

Implementación de una metodología para el cálculo del potencial zeta en superficies cristalinas mediante dinámica molecular de no equilibrio.

Jet Li Vásquez Gómez
Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director
Enrique Mejía Ospino
Doctor en Ciencias

Codirector
Leonardo Muñoz Rugeles
Doctor en Ciencias

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2025

Dedicatoria

Para Hele.

Por darme la fuerza para seguir adelante.

Todo lo que soy y seré es gracias a ella.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Química, al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) y a todos los profesores que me encontré a lo largo de estos años por regalarme una educación llena de calidad. Y de igual manera un agradecimiento a la Universidad Autónoma de México (UNAM) por permitirme hacer uso de la supercomputadora MIZTLI para el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Enrique Mejía Ospino, por su confianza y apoyo.

Al profesor Leonardo Muñoz Rugeles, por su paciencia, por llenarme de motivación y por enseñarme que todo es posible.

A mi papá, por ser ese símbolo de resiliencia en tiempos difíciles. A mi mamá por ser mi luz y mi guía, por siempre confiar en mí y nunca rendirse.

A Yuli, por darme el amor y la motivación necesaria cuando más lo necesitaba. Gracias por estar siempre a mi lado incondicionalmente.

Tabla de Contenido

1. Introducción	12
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. Marco teórico	15
3.1. Sistemas coloidales.....	15
3.1.1. Tipos de coloides	15
3.1.2. Estabilidad coloidal	16
3.2. Doble capa eléctrica.....	19
3.2.1. Capa de Stern.....	20
3.2.2. Capa difusa	21
3.3. Potencial Zeta	21
3.4. Estructuras cristalinas	24
3.5. Rutilo	26
3.6. Sílice	27
3.6.1. Ambientes Q^2	29
3.7. Dinámica molecular.....	30
3.7.1. Campo de fuerza.....	31
3.7.2. Dinámica molecular de no equilibrio	33
4. Metodología.....	34
4.1. Modelo de rutilo	34
4.2. Modelos de sílice	36
4.2.1. Modelo de superficie de sílice $Q^2 - pH 2$	36
4.2.2. Modelo de superficie de sílice $Q^2 - pH 5$	37
4.3. Modelo del agua	37
4.4. Diseño de cajas de simulación.....	39
4.5. Condiciones de simulación.....	40
4.5.1. Etapa de equilibrio.....	40
4.5.2. Etapa de producción	41

5. Resultados y análisis	42
5.1. Asignación de cargas superficiales.....	42
5.2. Campo eléctrico aplicado	46
5.3. Validación de los parámetros.....	49
5.4. Cálculo del Potencial Zeta.....	53
5.5. Sistemas de sílice.....	58
5.5.1. Superficie de sílice $Q^2 - pH 2$	60
5.5.2. Superficie de sílice $Q^2 - pH5$	64
6. Conclusiones	69
7. Recomendaciones	70
Referencias bibliográficas	71
Anexos	78

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los coloides según su medio de dispersión y fase dispersa.	16
Tabla 2. Estabilidad coloidal basada en el potencial zeta (Arulprakasajothi et al., 2018)...	23
Tabla 3. Cargas parciales de los átomos representativos de la superficie de rutilo en el modelo original y ajustado a $\sigma = -0.2 \text{ C/m}^2$	45

Lista de Figuras

Figura 1. Repulsión electrostática entre dos partículas coloidales.	17
Figura 2. Influencia del potencial zeta en la estabilización de un sistema coloidal.	18
Figura 3. Repulsión estérica entre dos partículas coloidales.	19
Figura 4. Representación esquemática de la doble capa eléctrica, mostrando (1) la capa de Stern y (2) la capa difusa.	20
Figura 5. Representación de la doble capa eléctrica, indicando la ubicación del potencial zeta en el plano de deslizamiento.	22
Figura 6. Planos con índices de Miller en un cristal cúbico.	25
Figura 7. Modelo de la estructura cristalina del rutilo. Átomos de titanio en gris y oxígeno en rojo.	26
Figura 8. Representación estructural de un α -cuarzo, configuración común en la mayoría de las formas de sílice.	28
Figura 9. Ambiente Q^2 en una superficie de sílice. Se muestran los átomos de silicio (azul), oxígeno (rojo) e hidrógeno (blanco).	29
Figura 10. Celda unidad de un cristal de rutilo en su plano (110).	35
Figura 11. Modelo de ambiente Q^2 de la superficie de sílice a pH 2.	36
Figura 12. Modelo de ambiente Q^2 de la superficie de sílice a pH 5.	37
Figura 13. Representación del modelo SPC/E del agua, donde se puede ver la distancia de enlace O-H (r_{OH}) y el ángulo H-O-H.	38
Figura 14. Representación esquemática del sistema de rutilo para las simulaciones de dinámica molecular.	39
Figura 15. Átomos presentes en la superficie de rutilo. En blanco, hidrógeno; rojo, oxígeno y salmón, titanio.	43
Figura 16. Esquema de la distribución de los grupos superficiales en la celda <i>ab initio</i> conformando un 25% de especies cargadas presentes. Siendo Oub, oxígenos de puente desprotonados; Tis, titanio de superficie; TOH, hidroxilo terminal enlazado a un titanio de superficie.	44
Figura 17. Superficie de la supercelda de rutilo con 7 hidroxilos presentes.	45
Figura 18. Cristal final de rutilo con ambas superficies (110) y la dirección de sus ejes. ..	46

Figura 19. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de 0.7×10^8 V/m. Datos obtenidos utilizando láminas de 0.5 \AA .	47
Figura 20. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de 0.7×10^8 V/m. Datos obtenidos utilizando láminas de 0.125 \AA .	48
Figura 21. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de 2.1×10^8 V/m.	49
Figura 22. Energía potencial en el tiempo del sistema de rutilo durante la etapa NVT.	50
Figura 23. Temperatura en el tiempo del sistema de rutilo durante la etapa NVT.	51
Figura 24. Distribución normal de la temperatura del sistema de rutilo en la etapa NVT.	52
Figura 25. Energía potencial del sistema de rutilo a lo largo de la etapa NPT.	53
Figura 26. Representación de la caja de simulación del sistema de rutilo empleado, mostrando la superficie sólida en contacto con las fases acuosas.	55
Figura 27. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de rutilo, en donde se muestra el intervalo de la movilidad de bulto.	56
Figura 28. Comparación entre los valores teóricos reportados en la literatura para el potencial zeta del sistema Rutilo -NaCl y el resultado obtenido en este estudio para la misma interfase.	57
Figura 29. Tipos de átomos y sus cargas en el modelo de sílice, en donde los átomos de O_{silanol} y Si presentan cargas distintas cuando forman parte de un grupo silóxido.	59
Figura 30. Representación de la caja de simulación del sistema de sílice Q^2 a pH 2.	60
Figura 31. Energía potencial durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q^2 a pH 2.	61
Figura 32. Temperatura durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q^2 a pH 2.	62
Figura 33. Velocidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 2.	63
Figura 34. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 2, mostrando el intervalo de las movilidades de bulto.	63
Figura 35. Representación de la caja de simulación del sistema de sílice Q^2 a pH 5.	64
Figura 36. Energía potencial durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q^2 a pH 2.	65

Figura 37. Temperatura durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q ² a pH 2.	65
Figura 38. Velocidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q ² a pH 5.	66
Figura 39. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q ² a pH 5.....	67
Figura 40. Comparación entre los valores teóricos reportados en la literatura para el potencial zeta del sistema Sílice - NaCl y los resultados obtenidos en este estudio para la misma interfase.	68

Resumen

Título: Implementación de una metodología para el cálculo del potencial zeta en superficies cristalinas mediante dinámica molecular de no equilibrio.

Autor: Jet Li Vásquez Gómez

Palabras clave: Potencial zeta, sílice, rutilo, movilidad de arrastre, velocidad de arrastre, campos de fuerza, dinámica molecular de no equilibrio.

Descripción: El potencial zeta es una propiedad fisicoquímica de gran relevancia en el estudio de nanopartículas y en la industria del petróleo, principalmente por su influencia en la determinación de la estabilidad de sistemas coloidales. En este trabajo de investigación se implementó una metodología para calcular el potencial zeta mediante simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio (NEMD). Se planteó como modelo de prueba un sistema de superficie de rutilo (110) que interactúa con una solución acuosa de NaCl, para posteriormente verificar la transferibilidad del método en superficies de sílice con ambientes Q^2 a pH 2 y pH 5. Los resultados obtenidos muestran que la metodología propuesta permite calcular valores de potencial zeta acordes a las superficies evaluadas y muestra la capacidad de poder ser usada en diferentes sistemas cristalinos.

Abstract

Title: Implementation of a methodology for the calculation of zeta potential on crystalline surfaces using nonequilibrium molecular dynamics.

Author: Jet Li Vásquez Gómez

Keywords: Zeta potential, silica, rutile, streaming mobility, streaming velocity, nonequilibrium molecular dynamics.

Description: Zeta potential is a physicochemical property of great relevance in the study of nanoparticles and in the oil industry, mainly due to its importance in determining the stability of colloidal systems. In this research, a methodology was implemented to calculate the zeta potential using nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations. As a test model, a rutile (110) surface interacting with an aqueous NaCl solution was prepared, and subsequently, the transferability of the method was verified on silica surfaces with Q^2 environments at pH 2 and pH 5. The results obtained demonstrated that the proposed methodology allows the calculation of zeta potential values consistent with the evaluated surfaces and highlighted its capability to be applied to different crystalline systems.

1. Introducción

A pesar del avance e implementación de energías renovables en los últimos años, el petróleo continúa siendo el principal suministro de energía a nivel mundial. En Colombia, este hidrocarburo cumple un papel importante en la economía del país, produciendo alrededor de aproximadamente 772,000 barriles de petróleo por día en el año 2024 (ANH, 2025). Gran parte de los métodos de extracción de petróleo disponibles han sido desarrollados para yacimientos convencionales; sin embargo, la explotación de estos yacimientos a lo largo de los años ha ocasionado que con el paso del tiempo el factor de recobro disminuya de manera considerable. Como consecuencia, es necesario el desarrollo e investigación de nuevas metodologías y tecnologías que permitan la extracción del crudo y gas tanto de yacimientos convencionales como de los no convencionales sin causar un impacto ambiental negativo.

Actualmente, la industria petrolera busca la optimización de los métodos de extracción existentes, siendo una de las áreas de interés la utilización de nanopartículas (NP) en técnicas de recobro mejorado (*Enhanced oil recovery*, EOR). Estas nanopartículas son utilizadas en forma de nanosoluciones, nanoemulsiones y nanocatalizadores, asegurando la mejora de factores que afectan la extracción del petróleo como la reducción de la tensión interfacial aceite – agua, estabilidad del fluido, viscosidad, entre otras (X. Sun et al., 2017). Entre las propiedades fisicoquímicas que influyen directamente la eficacia de estas técnicas se encuentra el potencial zeta (*Zeta potential*, ZP). Este parámetro es clave para comprender las interacciones entre aceite, agua y mineral, y tiene un impacto directo en la estabilidad coloidal de las nanopartículas en un medio, lo que repercute de forma positiva dentro de las técnicas de recobro mejorado (Jackson et al., 2016)(Y. Sun et al., 2020). A medida que la

utilización de nanopartículas y otras estrategias de recobro se consolidan, la habilidad para medir, predecir y controlar el ZP es esencial para entender el comportamiento e interacción de las NP con biomoléculas y diferentes tipos de superficies minerales presentes en los yacimientos (Hunter, 1981).

Teniendo en cuenta la importancia del ZP para la industria del petróleo, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo implementar una metodología computacional, utilizando dinámica molecular de no equilibrio, para calcular el ZP en superficies cristalinas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Implementar una metodología para calcular el potencial zeta en superficies cristalinas mediante el uso de dinámica molecular de no equilibrio.

2.2. Objetivos específicos

- Establecer las topologías adecuadas de las superficies cristalinas y de las fases acuosas iónicas a evaluar.
- Determinar los valores del potencial zeta de las superficies en función del pH.
- Analizar los datos obtenidos y la validez de la metodología aplicada mediante las dinámicas moleculares de no equilibrio.

3. Marco teórico

3.1. Sistemas coloidales

Los sistemas coloidales constituyen un área fundamental en el estudio de la ciencia de materiales y la química en general, debido a las propiedades que presentan y a su comportamiento en distintos entornos. Un coloide se caracteriza por contener partículas dispersas en un medio continuo, que puede ser líquido o gaseoso, en el cual las partículas permanecen dispersas sin decantar bajo la acción de la gravedad. Esta dispersión se mantiene gracias al reducido tamaño de las partículas coloidales, las cuales generalmente tienen un tamaño entre 1 y 1000 nanómetros, y a las interacciones que establecen con el medio, determinadas por diversos factores fisicoquímicos (Petrucci et al., 2023).

3.1.1. Tipos de coloides

Los coloides pueden ser clasificados según diversas características, como el medio de dispersión, tamaño de las partículas, estado de agregación y la naturaleza de la fase dispersa. La Tabla 1 organiza la clasificación de los coloides con base en la relación entre la fase dispersa y el medio de dispersión, lo que permite identificar las diferentes manifestaciones de coloides en sistemas de la vida común y en áreas industriales como alimentos, productos farmacéuticos, materiales y procesos naturales.

Medio/fase		Fase dispersa		
		Gas	Líquido	Sólido
Medio de dispersión	Gas	No se conocen coloides de este tipo	Aerosol líquido Ejemplos: niebla, nubes, vapor, sprays.	Aerosol sólido Ejemplos: humo, material particulado atmosférico.
	Líquido	Espuma Ejemplos: crema batida, crema de afeitar	Emulsión Ejemplos: Leche, membranas biológicas	Sol Ejemplos: tinta pigmentada, sedimentos, precipitados.
	Sólido	Espuma sólida Ejemplos: aerogel, poliestireno expandido	Gel Ejemplos: Agar, gelatina, gel tipo biomolecular	Sol sólido Ejemplo: vidrio cranberry

Tabla 1. Clasificación de los coloides según su medio de dispersión y fase dispersa.

3.1.2. Estabilidad coloidal

La estabilidad de los coloides determina el comportamiento de estos sistemas en una amplia gama de aplicaciones, entre las que se incluyen la liberación controlada de fármacos, ciencia ambiental y la ingeniería de materiales (Mateos & Palazzo, 2022). Este concepto hace referencia a la capacidad de mantener una dispersión de partículas uniforme a lo largo del tiempo, evitando su agregación o sedimentación de manera significativa. Un sistema coloidal se considera estable cuando la energía de interacción resultante de las fuerzas de atracción entre sus partículas es inferior a kT , donde k representa la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Bajo estas condiciones las partículas tienden a repelerse o a experimentar atracciones lo suficientemente débiles para permitir que permanezcan dispersas

en suspensión (D. H. Everett, 2007). La estabilidad coloidal está controlada principalmente por dos tipos de interacciones: la repulsión electrostática y el efecto estérico:

- **Estabilidad electrostática**

La estabilización electrostática se origina en las cargas presentes en la superficie de las partículas coloidales, las cuales generan fuerzas de repulsión que evitan su agregación (Figura 1) (McLaughlin et al., 2016).

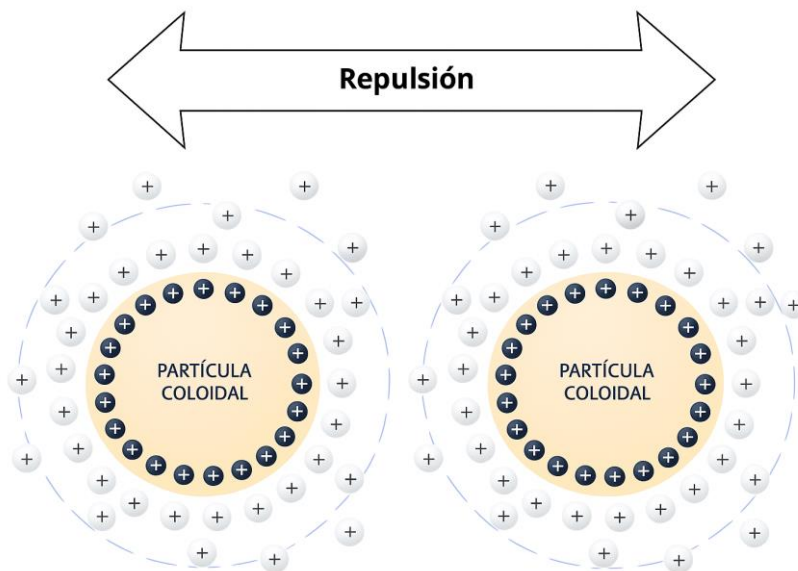


Figura 1. Repulsión electrostática entre dos partículas coloidales.

Esta fuerza de repulsión se mide mediante el potencial zeta, el cual representa la diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica que rodea a la partícula coloidal. Valores absolutos elevados de este potencial, indican estabilidad en una dispersión coloidal, ya que refleja una intensa repulsión electrostática entre partículas que impiden su agregación. En sistemas coloidales estables, estas interacciones de carga pueden influir de forma

significativa en el comportamiento del movimiento de trazas de materiales orgánicos en medios acuosos, lo que resalta la importancia en el mantenimiento de la estabilidad (Li & Lee, 2001). Este comportamiento puede ser observado en la Figura 2.

