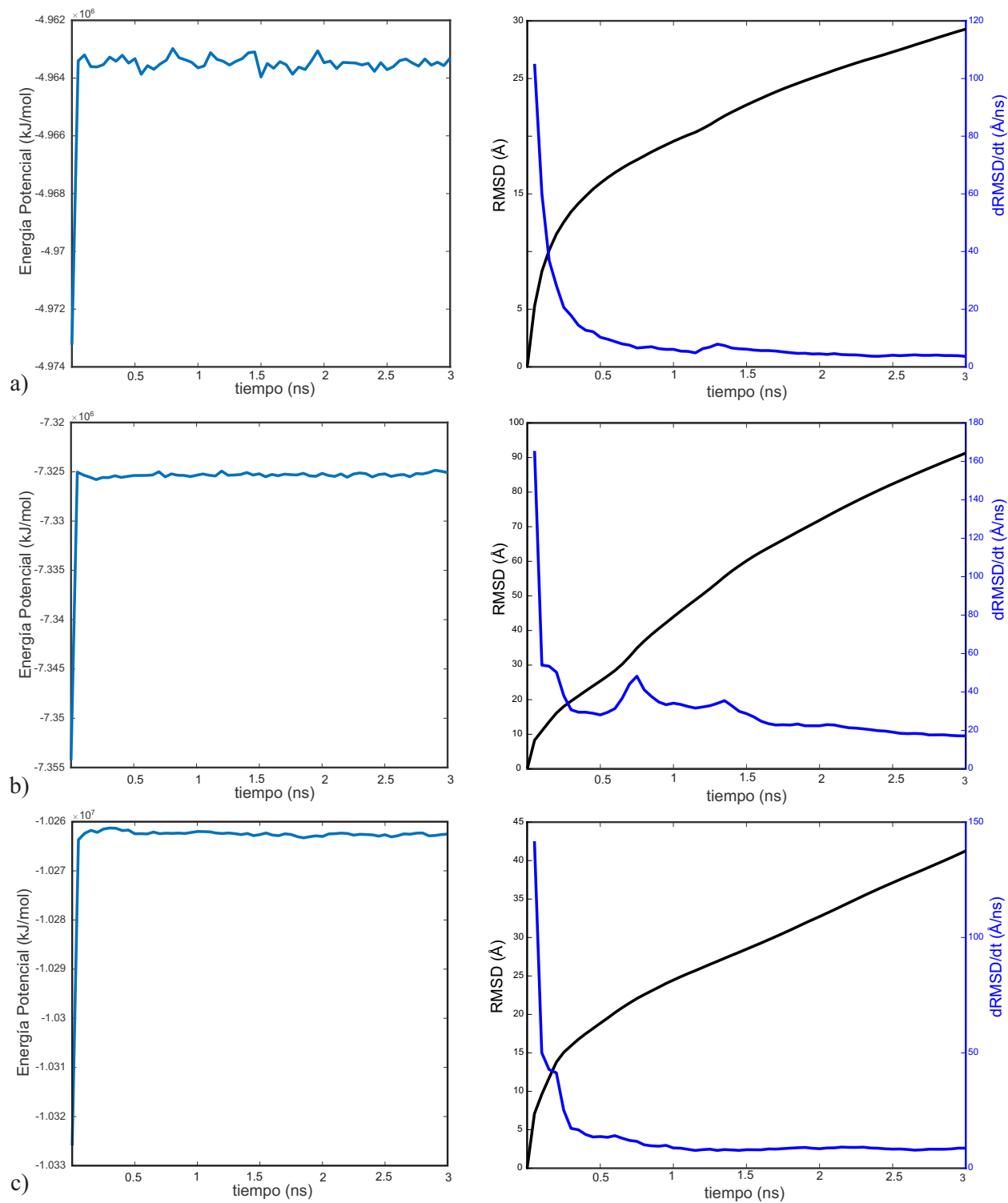


Figura 31. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 001.