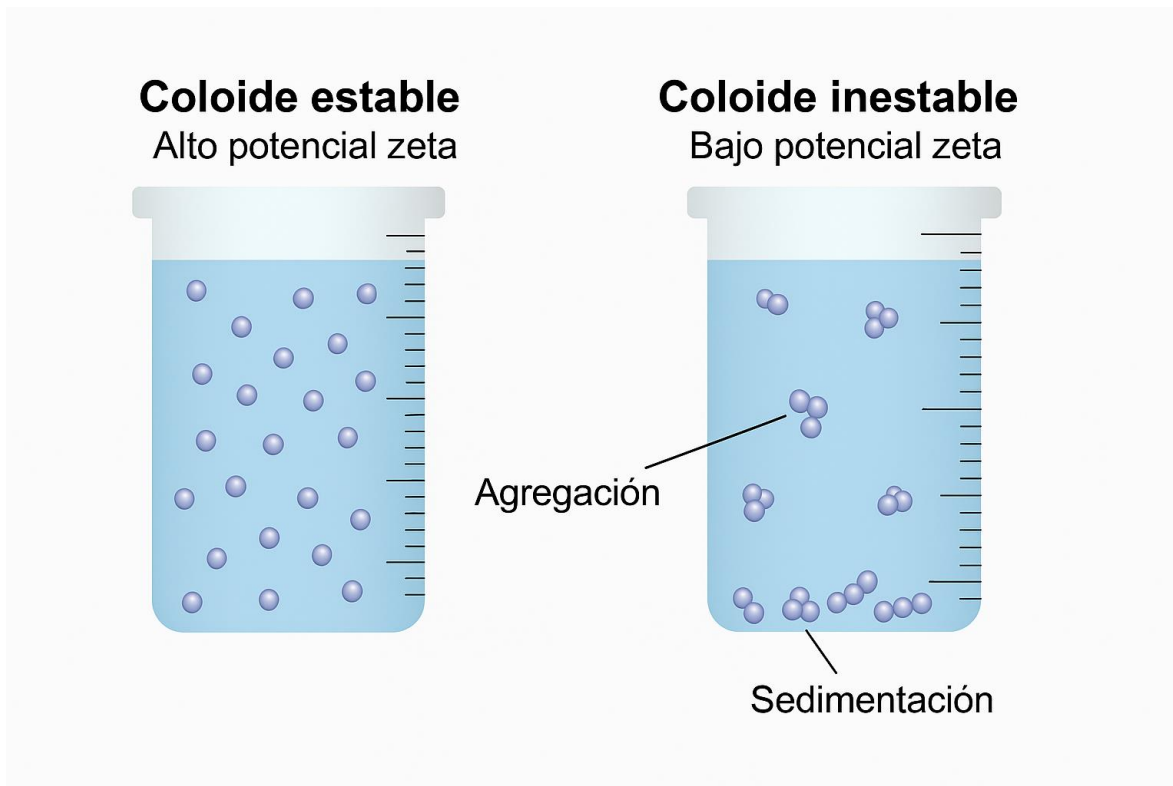


Figura 2. Influencia del potencial zeta en la estabilización de un sistema coloidal.

- **Estabilización estérica**

Ocurre cuando polímeros o surfactantes se adsorben en la superficie de las partículas coloidales, formando una barrera física que impide a las partículas acercarse de manera excesiva entre sí, previniendo la agregación y manteniendo una dispersión uniforme (Figura 3). Esto se logra a través de la combinación de grupos funcionales hidrofílicos, que

interactúan con las nanopartículas, y cadenas alquilo hidrofóbicas que se extienden hacia la solución, generando el efecto estérico (Biradar et al., 2022).

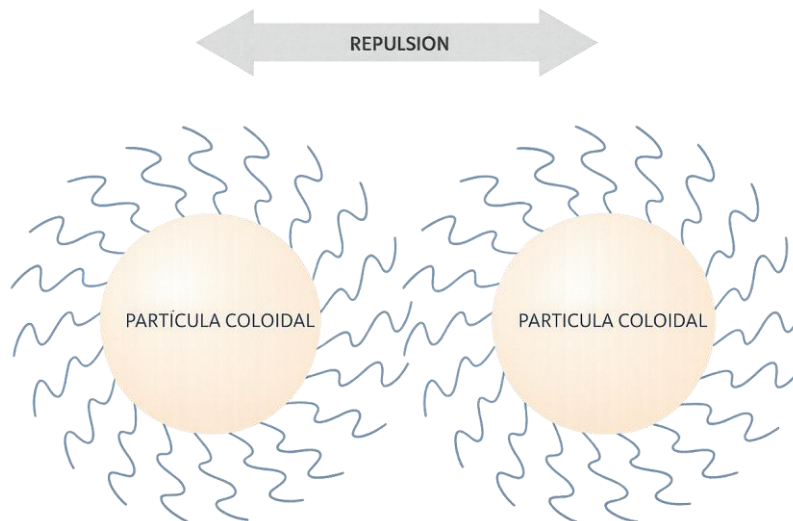


Figura 3. Repulsión estérica entre dos partículas coloidales.

3.2. Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica (*Electric Double Layer*, EDL) es una estructura que se forma en la interfaz entre una superficie cargada, como la de una nanopartícula, y una solución electrolítica circundante. Esta surge por la separación de cargas entre la superficie (debido a la disociación de grupos funcionales o a la adsorción de iones) y los contraiones presentes en el medio. Dicha carga superficial no puede permanecer sin compensación en un entorno acuoso, lo que induce una reorganización de iones en el líquido, generando una región con distribución de cargas opuestas (Dukhin & Xu, 2020). Esta diferencia de cargas genera un potencial eléctrico dentro de la doble capa eléctrica, el cual alcanza un valor máximo en la

superficie de la partícula y a medida que aumenta la distancia desde la superficie, dicho potencial disminuye progresivamente hasta llegar a un valor de cero en el límite externo de la doble capa (Park & Seo, 2011). Cuando una partícula coloidal o nanopartícula se desplaza en el medio de dispersión, una fracción del líquido con el que está en contacto permanece unida a ella, originando y delimitando una frontera conocida como el plano de deslizamiento. El valor del potencial eléctrico en este punto exacto recibe el nombre de potencial zeta (I. D. Morrison, 2002).

Según la definición moderna de la EDL y como se muestra en la figura 4, esta consiste principalmente en dos regiones:

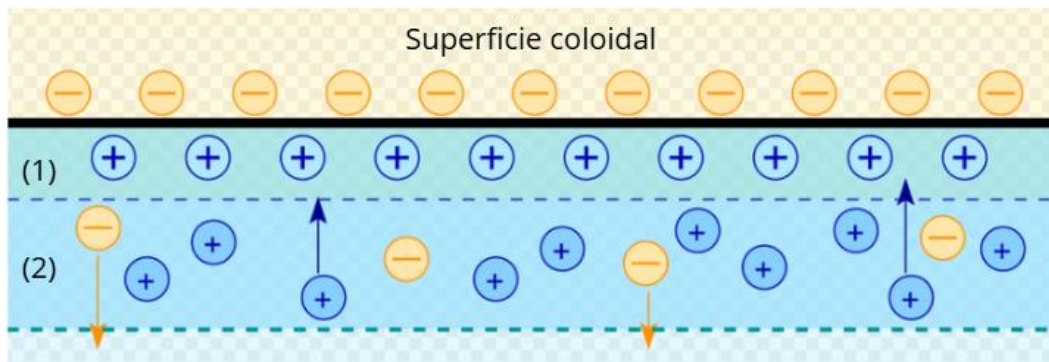


Figura 4. Representación esquemática de la doble capa eléctrica, mostrando (1) la capa de Stern y (2) la capa difusa.

3.2.1. Capa de Stern

También conocida como capa compacta, es la región más cercana a la superficie sólida cargada. Está formada por contraiones que se localizan directamente sobre la superficie cargada de la partícula coloidal (Nakamura et al., 2011). Estos contraiones permanecen

inmovilizados o fuertemente adheridos debido a la atracción electrostática, lo que contribuye a neutralizar parcialmente la carga superficial (Schmickler, 2014). A su vez, esta capa se divide en el plano interno de Helmholtz, que corresponde a la zona inmediata a la superficie cargada y que está formada específicamente por iones adsorbidos, y el plano externo de Helmholtz, que comprende la región donde los iones no están tan fuertemente ligados y se ven afectados principalmente por el campo eléctrico generado por la carga superficial dentro de la doble capa (Stern, 1924).

3.2.2. Capa difusa

La capa difusa constituye la segunda región de la EDL, se encuentra inmediatamente después del plano externo de Helmholtz, que delimita el final de la capa de Stern y el inicio de la zona donde los iones adquieren mayor libertad de movimiento (Gilbert & Ehrenstein, 1984) (Dhont et al., 2007). A diferencia de la capa de Stern, en la que los iones están firmemente adsorbidos y prácticamente inmóviles, en la capa difusa los iones se mueven de manera dinámica bajo la influencia combinada del campo eléctrico superficial y la agitación térmica del medio (Liu et al., 2023). La concentración iónica disminuye progresivamente a medida que aumenta la distancia desde la superficie, lo que explica la caída progresiva del campo eléctrico (Ohshima, 2025). El grosor de esta región depende principalmente de la fuerza iónica de la solución y por las características particulares de los iones presentes.

3.3. Potencial Zeta

El potencial zeta (ζ , ZP) es un parámetro fisicoquímico fundamental, con gran relevancia científica y práctica en el estudio de nanopartículas (NPs). En su interpretación clásica, este potencial se asocia al valor electrostático que se forma en el límite entre la capa de Stern y la

capa difusa, específicamente en el plano de deslizamiento (Figura 5) (Brown et al., 2016). Cuando la partícula coloidal se desplaza, los iones firmemente adsorbidos en la capa de Stern se trasladan junto con ella, mientras que los iones de la capa difusa permanecen en la disolución. Este fenómeno de separación en el movimiento de cargas crea una diferencia de potencial eléctrico en la EDL, lo que origina el ZP (Lyklema, 1995).

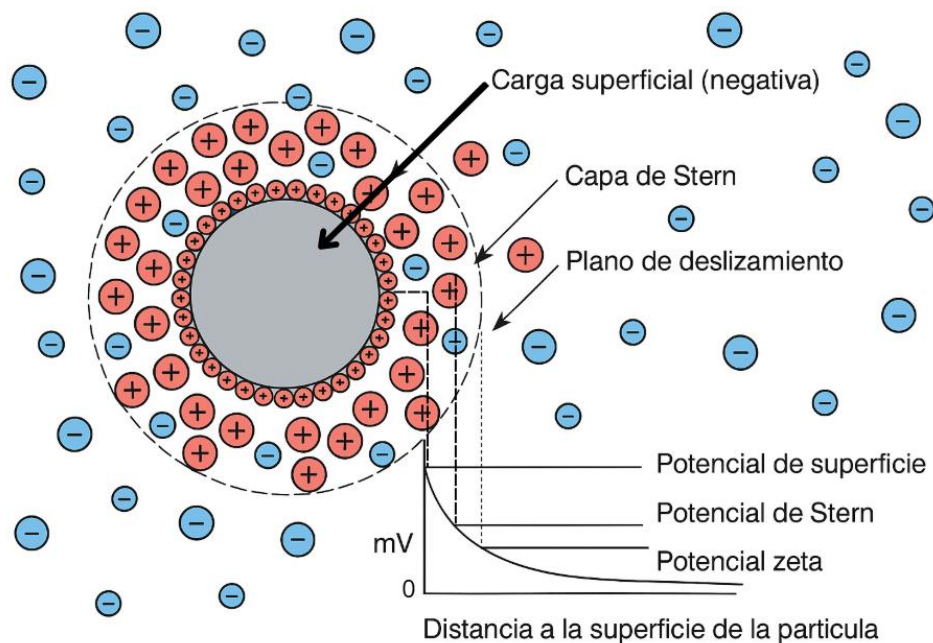


Figura 5. Representación de la doble capa eléctrica, indicando la ubicación del potencial zeta en el plano de deslizamiento.

El ZP se produce a partir de la carga eléctrica neta contenida en la región delimitada por el plano de deslizamiento, y su valor depende de la posición de dicho plano. Por ello, se emplea ampliamente para cuantificar la magnitud de la carga superficial. Sin embargo, el potencial zeta no debe confundirse con el potencial de Stern ni con el potencial eléctrico superficial de

la doble capa, ya que estos se definen en ubicaciones distintas (Russel et al., 1989). El potencial zeta es el parámetro principal que regula las interacciones electrostáticas en las dispersiones de partículas, siendo esencial su comprensión para entender la estabilidad de estas dispersiones coloidales. Su importancia radica en que permite optimizar las formulaciones de suspensiones y emulsiones, regulando procesos como la agregación, sedimentación y la formación de complejos con otras especies, lo que facilita predecir y mejorar su estabilidad a largo plazo (Hunter, 1993). En este contexto y en términos generales, valores absolutos altos se asocian con sistemas estables, ya que la repulsión electrostática entre partículas cargadas es suficiente para mantenerlas dispersas y evitar la agregación o sedimentación (Gasztych et al., 2024). De acuerdo con la Tabla 2, los sistemas que presentan un potencial zeta superior a +30 mV o inferior a -30 mV se clasifican como moderadamente estables.

Potencial Zeta (mV)	Comportamiento de estabilidad
0 a ± 10	Coagulación o floculación rápida
± 10 a ± 30	Inestabilidad incipiente
± 30 a ± 40	Estabilidad moderada
± 40 a ± 60	Buena estabilidad
$> \pm 61$	Excelente estabilidad

Tabla 2. Estabilidad coloidal basada en el potencial zeta (Arulprakasajothi et al., 2018).

Existen diferentes métodos experimentales para la determinación del ZP, los cuales involucran un amplio número de técnicas como: Análisis del seguimiento de nanopartículas Zeta (Z-NTA), detección de pulso resistivo ajustable (TRPS) y dispersión de luz electroforética (Greenwood, 2003) (Kozak et al., 2012). Otro método ampliamente utilizado es la medición de la movilidad electroforética, que consiste en observar el desplazamiento de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico (Saha & Zenyuk, 2021). Sin embargo, con el desarrollo de herramientas computacionales en los últimos años, el uso de simulaciones mediante dinámica molecular ofrece varias ventajas sobre métodos tradicionales, permitiendo controlar de manera sencilla las condiciones del sistema, especialmente el pH y las concentraciones iónicas, además de permitir escenarios extremos, como altas temperaturas, situaciones que serían difícil de realizar experimentalmente.

3.4. Estructuras cristalinas

Una estructura cristalina es la disposición ordenada de átomos, iones o moléculas dentro de un material cristalino (Hook & Hall, 2010). Dicha organización se caracteriza por su periodicidad, establecida a partir de una celda unitaria que constituye la base de la red cristalina y se repite en las tres dimensiones para conformar el cristal (Popovic et al., 2015). Esta disposición periódica otorga a cada material propiedades físicas y químicas distintas como la dureza, la conductividad eléctrica o la estabilidad térmica. Las superficies cristalinas constituyen el límite entre la red periódica del sólido y el medio que lo rodea. En ellas, los átomos presentan una coordinación reducida en comparación con los del interior del cristal, lo que da lugar a sitios activos con mayor energía superficial y, en consecuencia, con una reactividad química elevada.

Para caracterizar los planos de la red cristalina se utilizan los índices de Miller, los cuales permiten identificar tanto la orientación de los planos internos como las superficies externas. En este sistema, los parámetros dimensionales se expresan a través de los índices h , k y l . En la Figura 6 se puede observar la disposición de los índices de Miller en los planos cristalográficos.

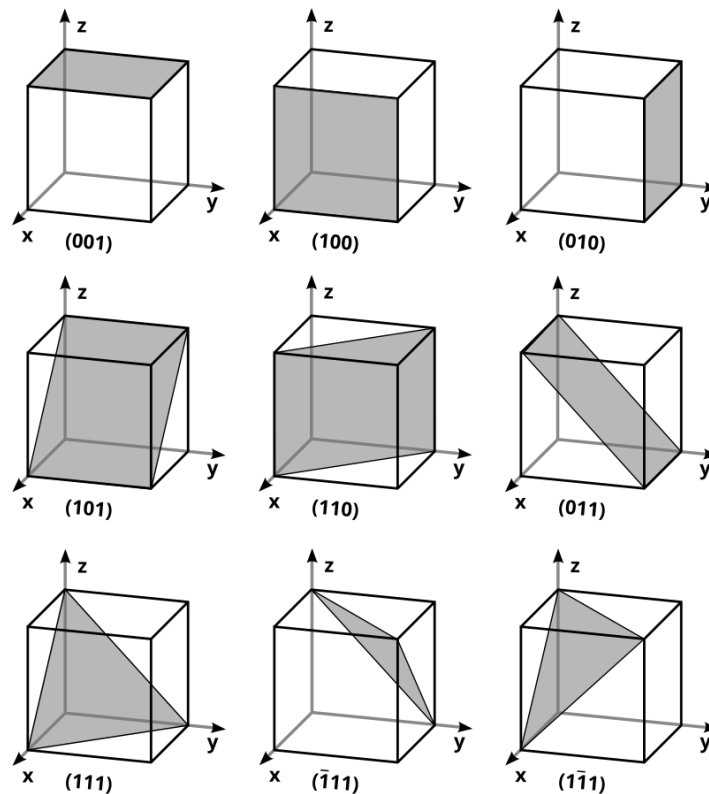


Figura 6. Planos con índices de Miller en un cristal cúbico.

Debido al reciente interés por sus características y sus diferentes aplicaciones en la industria del petróleo, en este trabajo se estudiaron superficies representativas correspondientes a minerales de Rutilo y Sílice.

3.5. Rutilo

El rutilo, considerado la fase termodinámicamente más estable del dióxido de titanio (TiO_2), presenta una estructura cristalina tetragonal en la que cada átomo de titanio se encuentra coordinado con seis átomos de oxígeno, formando un octaedro TiO_6 , mientras que cada oxígeno está enlazado a tres titanios, como se puede observar en la Figura 7. Esta disposición le otorga notables ventajas en múltiples aplicaciones, especialmente en áreas como la ciencia de materiales, la fotocatalisis y el almacenamiento de energía (Chen et al., 2025) (Nam et al., 2025).

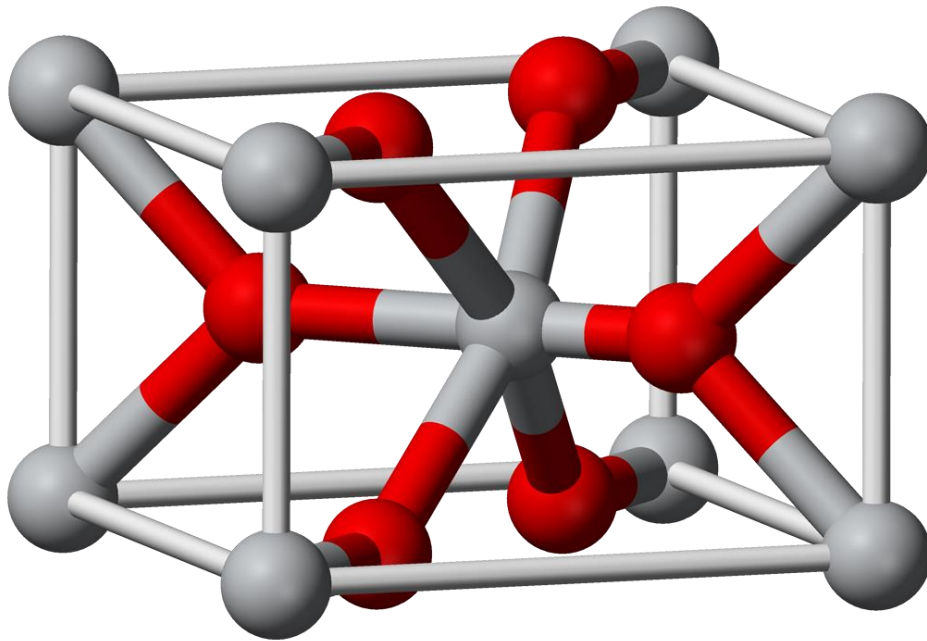


Figura 7. Modelo de la estructura cristalina del rutilo. Átomos de titanio en gris y oxígeno en rojo.

A nivel superficial, el rutilo desempeña un papel clave en fenómenos de interfaz. Las terminaciones superficiales, en especial la superficie (110), son altamente estudiadas debido a su relevancia en procesos de adsorción que son importantes en varios procesos ambientales y biológicos (Xiao et al., 2018). La carga superficial del rutilo cambia según el pH y la composición del entorno en la que se encuentra, debido a la desprotonación de los grupos hidroxilos superficiales (Předota et al., 2013). Gracias a esta capacidad de modificar su carga superficial, el rutilo se considera un material de referencia en el análisis de fenómenos electrocinéticos y constituye un modelo fundamental en simulaciones computacionales enfocadas en la interacción sólido-líquido (Z. Zhang et al., 2004) (Předota, Zhang, et al., 2004).

3.6. Sílice

El sílice (SiO_2), también conocido como óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio, es un compuesto que posee características distintivas que lo lleva a tener gran importancia en diversos campos de la industria, ciencia de materiales y aplicaciones ambientales. Con una presencia abundante en la naturaleza, el sílice se puede obtener de la arena, de minerales e incluso de microorganismos como las diatomeas (Sumper & Brunner, 2006) (Sarthou et al., 2005). Es un material con una versatilidad amplia, que lo lleva a ser usado desde la construcción hasta el desarrollo de nanotecnología (Boehm, 1980).

La estructura del sílice es multifacética, pudiendo formar más de una configuración estructural. En la mayoría de los compuestos de sílice, el átomo de silicio (Si) exhibe una coordinación tetraédrica, en la que el átomo central de Si está enlazado a 4 átomos de oxígeno, tal y como se muestra en la Figura 8. El sílice presenta diferentes polimorfos

crystalinos, siendo los principales: el cuarzo, tridimita y cristobalita. Además de presentar fases amorfas como: gel de sílice, cristales porosos, sílice precipitado, entre otros (Gibbs et al., 2018)(H. Zhang et al., 2012).

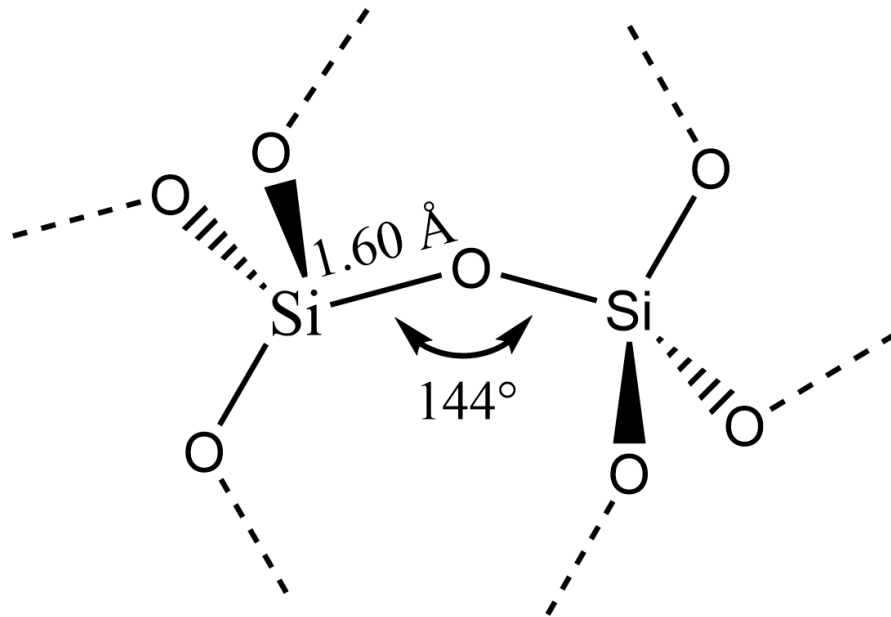


Figura 8. Representación estructural de un α -cuarzo, configuración común en la mayoría de las formas de sílice.

La utilidad del sílice se extiende hasta los campos de la bioquímica y la biotecnología. Las nanopartículas de sílice se han consolidado como componentes clave en los procesos de recobro mejorado de petróleo, gracias a sus propiedades que favorecen diversos mecanismos destinados a incrementar la movilidad del crudo y la eficiencia en su desplazamiento. Su utilización en operaciones de EOR ha mostrado una alta efectividad, ya que intervienen en

la modificación de la humectabilidad, la estabilización de emulsiones y la alteración de las propiedades de los fluidos tanto nivel a microscópico como macroscópico (Omairi & Chala, 2024).

3.6.1. Ambientes Q^2

Muchos de los usos del sílice dependen de las características de su superficie, en particular de la concentración, distribución y naturaleza de los grupos hidroxilo, siendo especialmente relevante el grupo funcional silanol (Si-OH) presente en ella (Bergna, 1994). El ambiente Q^2 de la superficie de sílice se refiere a la configuración cristalina en la que los átomos de silicio se encuentran enlazados a dos grupos hidroxilo ($\text{Si}(\text{OH})_2$) (Figura 9), lo que indica que existen dos oxígenos puente involucrados en la conectividad del silicio con la red de sílice u otras estructuras vecinas, lo que genera una combinación de sitios reactivos (Fihri et al., 2017).

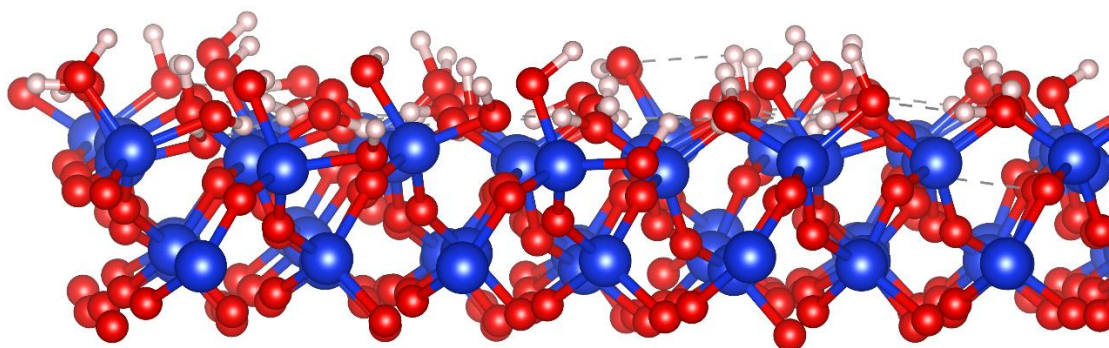


Figura 9. Ambiente Q^2 en una superficie de sílice. Se muestran los átomos de átomos de silicio (azul), oxígeno (rojo) e hidrógeno (blanco).

En el caso de las NP de sílice, los ambientes Q^2 son particularmente relevantes, ya que presentan regiones con alta reactividad y potenciales puntos de modificación química, contribuyendo a mejorar su desempeño en aplicaciones como la recuperación mejorada de petróleo o procesos de catálisis (C. Zhang et al., 2022) (Lowe & Baker, 2014).

3.7. Dinámica molecular

La dinámica molecular (*Molecular Dynamics*, MD) es una técnica computacional útil para observar la evolución de las interacciones y comportamientos entre moléculas y átomos en sistemas moleculares complejos mediante la simulación de su movimiento con base en los principios de la mecánica clásica, particularmente en la segunda ley de Newton (1) (Yamashita, 2018).

$$F_i = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla E_p \quad (1)$$

Donde F_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i , m_i es la masa de la partícula i , $\frac{d^2 r_i}{dt^2}$ la aceleración de la i -ésima partícula y $-\nabla E_p$ el gradiente de la energía potencial.

Las simulaciones por dinámica molecular ofrecen la trayectoria de una partícula a lo largo del tiempo, de esta manera, se genera una representación a nivel atómico del sistema, en el cual cada partícula se modela como una unidad discreta con parámetros fisicoquímicos específicos (Jahanbakhsh Bonab et al., 2021). Esto permite el estudio detallado de las propiedades de un sistema a nivel atómico en comparación de métodos experimentales tradicionales, dando la oportunidad de investigar procesos tan complejos como el plegamiento de proteínas y unión de ligandos, además de la predicción de propiedades a nivel

macroscópico con base en la termodinámica estadística (Heyes et al., 2018a) (Braun et al., 2018) (Zheng et al., 2018).

Al tener un fundamento en la mecánica clásica, no se tienen en cuenta los movimientos electrónicos de las moléculas, por lo tanto, se trabaja con las moléculas en su estado fundamental, esto lleva a que la energía del sistema se determine por las interacciones enlazantes y no enlazantes, que en conjunto con un grupo de parámetros conocidos como campos de fuerza proporcionan las características energéticas y posicionales de los átomos del sistema. En sus investigaciones sobre la EDL en la superficie de Rutilo (α -TiO₂), Prêdota y colaboradores desarrollaron un campo de fuerza que permite simular de manera eficiente este material (Prêdota, Bandura, et al., 2004) (Biriukov et al., 2018). De manera similar, para los modelos de sílice, Emami y su equipo propusieron un campo de fuerza capaz de realizar predicciones computacionales precisas de las propiedades interfaciales en medio acuoso para distintos tipos de sílice (Emami et al., 2014). Ambos campos de fuerza fueron empleados en el presente trabajo para describir las interacciones en los sistemas de Rutilo y Sílice.

3.7.1. Campo de fuerza

Un campo de fuerza (*Force Field*, FF) es un modelo matemático que describe la energía de un sistema, basándose en las interacciones entre sus átomos y moléculas (Cygan et al., 2004). Los campos de fuerza son esenciales en cualquier simulación de dinámica molecular y se desarrollan dependiendo de las necesidades específicas del sistema o de las moléculas involucradas, por esta razón, la elección de un FF puede afectar significativamente la veracidad y eficacia de los resultados obtenidos (González, 2011) (Kaminski & Jorgensen, 1996).

Generalmente, la energía potencial del sistema se expresa a través de una ecuación (2) con componentes que definen las interacciones enlazantes y no enlazantes.

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

Para las interacciones enlazantes se consideran aquellas asociadas a la energía de enlaces, ángulos, torsiones propias e impropios (3).

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

Las interacciones no enlazantes comprenden las electrostáticas y las de Van der Waals entre los átomos que no se encuentran directamente enlazados (Braun et al., 2018). Para describir las primeras se emplea el potencial de Coulomb, mientras que las segundas pueden representarse mediante el potencial de Lennard-Jones (LJ).

$$E_{no-enlazantes} = \sum E_{Coulomb} + \sum E_{LJ} \quad (4)$$

$$E_{Coulomb} = k \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$\mathbf{E}_{LJ} = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6)$$

En las ecuaciones (5) y (6) k es la constante de Coulomb, $q_i q_j$ las cargas parciales de las partículas, r_{ij} la distancia del enlace y ϵ_{ij} y σ_{ij} parámetros empíricos derivados de datos de propiedades físicas y estructurales.

3.7.2. Dinámica molecular de no equilibrio

Como su nombre lo indica, la dinámica molecular de no equilibrio (*Nonequilibrium molecular dynamics*, NEMD) proporciona un enfoque computacional sólido para la investigación de sistemas molecular en condiciones que difieren al equilibrio. La NEMD involucra la aplicación de un gradiente o fuerza externa que perturbe el sistema de sus estados de equilibrio normales (Todd & Daivis, 2017). Mediante la implementación de estímulos controlados, como gradientes de temperatura, campos eléctricos o fuerzas cortantes, es posible estudiar cómo los sistemas moleculares reaccionan en estos cambios, permitiendo la investigación del comportamiento de materiales y fluidos en estados de no equilibrio (Rezaee et al., 2021)(Heyes et al., 2018b).

La dinámica molecular de no equilibrio constituye una técnica avanzada que posibilita el estudio del potencial zeta mediante el estudio de fenómenos electrocinéticos a escala atómica. Uno de los métodos más utilizados es tratar de reproducir el fenómeno de la electroósmosis aplicando un campo eléctrico a lo largo de la superficie a estudiar con el fin de determinar la movilidad de arrastre del fluido en interacción con esta (Drechsler et al., 2020) (Egorova et al., 2021).

4. Metodología

La metodología utilizada en esta investigación está basada en los estudios planteados por Přeboda y colaboradores para la construcción de superficies de Rutilo (TiO_2) (Přeboda et al., 2004) y para el cálculo del Potencial Zeta (Přeboda et al., 2016).

El desarrollo del proyecto se dividió en dos fases principales: en la primera, se implementó y adaptó la metodología propuesta, evaluando y optimizando su funcionamiento sobre una superficie de rutilo construida desde cero; en la segunda fase, una vez validadas y ajustadas las condiciones necesarias para el funcionamiento del método, se aplicó lo desarrollado en superficies de sílice, con el objetivo de extender y comprobar la aplicabilidad de esta metodología en diferentes sistemas cristalinos.

Todas las simulaciones de dinámica molecular empleadas en el transcurso del estudio fueron realizadas utilizando el software Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) (Thompson et al., 2022). Estas simulaciones fueron ejecutadas en la supercomputadora Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

4.1. Modelo de rutilo

Para la construcción de la topología de la superficie de TiO_2 , fue fundamental contar con datos cristalográficos precisos y confiables. Con este propósito, se empleó un archivo en formato .cif obtenido de la *American Mineralogist Crystal Structure Database* (Downs & Hall-Wallace, 2003), el cual proviene de un estudio experimental en el que se determinó la estructura cristalina de un rutilo hidratado natural proveniente de un nódulo de eclogita, mediante técnicas de difracción de rayos X (Swope et al., 1995). Dicho archivo corresponde

a la celda unitaria de rutilo, que presenta una estructura cristalina tetragonal y se muestra en la Figura 10.

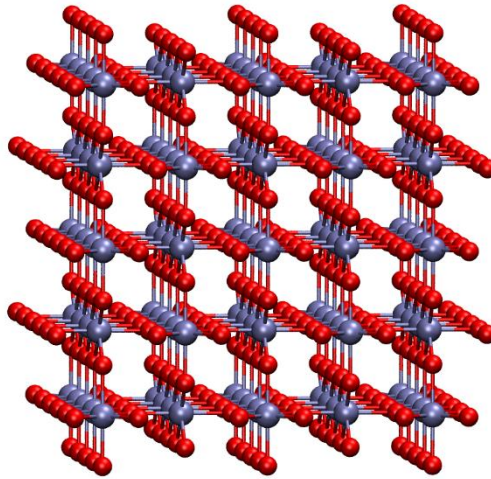


Figura 10. Celda unidad de un cristal de rutilo en su plano 110.

A partir de esta celda unitaria, se llevó a cabo un proceso de replicación en las tres dimensiones espaciales mediante el software VESTA (Momma & Izumi, 2011) y Avogadro (Hanwell et al., 2012), con el objetivo de generar un cristal lo suficientemente grande que permitiera definir adecuadamente la superficie (110) del rutilo, la cual fue utilizada para el presente estudio. Una vez definido el cristal de rutilo, se utilizó la extensión TOPOTOOLS del software VMD (Visual Molecular Dynamics) (Humphrey et al., 1996) para construir la topología y asignar los parámetros necesarios para las distintas interacciones del sistema.