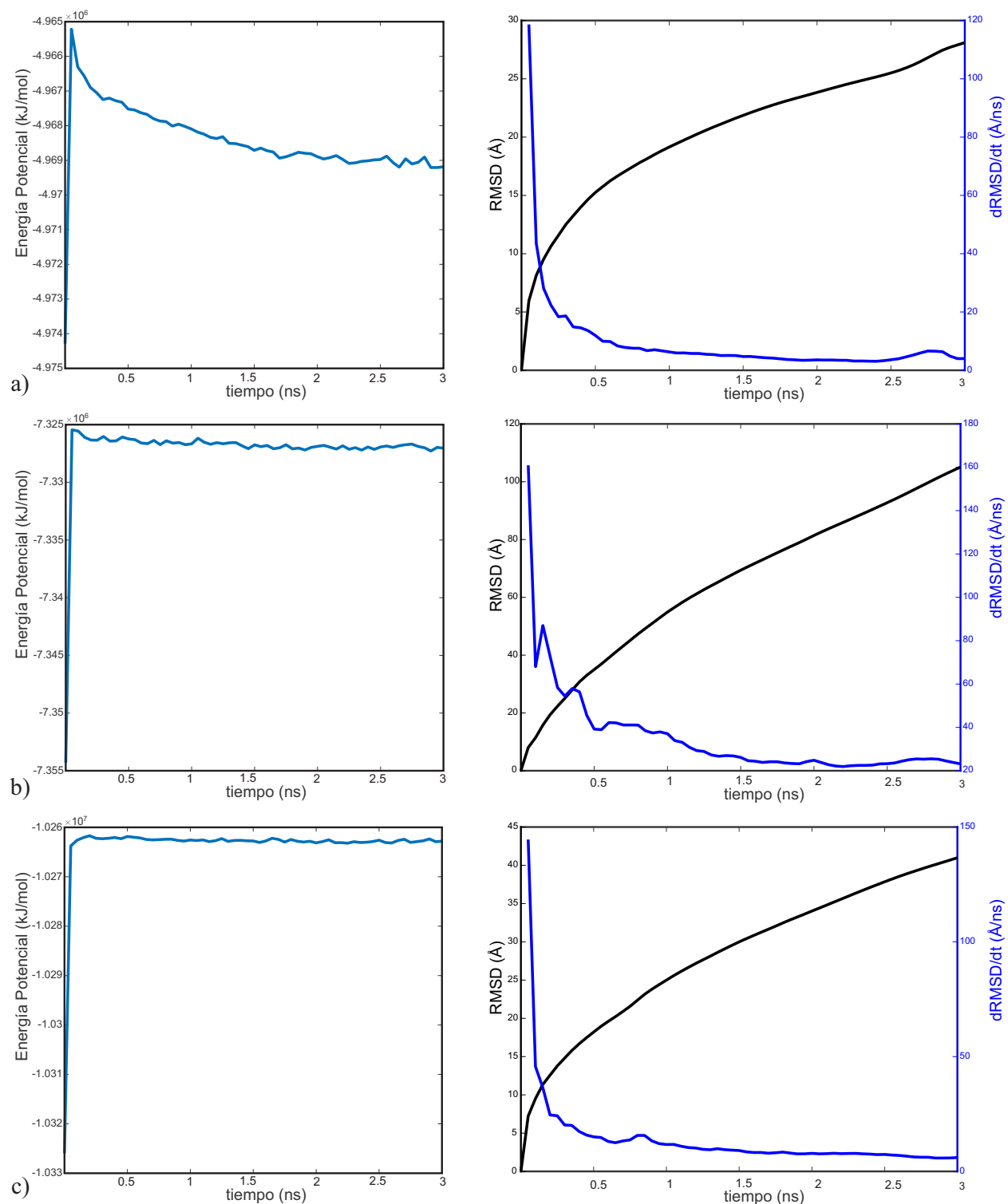