4.2. Modelos de sílice

Dada la complejidad estructural del sílice y la variedad de sus posibles configuraciones superficiales, se emplearon modelos topológicos caracterizados y desarrollados por Emami y colaboradores (Emami et al., 2014). Se seleccionaron dos superficies correspondientes a un ambiente Q^2 de la superficie de sílice: una a pH 2 y otra a pH 5, las cuales presentan distintos grados de protonación y desprotonación de grupos silanol, permitiendo evaluar la influencia del pH en las propiedades interfaciales del sistema.

4.2.1. Modelo de superficie de sílice Q^2 – pH 2

Este modelo consiste en una superficie Q^2 con 9.4 grupos silanol por nm^2 , la cual fue preparada a partir de una supercelda, con medidas $7 \times 4 \times 3$, de la celda rectangular de α -cuarzo, mediante la segmentación e hidratación del plano (001). Este modelo cuenta con una densidad superficial de $0.0 \text{ SiO}^- \text{Na}^+$, es decir, no cuenta con grupos silanol desprotonados (Figura 11).

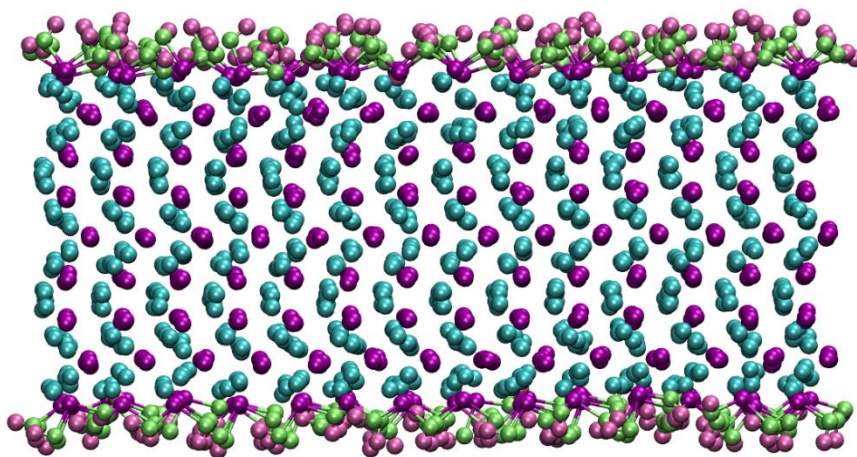


Figura 11. Modelo de ambiente Q^2 de la superficie de sílice a pH 2.

4.2.2. Modelo de superficie de sílice Q² – pH 5

El modelo de la superficie de sílice Q² a un pH 5 se obtuvo de la misma manera que el modelo de pH 2. Este modelo consta de una densidad superficial de 9.4 SiO (H) por nm² y 0.84 SiO⁻ Na⁺ por nm² (Figura 12). La adición de iones Na⁺ (esferas café) se hace con el motivo de balancear la carga negativa superficial parcial provocada por la desprotonación de los silanoles.

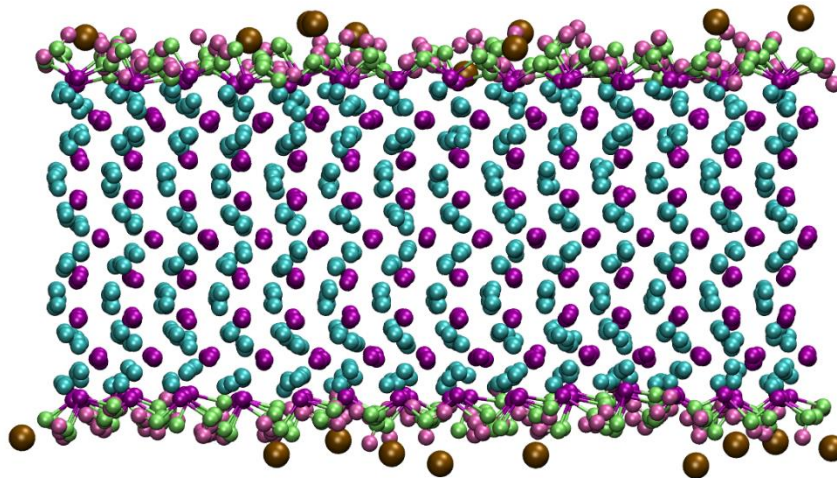


Figura 12. Modelo de ambiente Q² de la superficie de sílice a pH 5.

4.3. Modelo del agua

Para el modelo del agua se utilizó el modelo de carga puntual simple extendido (SPC/E, *extended simple point charge model*) (Berendsen et al., 1987) (Chatterjee et al., 2008). En este modelo la molécula se representa como un triángulo isósceles rígido, con cargas ubicadas en cada uno de sus tres átomos (Figura 13), lo que permite tener una alta eficiencia

computacional en las simulaciones de dinámica molecular (Mark & Nilsson, 2001). Mediante el comando *SHAKE* en LAMMPS se mantienen rígidos los dos enlaces O-H y el ángulo H-O-H.

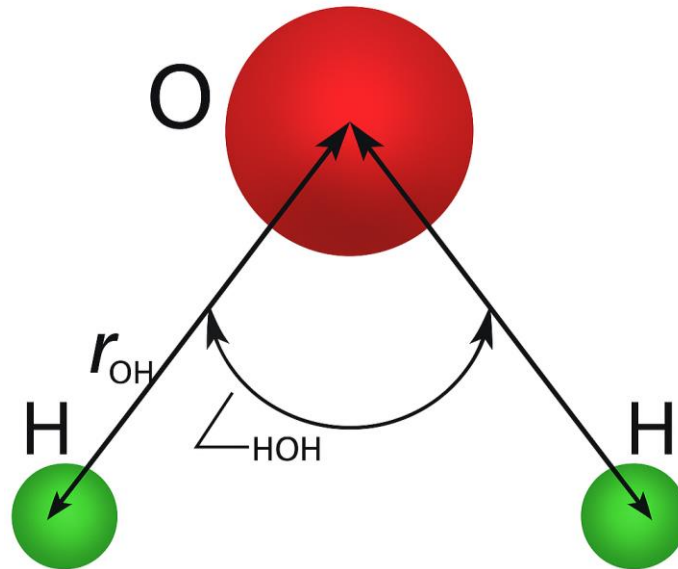


Figura 13. Representación del modelo SPC/E del agua, donde se puede ver la distancia de enlace O-H (r_{OH}) y el ángulo H-O-H.

En esta investigación se empleó un modelo de agua no disociativo como el SPC/E dado que permite analizar de manera controlada el efecto de la carga superficial sobre las propiedades interfaciales del sistema. A diferencia de los modelos disociativos, en los que la carga superficial se desarrolla de forma espontánea mediante la formación de enlaces entre las especies de la superficie y los átomos de hidrógeno y oxígeno del agua, el enfoque no disociativo de este modelo requiere establecer dicha carga mediante la incorporación de grupos cargados (generalmente hidroxilo e hidrógenos) en la superficie (Halley et al., 1993).

4.4. Diseño de cajas de simulación

Para la validación de la metodología utilizando la superficie de rutilo, se construyó una caja de simulación que se fue modificando progresivamente en el transcurso de la investigación. Esta caja consistió en un cristal de rutilo de medidas $24 \times 15 \times 23 \text{ \AA}^3$, con dos superficies paralelas y totalmente idénticas que se encuentran en contacto con una fase acuosa, este sistema se puede ver representado en la Figura 14. Para la configuración inicial de dicha fase acuosa se incluyeron en total 300 moléculas de agua junto con 14 iones de Na^+ y 7 iones Cl^- , que se empaquetaron en una caja de dimensiones $24 \times 16 \times 22 \text{ \AA}^3$ usando el código de acceso libre Packmol (Martinez et al., 2009), el cual facilita la disposición de los componentes de un sistema atómico – molecular complejo, reduciendo al máximo los solapamientos entre átomos .

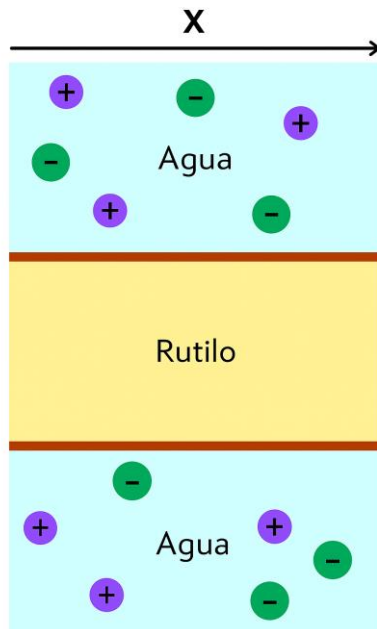


Figura 14. Representación esquemática del sistema de rutilo para las simulaciones de dinámica molecular.

Para la validación del método, se construyeron 2 sistemas de sílice basados en los modelos correspondientes al ambiente Q^2 a pH 2 y pH 5, siguiendo la misma configuración empleada para el sistema de rutilo. Ambos cristales con dimensiones de $34 \times 34 \times 18 \text{ \AA}^3$. La fase acuosa de estos sistemas incluyó 1650 moléculas de agua junto con 7 iones de Na^+ y 7 iones de Cl^- dispuestos en una caja de $33 \times 33 \times 30 \text{ \AA}^3$.

4.5. Condiciones de simulación

En cada uno de los sistemas se realizó una etapa de equilibrio y posteriormente, una etapa de producción en la que se recolectaron los datos requeridos para este trabajo de investigación.

4.5.1. Etapa de equilibrio

En cada sistema se realizó una minimización inicial de energía. Para la etapa de equilibrio se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular en los ensambles termodinámicos NVT y NPT, con el objetivo de asegurar que los sistemas alcanzaran el equilibrio térmico y mecánico antes del cálculo del potencial zeta. En primer lugar, se asignaron velocidades iniciales a cada átomo y posteriormente se realizó una etapa NVT con una duración aproximada de 0.5 a 2 ns (según el sistema) ajustando la temperatura a 293.15 K mediante el termostato Nosé-Hoover, seguida de una etapa NPT de 3 a 5 ns manteniendo la presión a 1 atm a través del barostato de Berendsen.

4.5.2. Etapa de producción

En esta etapa se aplicó al sistema un campo eléctrico paralelo a la superficie de interés, el cual debe afectar a las moléculas de agua, iones y moléculas pertenecientes a la superficie a evaluar. Se utilizó un ensamble NPT a 293.15 K y 1 atm con un tiempo de simulación de 15ns.

El campo eléctrico utilizado en esta etapa permite calcular el potencial zeta de una forma similar al modelo experimental de flujo electroosmótico. Para esto, la caja de simulación fue dividida en pequeños compartimientos o láminas paralelas a la superficie, lo que permite tomar y almacenar las medidas de las velocidades promedio de las moléculas de agua a lo largo de toda la etapa de producción. Utilizando el promedio de las velocidades de bulto de las moléculas de agua, es decir, las moléculas que se encuentran a una distancia considerable de la superficie. En presencia de cargas nominales de iones, la movilidad del fluido se determina dividiendo los promedios de las velocidades por el campo eléctrico aplicado (7).

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (7)$$

Posteriormente, dicha movilidad puede transformarse en el valor del ZP mediante el uso de la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski (8).

$$\zeta = -\frac{\mu\eta}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (8)$$

Donde ζ es el potencial zeta, μ la movilidad del fluido con respecto a la superficie, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_r la permitividad del fluido y η la viscosidad del fluido.

5. Resultados y análisis

Parte fundamental en la implementación de la metodología es la correcta replicación de la construcción de las superficies cristalinas utilizada en el método. Este proceso no solo implica la definición estructural del material, sino también asignar de manera adecuada las cargas a los átomos representativos de la superficie, ya que esto determina la precisión con la que se representan los fenómenos interfaciales de interés.

Este paso constituye la base para los análisis posteriores y asegura que las simulaciones de dinámica molecular reflejen adecuadamente las condiciones fisicoquímicas de los sistemas estudiados.

5.1. Asignación de cargas superficiales

En la superficie de rutilo se impuso la condición realista de que la adsorción de un grupo hidroxilo debe reducir la carga superficial en $1e$, mientras que la protonación de un oxígeno puente la incrementa en $1e$. Sin embargo, debido a que las cargas superficiales generadas durante el estudio inicial del campo de fuerza para el oxígeno e hidrógeno resultan menores a sus valores nominales de $-2e$ y $+1e$, respectivamente, la adición o eliminación de estas especies no puede producir un cambio total de ± 1 en la carga superficial total. Debido a esto, es necesario generar una redistribución de la carga restante entre los átomos pertenecientes a la superficie. La Figura 15 muestra los distintos átomos presentes en la superficie de rutilo y su respectiva nomenclatura. En esta topología, los átomos de titanio (Tis, Tib), oxígeno (Ot, Oub, Os) e hidrógeno (Ht) de los grupos terminal y puente son los átomos de carga variable, a los cuales se les redistribuyó la carga restante.

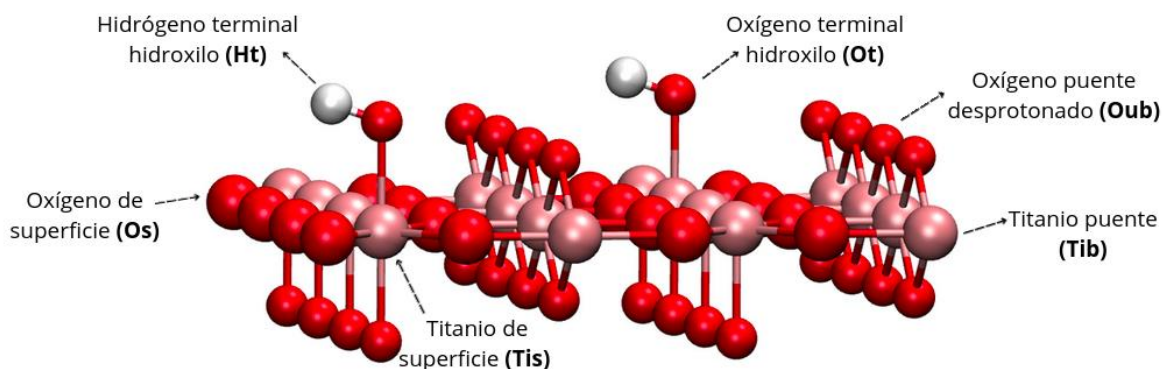


Figura 15. Átomos presentes en la superficie de rutilo. En blanco, hidrógeno; rojo, oxígeno y salmón, titanio.

La superficie utilizada en esta investigación fue derivada de una celda unidad *ab initio* que fue construida para tener una densidad de carga superficial de -0.2 C/m^2 , lo que corresponde a una superficie de rutilo que se desarrolla a un pH aproximado de 10 en una solución de NaCl a temperatura ambiente (Ridley et al., 2002). En la Figura 16 puede ser observada la distribución de las especies responsables de la carga neta en la superficie (grupo hidroxilo, OH), en este caso específico, los grupos hidroxilos presentes corresponden al 25% de la máxima densidad de carga posible en esta superficie. La superficie *ab initio* presenta dos grupos hidroxilo que son los responsables de aportar la carga en toda la superficie. De acuerdo con el campo de fuerza empleado, los átomos de oxígeno e hidrógeno de este grupo tienen una carga de -0.939 y 0.43 , respectivamente, lo que resulta en una carga real de -0.509 por cada hidroxilo presente

Oub	Tis	Oub	TOH
Oub	Tis	Oub	Tis
Oub	TOH	Oub	Tis
Oub	Tis	Oub	Tis

Figura 16. Esquema de la distribución de los grupos superficiales en la celda *ab initio* conformando un 25% de especies cargadas presentes. Siendo Oub, oxígenos de puente desprotonados; Tis, titanio de superficie; TOH, hidroxilo terminal enlazada a un titanio de superficie.

Como se mencionó anteriormente, la carga nominal de cada uno de estos grupos es de -1 , por lo tanto, la diferencia entre la carga nominal y la real es el total de la carga superficial que tiene que ser redistribuida entre todos los 28 átomos de carga variable de la superficie: $-0.982 e$. En la Tabla 3 se muestra una comparativa entre las cargas de átomos de superficie del campo de fuerza utilizado y las cargas resultantes de la repartición utilizando esta metodología.

Átomo	Original	$\sigma = -0.2 \text{ C/m}^2$
Titanio superficial (Tis)	2,156	2,121
Oxígeno terminal hidroxilo (Ot)	-0,939	-0,974
Hidrógeno terminal hidroxilo (Ht)	0,43	0,395
Oxígeno de puente desprotonado (Oub)	-1,018	-1,053

Tabla 3. Cargas parciales de los átomos representativos de la superficie de rutilo en el modelo original y ajustado a $\sigma = -0.2 \text{ C/m}^2$.

La obtención de la superficie utilizada en este estudio se logró replicando la celda *ab initio* una vez en cada dirección, generando así una supercelda en la que se modificó la cantidad de grupos hidroxilos presentes a un total de 7 por superficie, como se muestra en la Figura 17. Naturalmente, un mayor número de hidroxilos incrementa la carga neta de la superficie y, en consecuencia, la densidad de carga superficial; sin embargo, se decidió conservar para cada uno de los átomos del sistema las cargas definidas en el modelo ajustado a una densidad de carga de -0.2 C/m^2 .