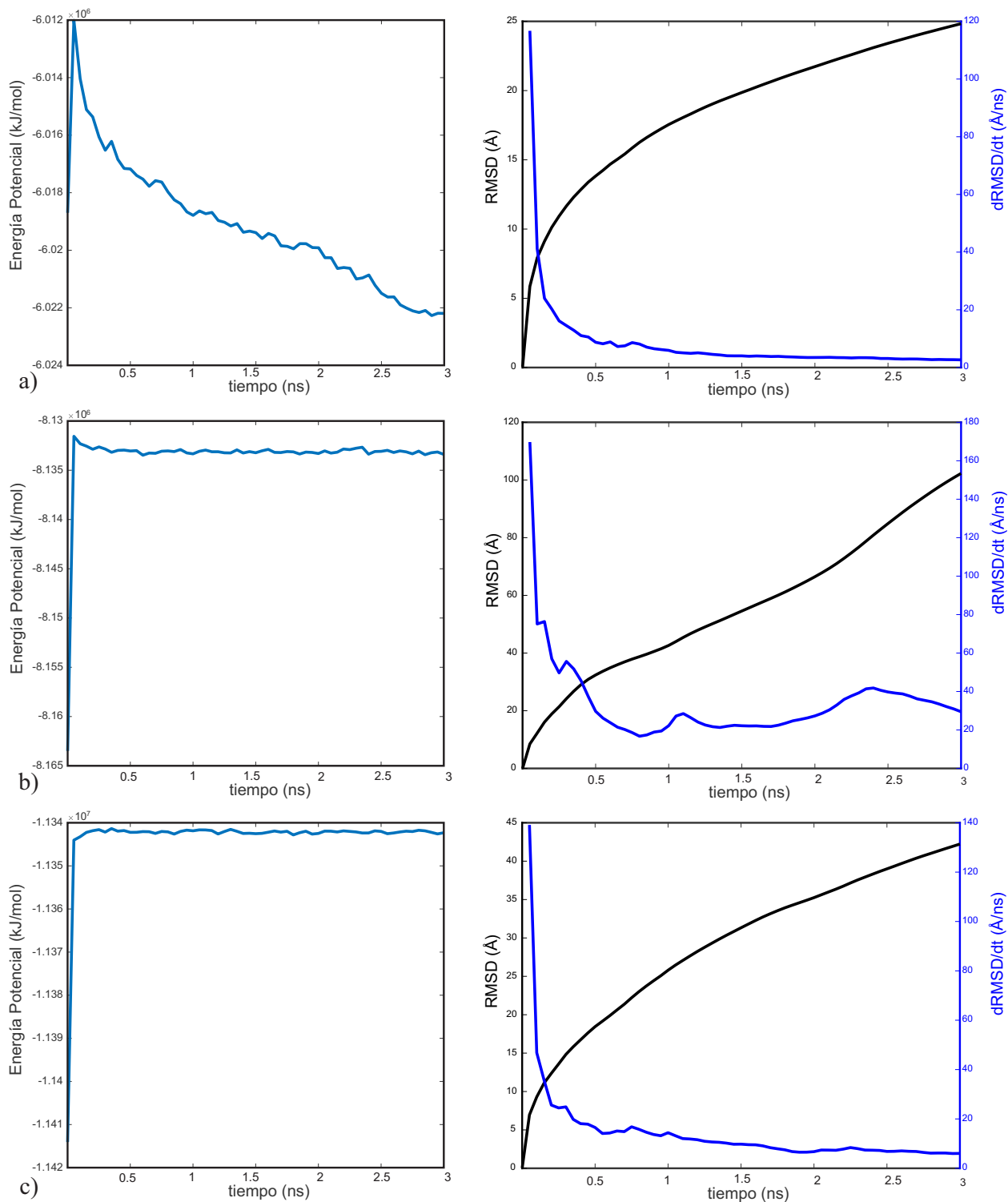