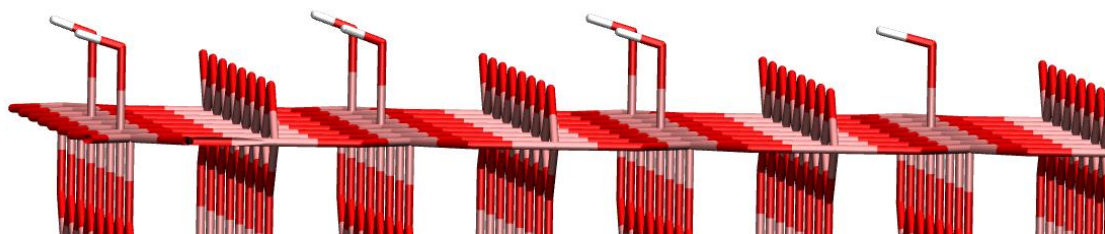


Figura 17. Superficie de la supercelda de rutilo con 7 hidroxilos presentes.

5.2. Campo eléctrico aplicado

En el sistema de rutilo, y posteriormente en los sistemas de sílice, los ejes X y Z se encuentran de manera paralela a la superficie, mientras que el eje Y se establece como perpendicular a ella (Figura 18). La idea principal de esta metodología es aplicar un campo eléctrico a lo largo de la superficie con el fin de determinar la movilidad de arrastre del fluido, en este caso, del agua. Para el cálculo del potencial zeta, se requiere únicamente el promedio de la movilidad del agua de bulto, es decir, aquella que se encuentra lo suficientemente lejos de la superficie como para no estar influenciada por las propiedades superficiales del sistema. En este estudio, las propiedades de interés fueron las velocidades de arrastre del agua a lo largo de la superficie (V_x), en la dirección en la que se encuentra el campo eléctrico aplicado (E_x).

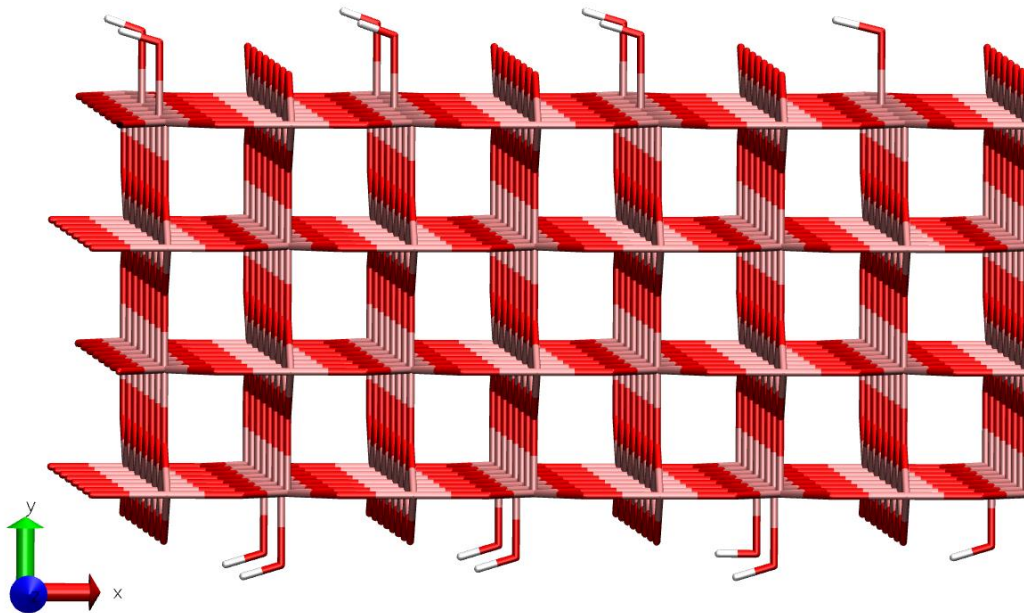


Figura 18. Cristal final de rutilo con ambas superficies (110) y la dirección de sus ejes.

La elección de la magnitud del campo eléctrico a aplicar requiere principalmente de dos aspectos fundamentales: por un lado, se requiere que sea un campo relativamente débil para mantener la integridad estructural de la interfase y, por otro lado, que sea lo suficientemente fuerte de manera que los resultados obtenidos tengan una relación señal-ruido adecuada.

En las simulaciones preliminares se aplicó un campo eléctrico de magnitud 0.7×10^8 V/m utilizando *slabs* de 0.5 \AA de ancho. En esta primera simulación y como se muestra en la Figura 19, el campo eléctrico aplicado resultó demasiado débil para el sistema, lo que se refleja en la dispersión de los datos y en la ausencia de un comportamiento relativamente uniforme por parte de las moléculas de agua frente a la perturbación externa creada por el campo eléctrico. Adicionalmente, el uso de *slabs* excesivamente anchos (0.5 \AA) limitó la cantidad de datos, ya que se obtuvieron pocos puntos de muestreo a lo largo de la simulación.

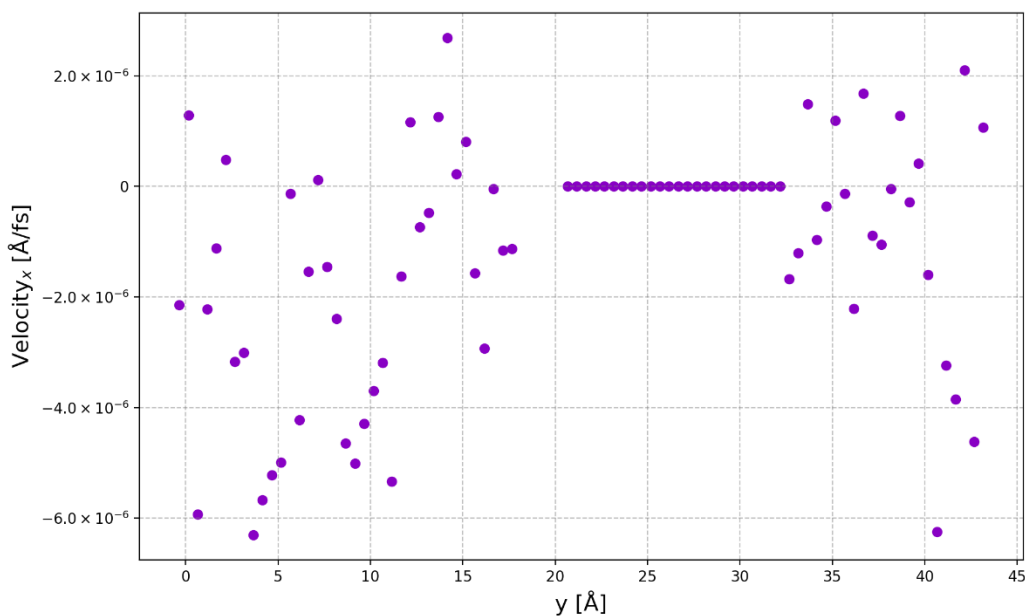


Figura 19. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de 0.7×10^8 V/m. Datos obtenidos utilizando *slabs* de 0.5 \AA .

En conjunto, estas dos condiciones dificultaron la observación de un comportamiento definido en las velocidades del agua, evidenciando la necesidad de ajustar estos parámetros. En la Figura 20, se ajustó el ancho de los *slabs* utilizados a 0.125 \AA , manteniendo la misma magnitud de campo eléctrico. Se puede evidenciar una mejoría en la cantidad de datos obtenidos, sin embargo, se mantiene la poca influencia del campo en la movilidad del fluido.

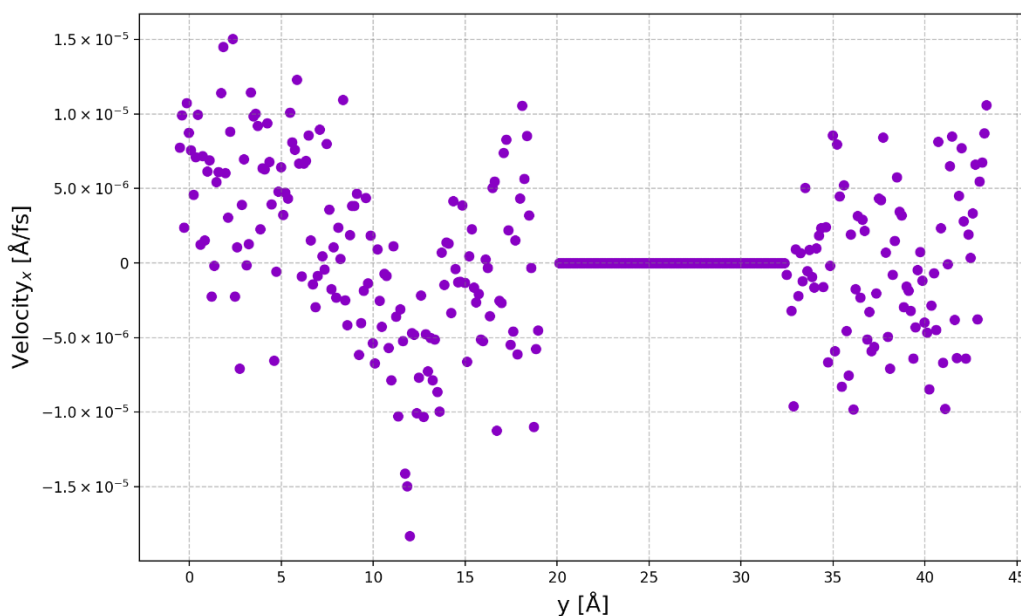


Figura 20. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de $0.7 \times 10^8 \text{ V/m}$. Datos obtenidos utilizando slabs de 0.125 \AA .

Debido a los problemas presentados por el campo eléctrico débil, se decidió aumentar la magnitud de este a $2.1 \times 10^8 \text{ V/m}$. Si bien esta es una magnitud que se considera relativamente alta y supera en varios órdenes a las utilizadas en experimentos reales de electroósmosis, se ha comprobado que es una magnitud que puede funcionar en este tipo de simulaciones ya que la relación entre la velocidad de arrastre y la movilidad de arrastre se mantiene

prácticamente lineal, lo que permite modelar correctamente este tipo de experimento. La Figura 21 muestra los resultados de las velocidades del agua con un campo eléctrico de 2.1×10^8 V/m manteniendo los *slabs* de 0.125 \AA , en donde se puede observar un comportamiento más cercano a lo buscado, con velocidades más uniformes a lo largo de la simulación y con una clara formación de agua de bulto en el rango de 0.0 a 10.0 \AA .

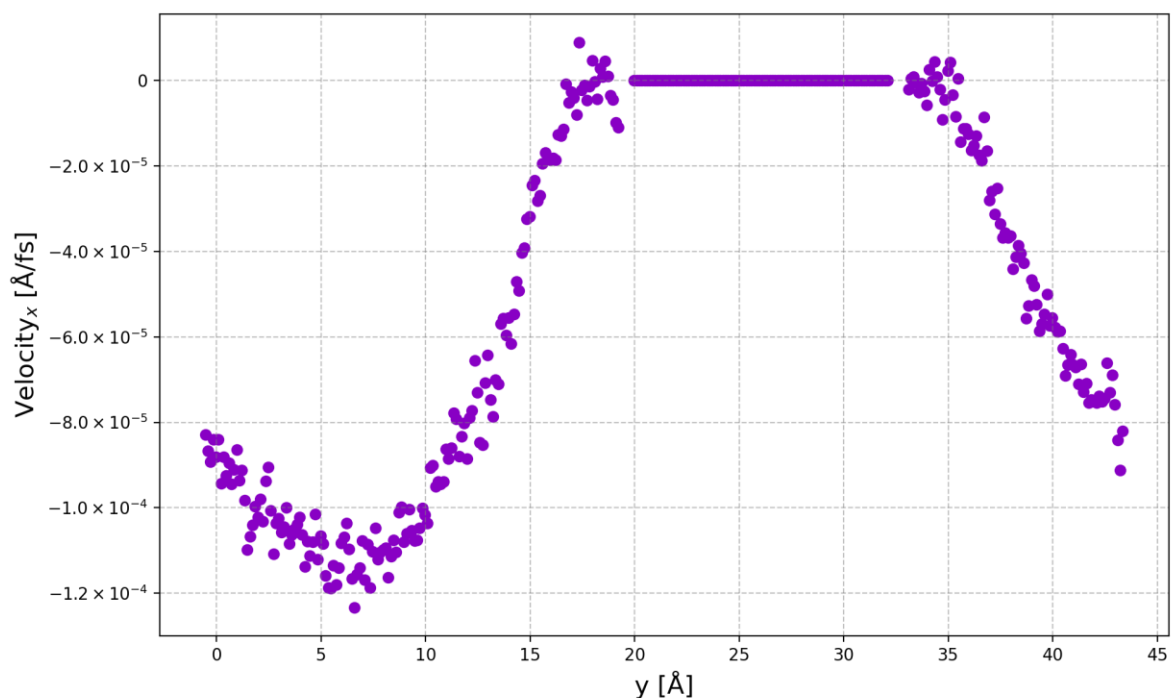


Figura 21. Velocidad de las moléculas de agua bajo la influencia de un campo eléctrico de 2.1×10^8 V/m.

5.3. Validación de los parámetros

Habiendo obtenido resultados favorables utilizando un campo eléctrico de 2.1×10^8 V/m y *slabs* 0.125 \AA se decidió optar por esta configuración para calcular el potencial zeta. Antes de esto, se realizó una validación de los parámetros utilizados en la simulación en su etapa de equilibrio. Inicialmente, se realizó una minimización geométrica de las estructuras del

sistema, para posteriormente realizar un ensamble canónico (NVT) utilizando el termostato de Nóse-Hoover a una temperatura constante de 293.15 K durante un tiempo total de 0.5 ns. El comportamiento de la energía potencial durante este intervalo de simulación (Figura 22) muestra una tendencia creciente de forma lineal. Sin embargo, al ser un tiempo de simulación tan corto, la energía no se establece en un estado de estabilidad constante, lo que sugiere que estabilización de la energía potencial en este sistema ocurre en otro punto de la etapa de equilibrio y no en el ensamble NVT.

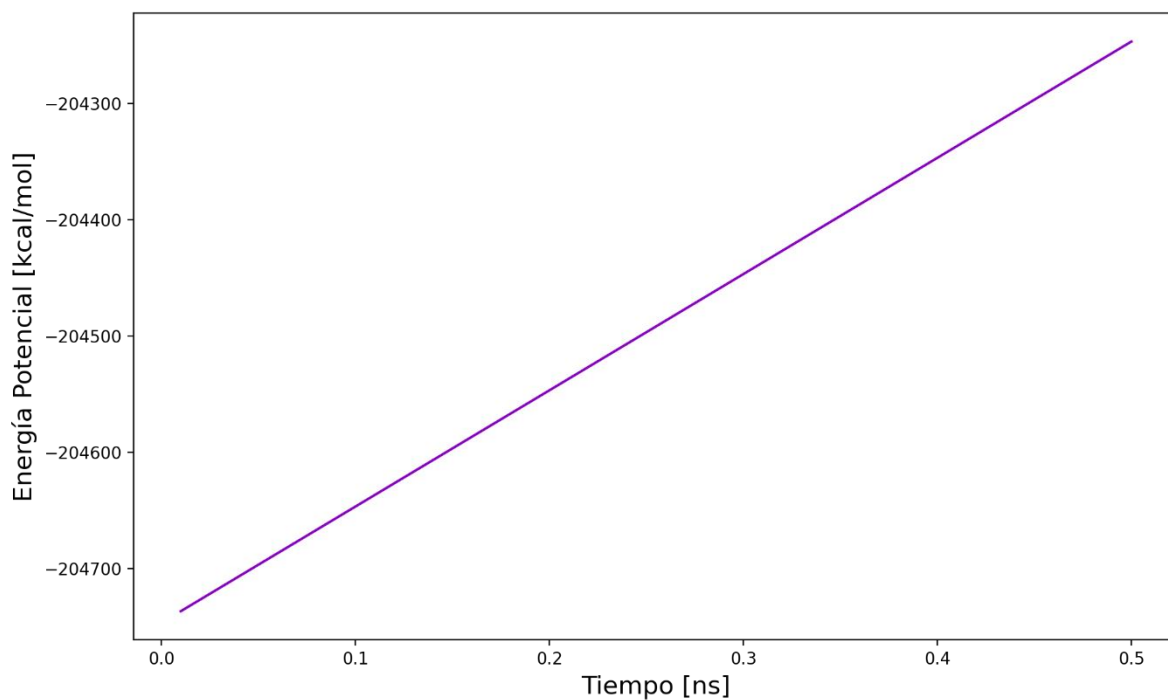


Figura 22. Energía potencial en el tiempo del sistema de rutilo durante la etapa NVT.

La temperatura es otra variable que permite observar la estabilidad del sistema, en la Figura 23 se observa la evolución de la temperatura a lo largo de la simulación y el promedio de esta en toda la etapa. Durante toda la etapa se mantuvo un promedio de temperatura de 293.53 K,

lo que sugiere que el sistema se mantuvo en condiciones térmicas cercanas a la temperatura buscada de 293.15 K.

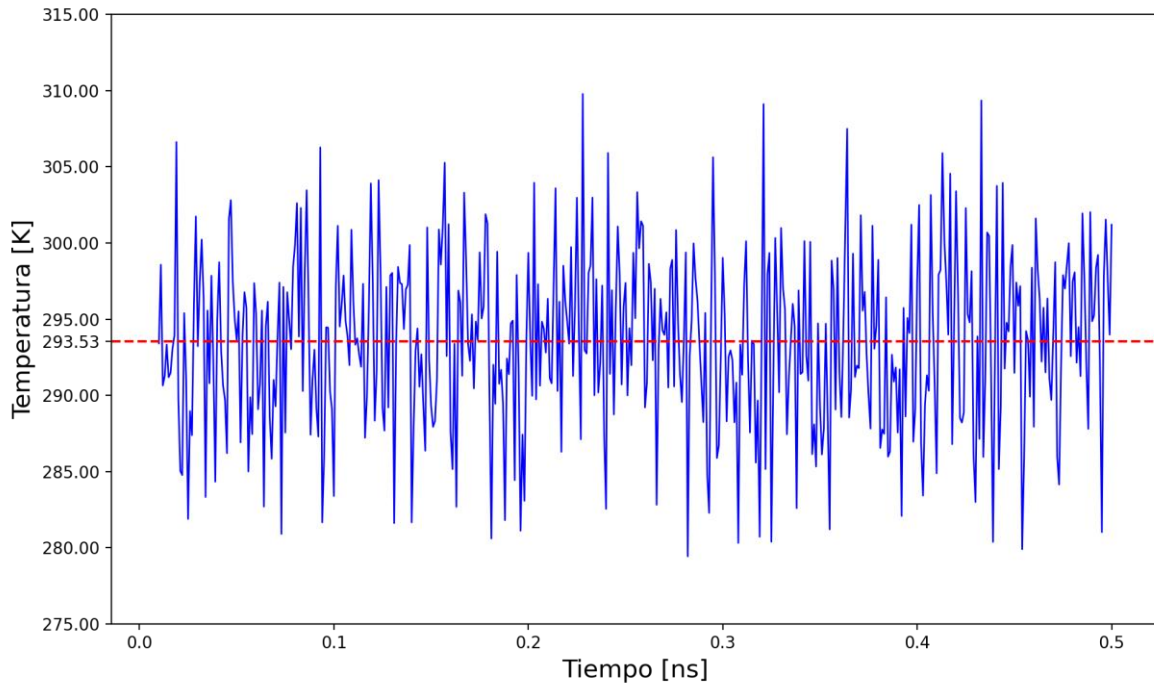


Figura 23. Temperatura en el tiempo del sistema de rutilo durante la etapa NVT.

Además de la temperatura a lo largo de la simulación, se realizó una distribución normal de la temperatura (Figura 24). La forma simétrica de la distribución y la baja dispersión en torno al valor del promedio evidencian que la simulación alcanzó la convergencia respecto a la temperatura. Lo que indica que el sistema, desde esta etapa de simulación, se estabilizó y logró alcanzar el equilibrio térmico, condición fundamental para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

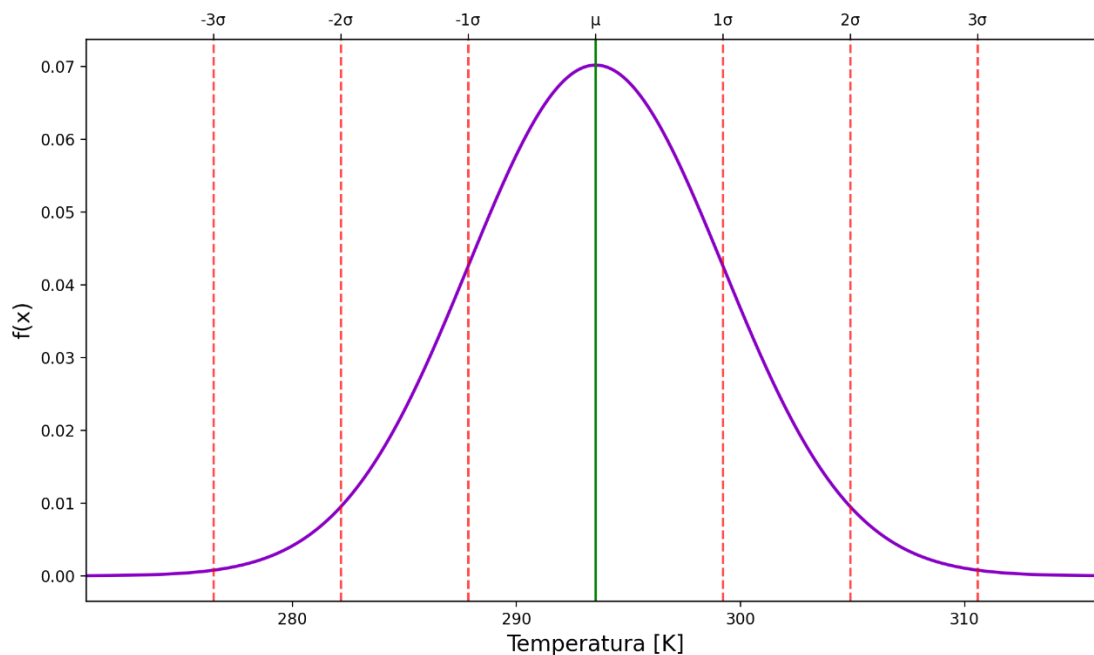


Figura 24. Distribución normal de la temperatura del sistema de rutilo en la etapa NVT.

Este sistema también se sometió a una etapa de simulación NPT a una temperatura de 293.15 K y 1 atm durante un tiempo de 5 ns. Como se muestra en la Figura 25, durante la etapa NPT se observó que la energía potencial del sistema alcanzó un valor mínimo, indicando que se alcanzó un equilibrio mecánico. Esta tendencia evidencia que, bajo condiciones de presión y temperatura constantes, el sistema logró estabilizarse y alcanzar un estado de equilibrio termodinámico más favorable, en donde solamente se presentan pequeñas fluctuaciones, sin comprometer la estabilidad del sistema. La línea roja punteada expone el promedio de la energía potencial a lo largo de toda esta etapa de simulación.

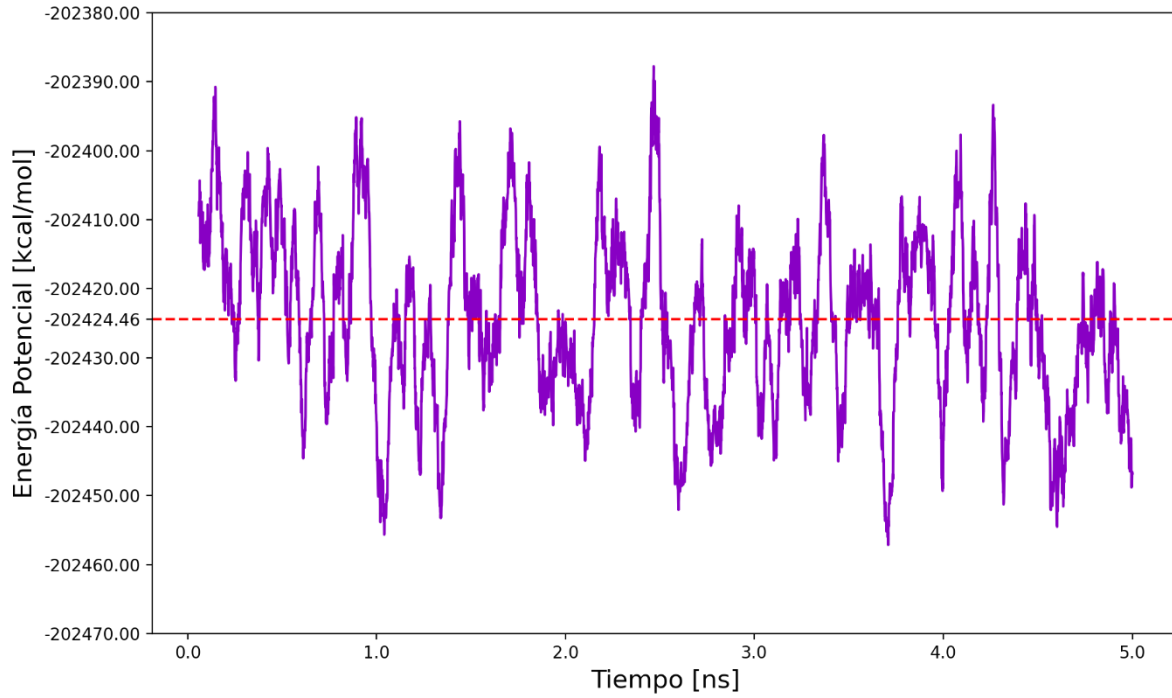


Figura 25. Energía potencial del sistema de rutilo a lo largo de la etapa NPT.

5.4. Cálculo del Potencial Zeta

Los cálculos del potencial zeta en este estudio se fundamentan en la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski (8).

$$\zeta = -\frac{\mu\eta}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (8)$$

Para hacer uso de esta ecuación es necesario calcular la movilidad de arrastre del fluido de bulto (μ) a partir de las velocidades del fluido bajo la influencia del campo eléctrico aplicado.

Cuando se emplean cargas nominales en los iones, como en este estudio, la movilidad de arrastre del agua se determina como la razón entre la velocidad de arrastre del agua de bulto y el campo eléctrico aplicado (7).

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (7)$$

Tras calcular el perfil de movilidad del sistema de rutilo en función de la distancia a lo largo del eje Y (perpendicular a la superficie), el siguiente paso consiste en determinar la región en la que se comienzan a manifestar el comportamiento uniforme del agua de bulto. Para la mayoría de los sistemas, la movilidad del agua alcanza características de bulto a una distancia entre 15 y 20 Å de la superficie evaluada. Sin embargo, el sistema de rutilo se construyó con dimensiones relativamente pequeñas, como se muestra en la Figura 26. En estudios interfaciales lo ideal es establecer un criterio uniforme para definir la distancia a la que se tomarán las movilidades de bulto, no obstante, debido al tamaño reducido y la configuración dependiente de las condiciones periódicas en el eje Y de la fase acuosa, el agua de bulto no logra formarse en el rango habitual, sino aproximadamente 5 Å antes, es decir, a unos 10 Å de la superficie.

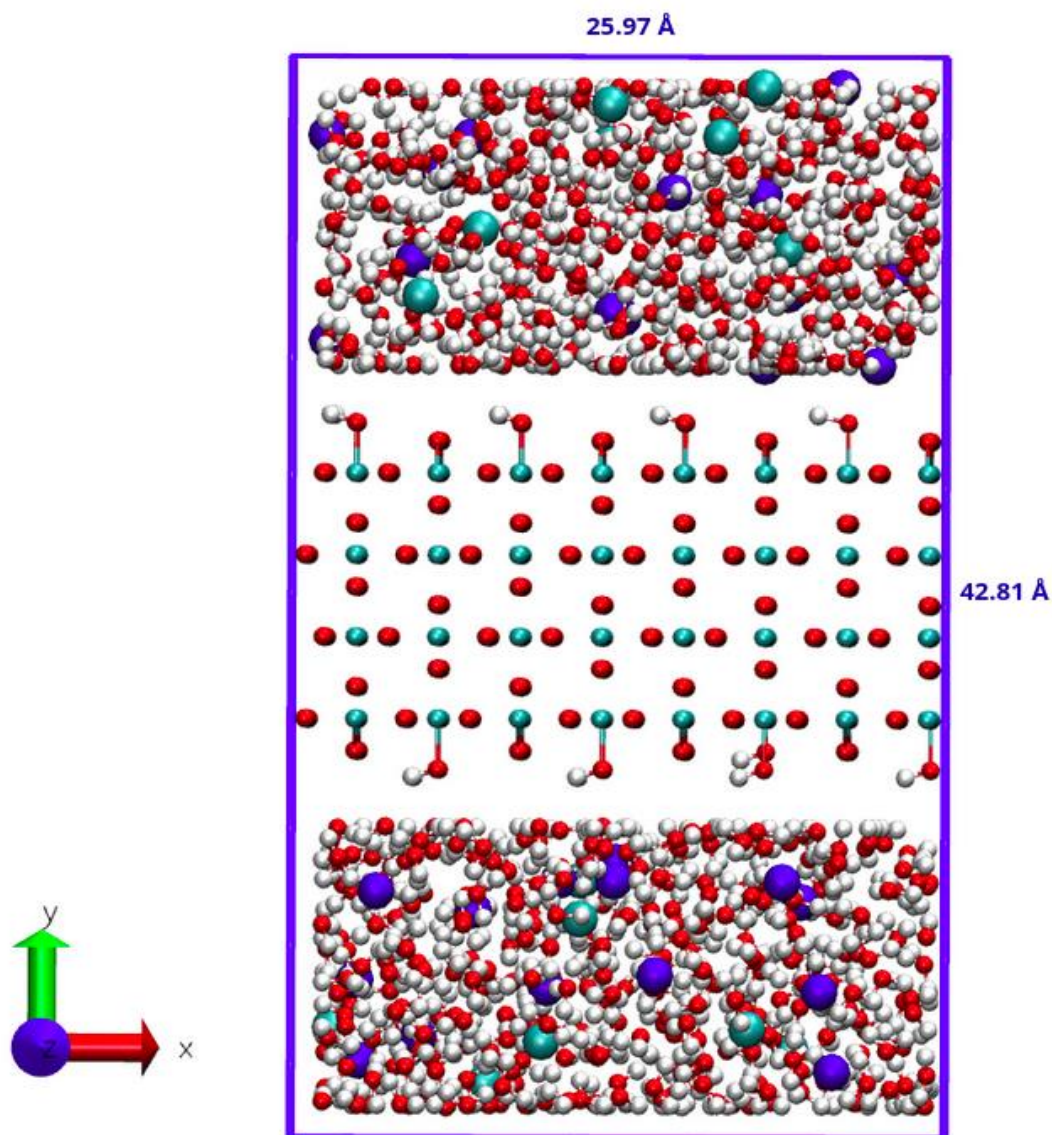


Figura 26. Representación de la caja de simulación del sistema de rutilo empleado, mostrando la superficie sólida en contacto con las fases acuosas.

La Figura 27 muestra las movilidades calculadas para el sistema de rutilo en función de la distancia a lo largo del eje Y. En dicha representación se incluye el rango considerado (líneas

rojas punteadas) para tomar el promedio de la movilidad de agua de bulto, correspondiente al intervalo de 0 a 10 Å a una distancia aproximada de 10 Å respecto a la superficie.

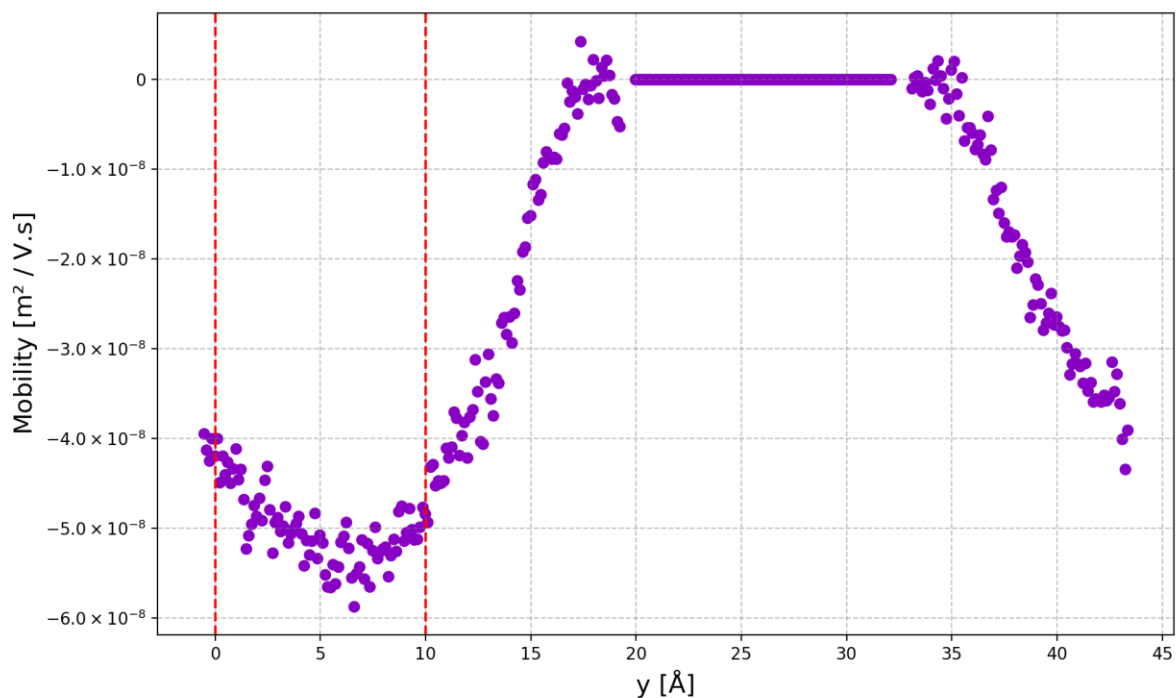


Figura 27. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de rutilo, en donde se muestra el intervalo de la movilidad de bulto.

Luego, se procedió a calcular el promedio de las movilidades de arrastre en el intervalo definido, obteniendo un valor de $(-5.02 \pm 0.08) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$, con un nivel de confianza de 95%. Con el promedio obtenido, es posible calcular el potencial zeta mediante la ecuación (8). Para el modelo SPC/E del agua usado en este estudio a la temperatura establecida de 293.15 K en las simulaciones, los valores de permitividad relativa y permitividad en el vacío

son de 80.2 F/m y $9.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ respectivamente, junto a un valor de $1.0016 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ para la viscosidad dinámica del fluido.