Figura 32. Energía Potencial vs tiempo, *RMSD* vs tiempo, y la derivada de la *RMSD* vs tiempo. En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie de borde en el 010.



Graficas del contorno de las gotas con sus respectivas regresiones y curvas tangentes en el sitio de contacto

Figura 33. Altura de la gota vs R_e . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 00 $\bar{1}$.

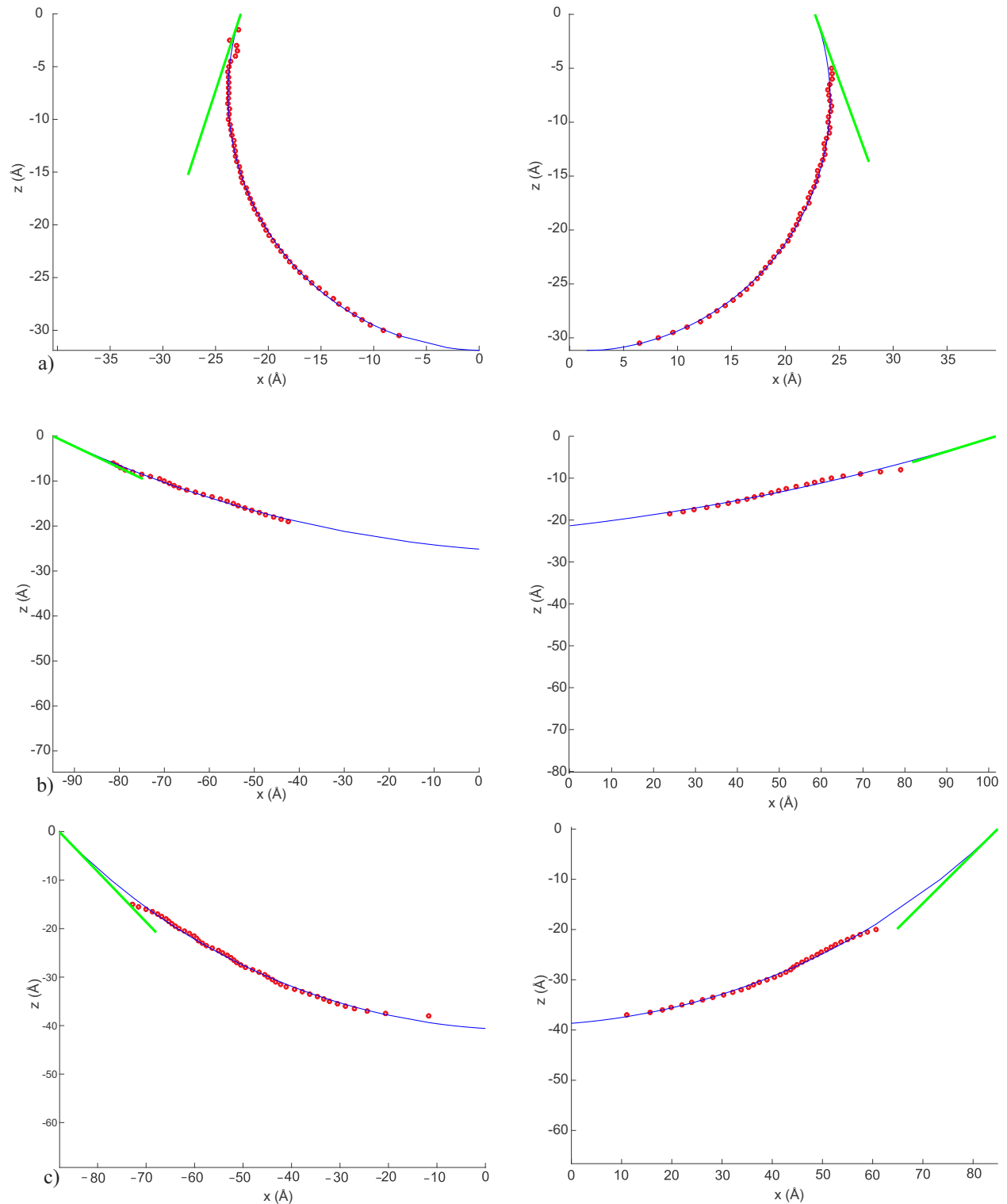


Figura 34. Altura de la gota vs R_e . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie basal en el 001.