Finalmente, se obtuvo un valor de potencial zeta de $70.82 \pm 1.21 \text{ mV}$ con un 95% de confianza para este sistema de rutilo. Biriukov y colaboradores realizaron un estudio exhaustivo para el potencial zeta, realizando simulaciones en superficies de rutilo y sílice utilizando una metodología similar a la implementada en este trabajo de investigación, en donde utilizaron dos tipos de campos de fuerza: uno manteniendo las cargas nominales de manera “enteras” y otro denominado ECC, donde utilizan el 75% de las cargas nominales para los iones y átomos de superficie (Biriukov et al., 2020). Una comparativa entre el potencial zeta calculado por Biriukov y colabores para una superficie de rutilo a diferentes pH y con concentraciones de aproximadamente 0.40 M de NaCl en la interfaz y, un campo eléctrico de magnitud $0.7 \times 10^8 \text{ V/m}$ y el resultado obtenido en este estudio se puede ver en la Figura 28.

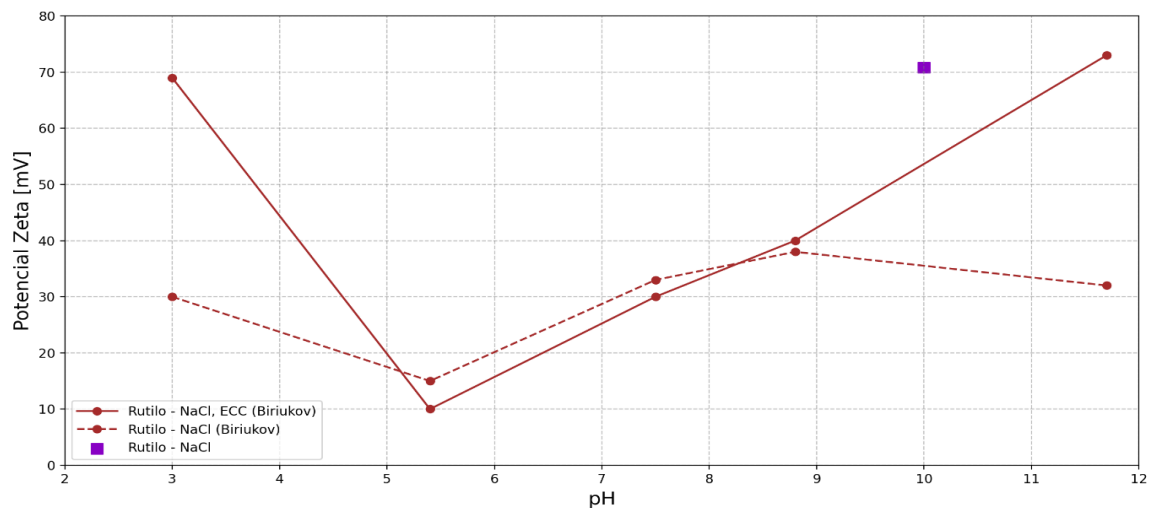


Figura 28. Comparación entre los valores teóricos reportados en la literatura para el potencial zeta del sistema Rutilo -NaCl y el resultado obtenido en este estudio para la misma interfase.

En estudio previos de la doble capa eléctrica de la superficie (110) de rutilo realizados por Předota y colaboradores, se ha determinado que el sodio actúa como un adsorbente fuerte en este tipo de superficie, pudiendo incluso sobrecompensar la carga negativa de la superficie cuando la carga iónica es lo suficientemente elevada, lo que provoca una inversión en el signo de la carga interfacial y, en consecuencia, genera un potencial zeta de magnitud bastante positiva (Předota et al., 2013). Este fenómeno puede llegar a explicar el valor de $+70.82 \pm 1.21$ mV obtenido en esta investigación. Otro factor que explica la diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el reportado por Biriukov y colaboradores para un rango de pH similar, es la elevada diferencia entre la magnitud del campo eléctrico aplicado en el sistema, pues como se reportó en la sección 5.2, para este sistema se obtuvo mejores resultados con un campo eléctrico relativamente fuerte de 2.1×10^8 V/m en comparación al de 0.7×10^8 V/m. Un campo eléctrico elevado favorece de manera significativa el movimiento de las moléculas y átomos a las que está siendo aplicado, ya que la fuerza ejercida sobre cada partícula carga es directamente proporcional a la intensidad del campo ($F=qE$), lo que implica moléculas de agua más móviles y por lo tanto valores de movilidad de arrastre mucho mayores.

5.5. Sistemas de sílice

Habiendo obtenido resultados favorables en la aplicación de la metodología en el sistema de rutilo, se procedió a aplicar este método en superficies de sílice para comprobar la replicabilidad de la metodología en superficies cristalinas distintas. Para los sistemas de sílice se realizó el mismo procedimiento para determinar el potencial zeta que el utilizado en el

sistema de rutilo, manteniendo las mismas condiciones a excepción de los tiempos de simulación.

Los modelos de cristal de sílice usados en este estudio se tomaron de la base de datos generada y catalogada por Emami y colaboradores (Emami et al., 2014). En estas superficies se realiza una asignación de cargas similar a la implementada en este estudio en la superficie de rutilo, en el sentido que, en este caso, los grupos silanol y su forma desprotonada (silóxido) son los responsables de la carga superficial en lugar de los grupos hidroxilo, lo que quiere decir que, dependiendo de la presencia de silanoles o silóxidos superficiales, la carga de ciertos átomos superficiales cambia. La Figura 29 muestra algunos átomos de la superficie de sílice y las cargas de estos.

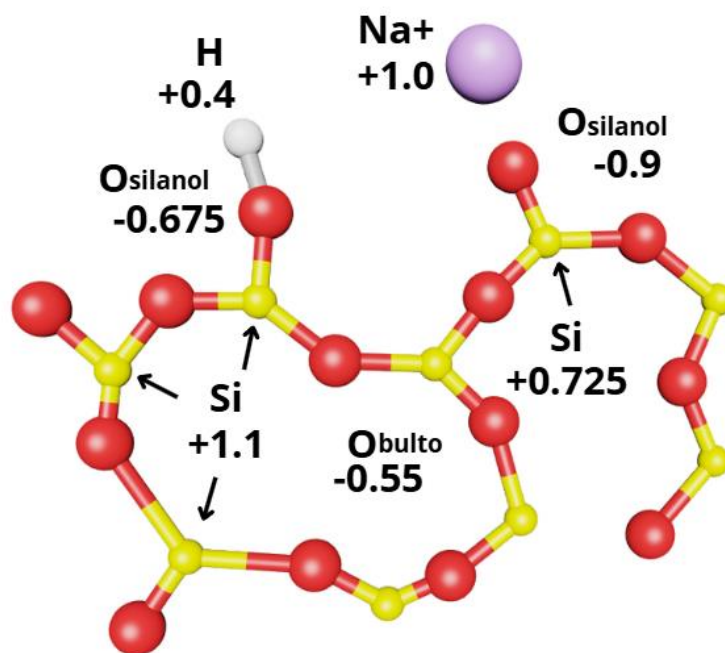


Figura 29. Tipos de átomos y sus cargas en el modelo de sílice, en donde los átomos de $\text{O}_{\text{silanol}}$ y Si presentan cargas distintas cuando forman parte de un grupo silóxido (Emami et al., 2014).

5.5.1. Superficie de sílice Q² – pH 2

El sistema correspondiente a esta superficie de sílice (Figura 30) es de una mayor dimensión en comparación al sistema de rutilo, teniendo una caja de simulación de 100.77 Å³. Esto debido a que para estas simulaciones se buscó realizar un sistema con una mayor cantidad de átomos, pero manteniendo el mismo método.

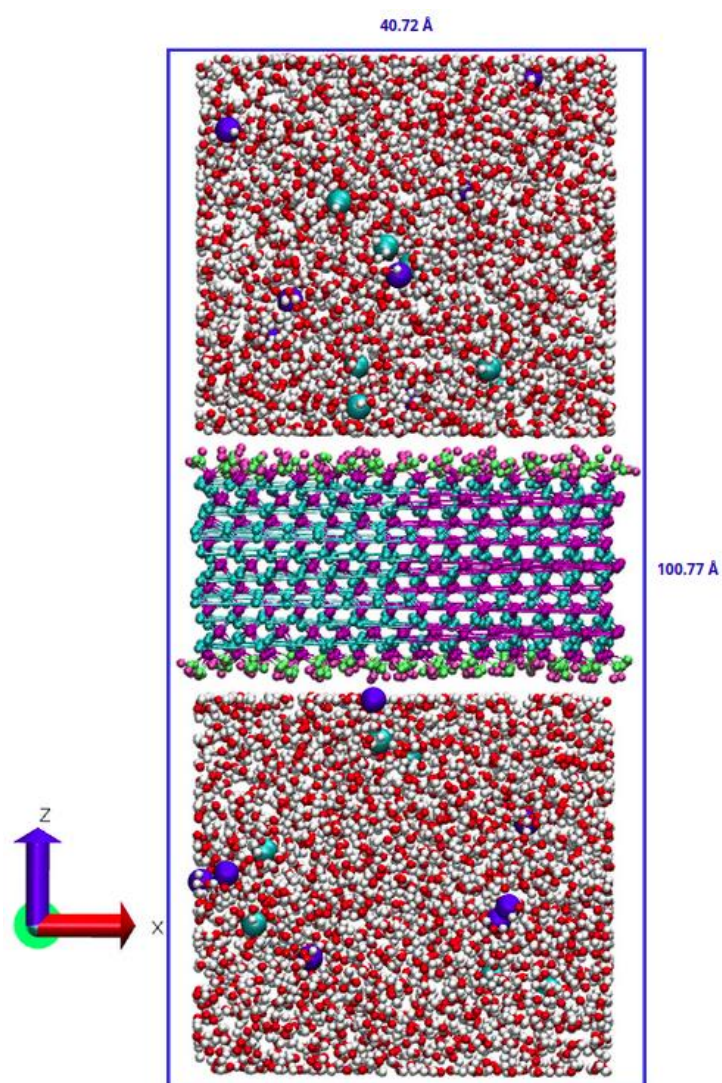


Figura 30. Representación de la caja de simulación del sistema de sílice Q² a pH 2.

En este sistema, los ensambles termodinámicos NVT y NPT se llevaron a cabo durante 2 ns y 3 ns respectivamente. En las Figuras 31 y 32, se observan la energía potencial y la temperatura durante toda la etapa de equilibrio. Una vez estabilizado el sistema, resulta apropiado aplicar el campo eléctrico en dirección de la superficie y la recopilación de datos necesarios para el cálculo del potencial zeta.

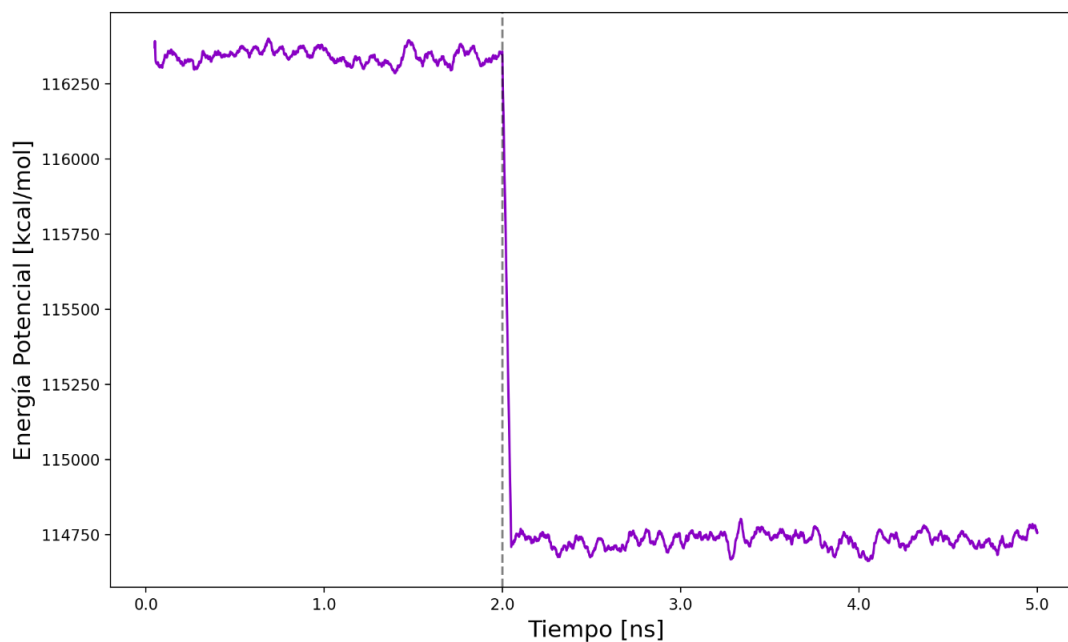


Figura 31. Energía potencial durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q^2 a pH 2.

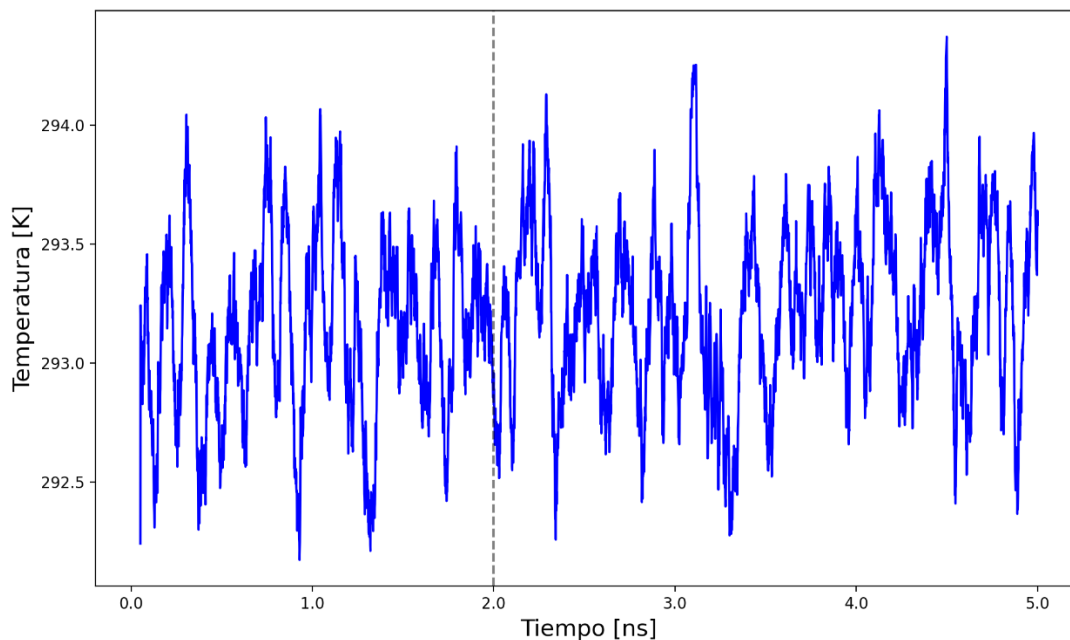


Figura 32. Temperatura durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q² a pH 2.

La etapa de producción se llevó a cabo durante 10 ns, período en el cual se registraron las velocidades de arrastre del fluido (Figura 33), utilizadas posteriormente para el cálculo de la movilidad de arrastre. En la Figura 34 se presenta la movilidad calculada, donde, gracias a la mayor extensión de la fase acuosa, fue posible promediar las movilidades de bulto a una distancia de 20 Å de la superficie. Se seleccionó el intervalo de 40 a 70 Å en la dirección del eje Z, el cual está representado por las líneas rojas punteadas, de donde se obtuvo un promedio con valor de $(3.73 \pm 0.16) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con un 95% de confianza. En este sistema se calculó un valor de potencial zeta de $-5.26 \pm 0.22 \text{ mV}$ con un 95% de confianza.

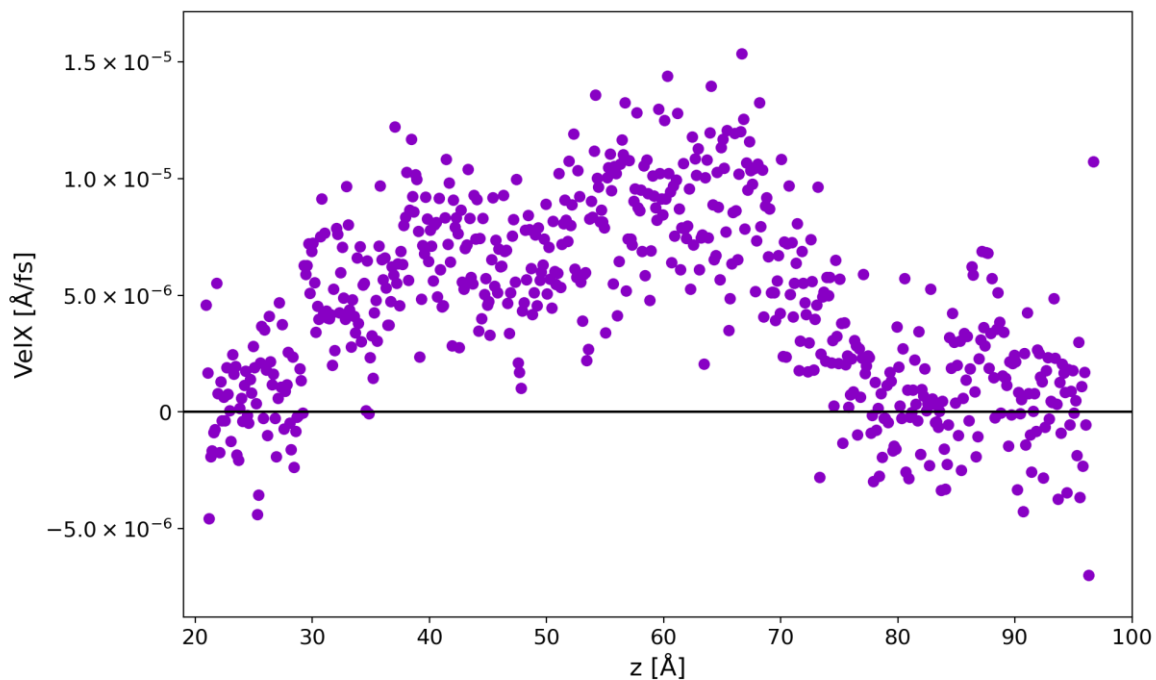


Figura 33. Velocidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 2.