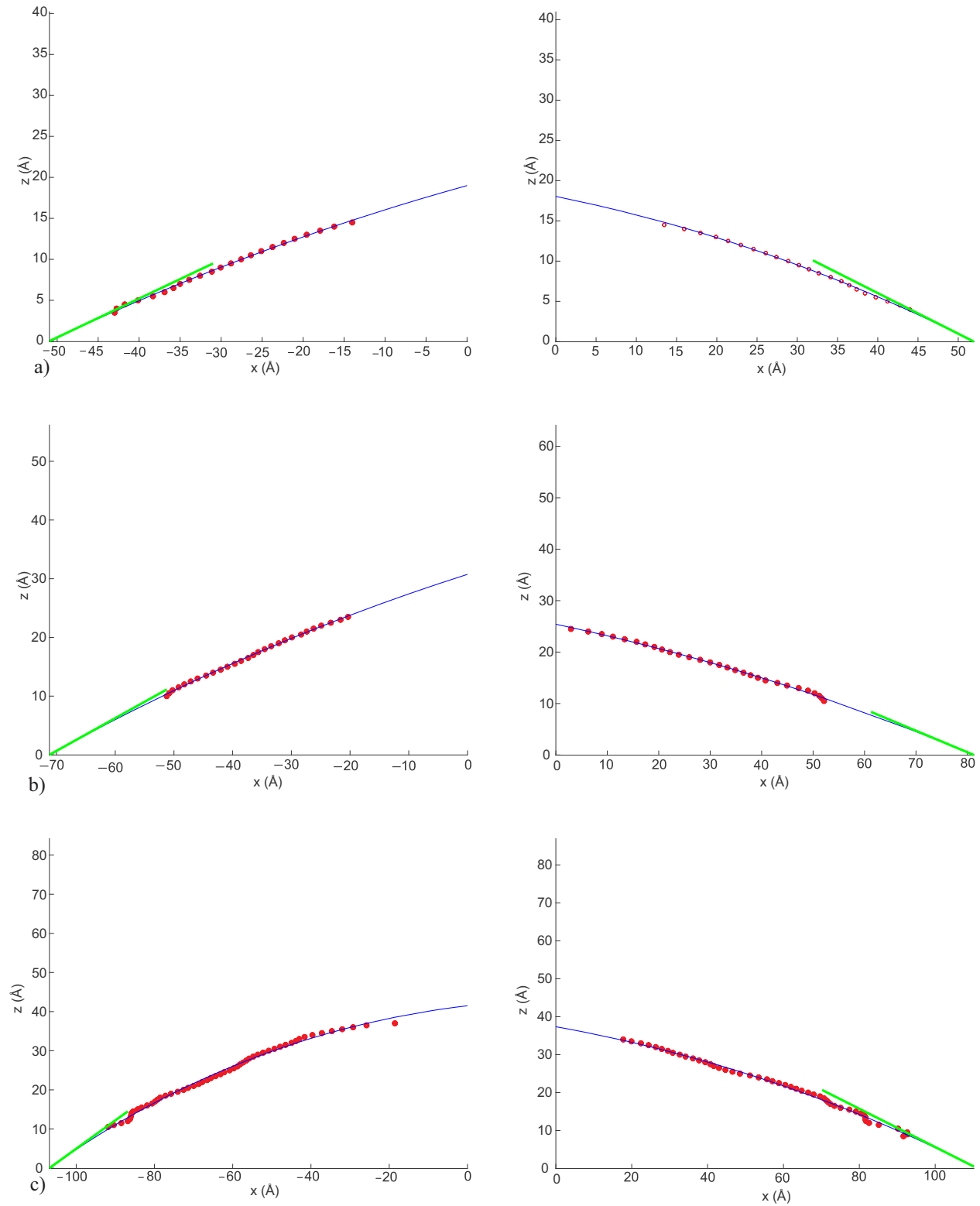


Figura 35. Altura de la gota vs R_e . En a, a la izquierda y derecha, sistema illita-agua. En b y c, a la izquierda y derecha, sistemas illita-tolueno e illita-decano, respectivamente, sobre la superficie de borde en el 010.