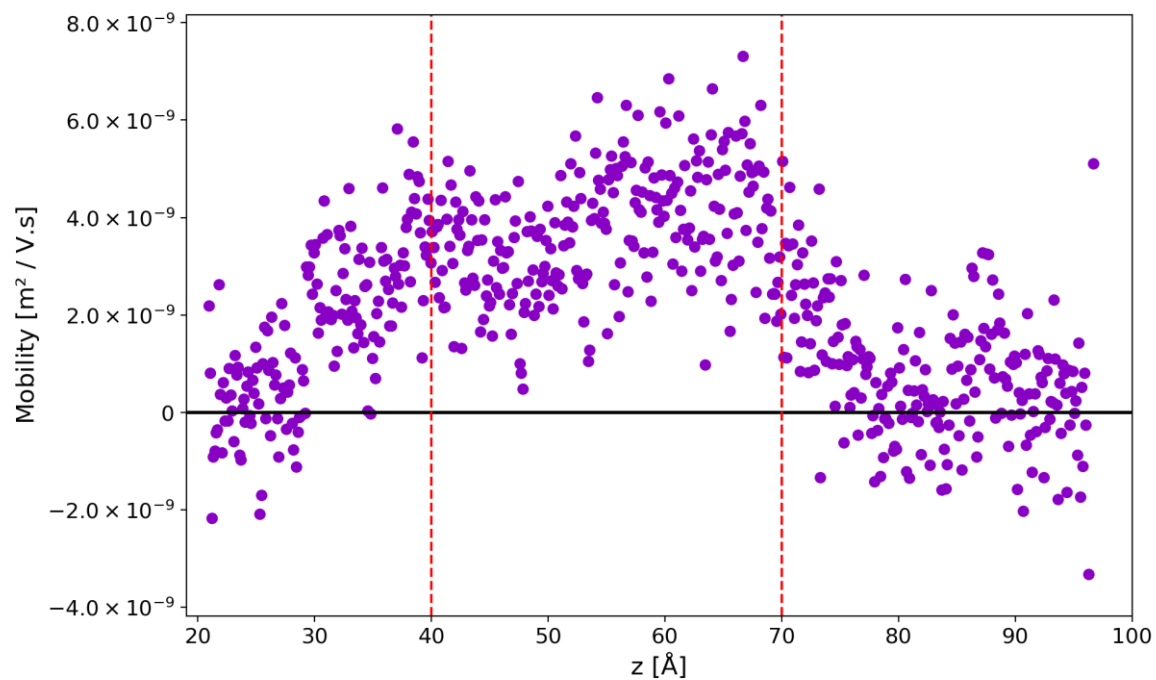


Figura 34. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 2, mostrando el intervalo de las movilidades de bulto.

5.5.2. Superficie de sílice Q² – pH 5

En el estudio de este sistema (Figura 35) se utilizaron las mismas condiciones de simulación que la superficie de sílice anterior. De igual manera, se realizó la comprobación del equilibrio logrado en las etapas NVT y NPT. Las Figuras 36 y 37 muestran el estado de la energía potencial y la temperatura a lo largo de la etapa de equilibrio, mostrando como el sistema logra llegar al equilibrio a lo largo de la simulación.

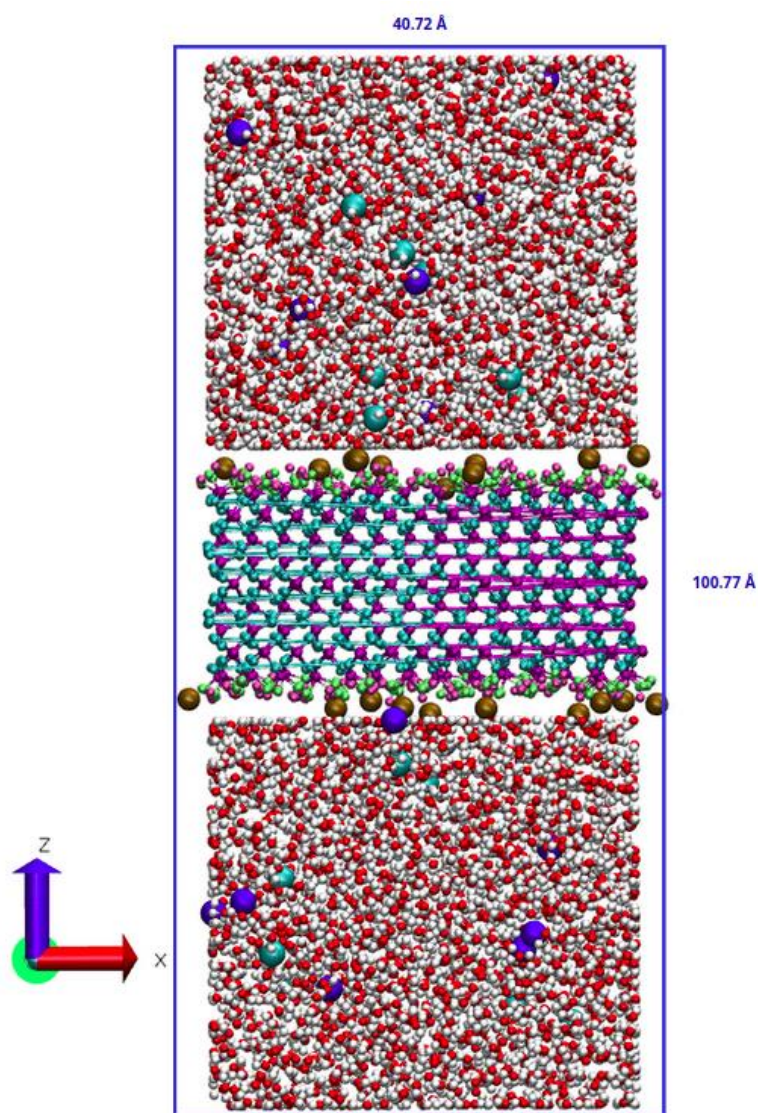


Figura 35. Representación de la caja de simulación del sistema de sílice Q² a pH 5.

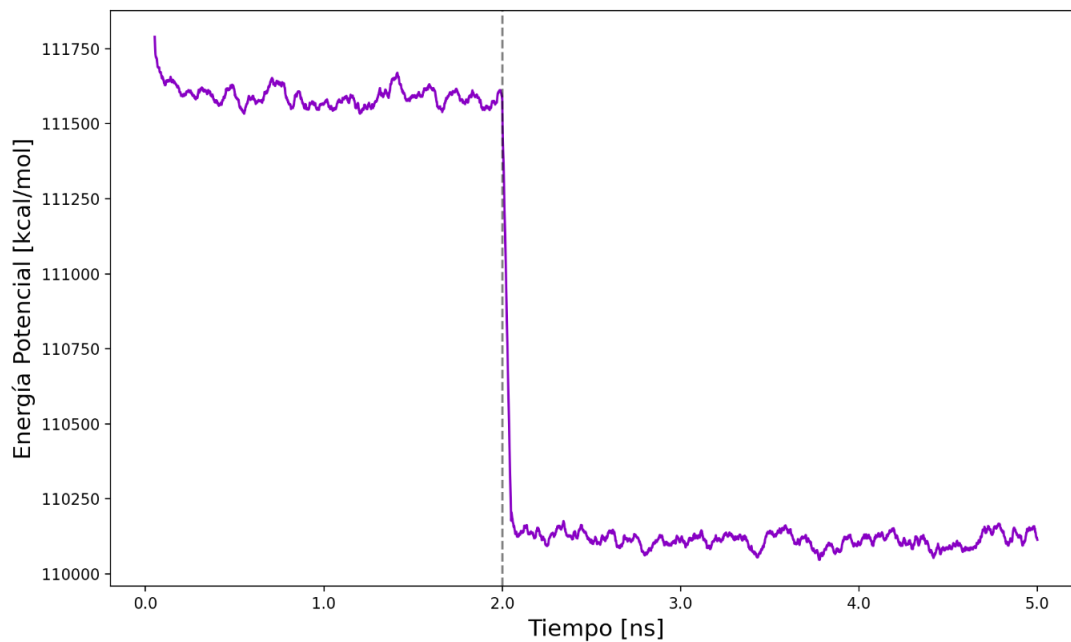


Figura 36. Energía potencial durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q² a pH 2.

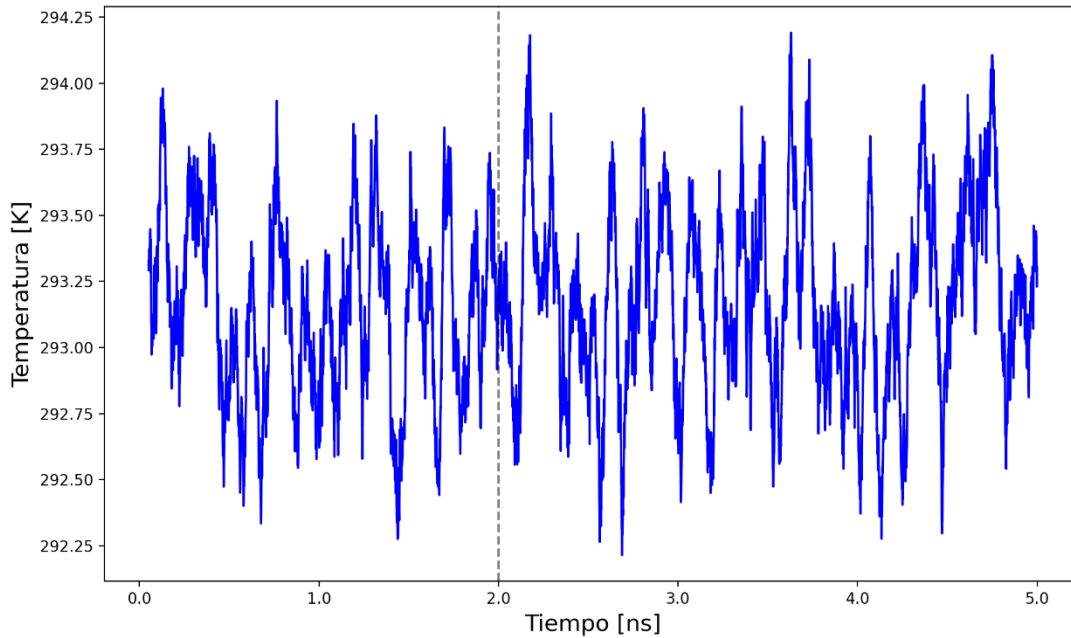


Figura 37. Temperatura durante los ensambles NVT y NPT en la superficie de sílice Q² a pH 2.

Finalmente, en la etapa de producción se procesaron las velocidades de arrastre del fluido (Figura 38) y se calcularon las movilidades de arrastre (Figura 39). En estos sistemas de sílice, se buscó ser más uniforme y mantener un mismo rango para tomar la movilidad de bulto, siendo posible esto debido a que ambos sistemas tienen las mismas medidas de longitud. El promedio de las movilidades de bulto arrojó un resultado de $(8.82 \pm 0.27) \times 10^{-9}$ m²/V.s con un nivel de confianza de 95%, para posteriormente calcular el potencial zeta y obtener un valor de -12.35 ± 0.38 mV, de igual manera con un nivel de confianza del 95%.

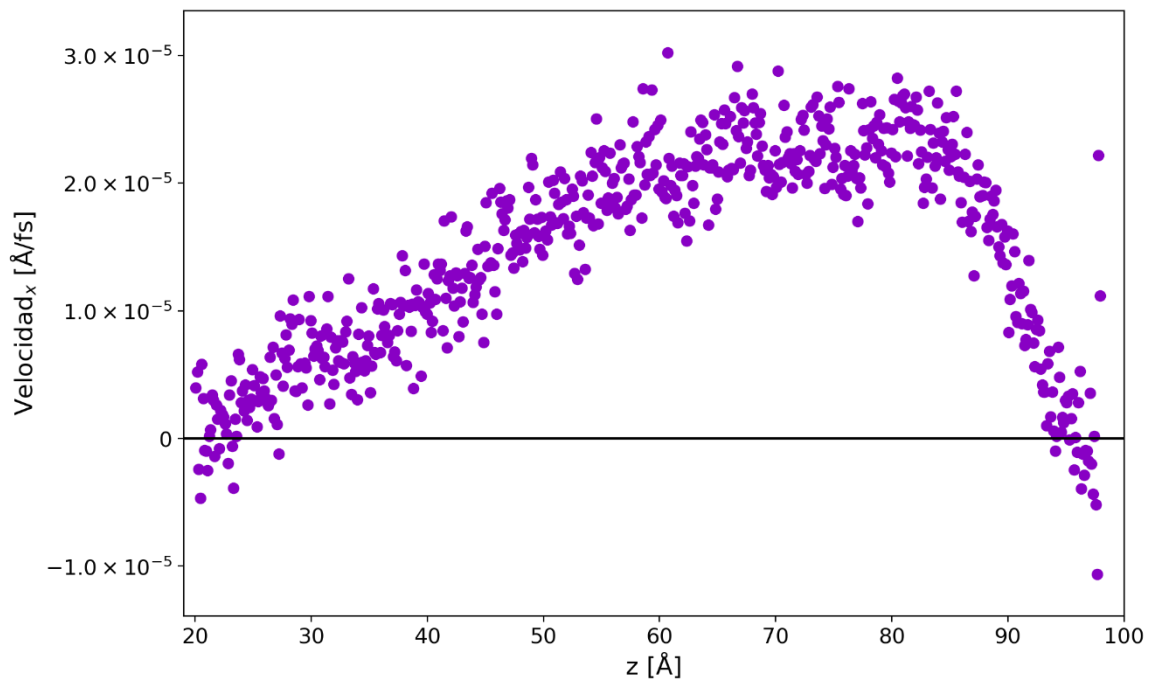


Figura 38. Velocidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 5.

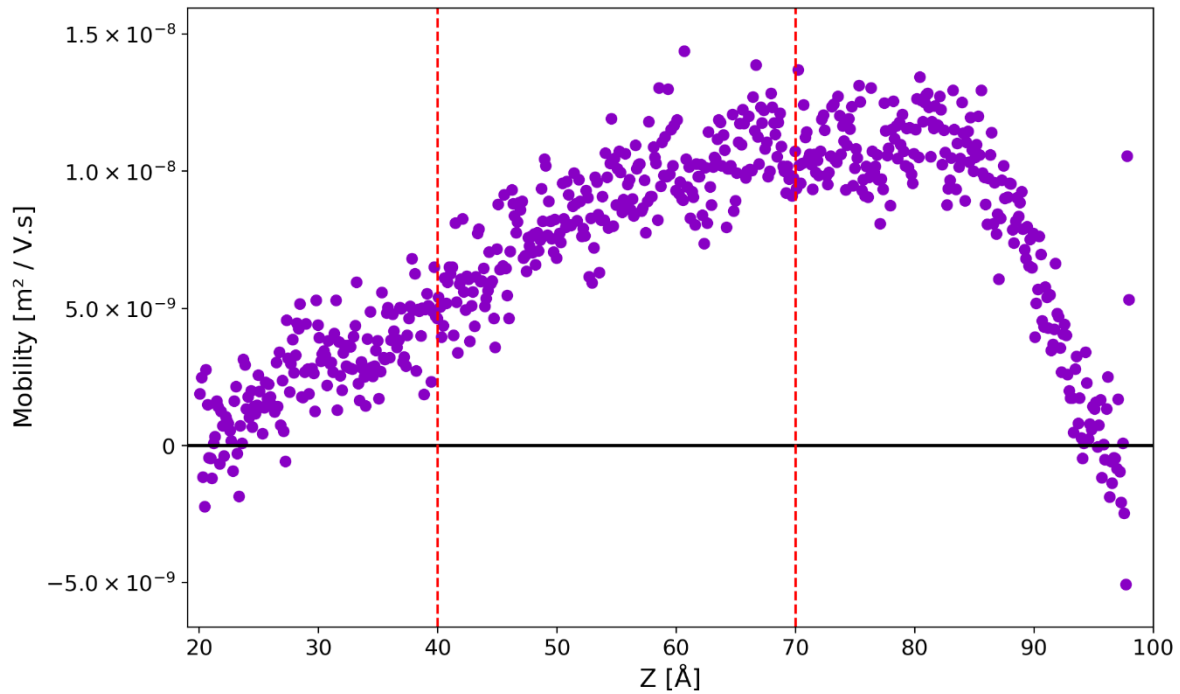


Figura 39. Movilidades de arrastre del fluido en el sistema de sílice Q^2 a pH 5.

Debido a la complejidad que presenta modelar las superficies de sílice, es difícil encontrar resultados de estudios similares que contengan configuraciones superficiales semejantes con las utilizadas en esta investigación. Biriukov y colaboradores, en el estudio nombrado anteriormente, también reportaron valores de potencial zeta para superficies de sílice (101) a diferentes pH. Aunque no se especifica el tipo de ambiente de cada superficie, el pH de estas es la propiedad de interés para comparar los resultados obtenidos. La Figura 40 muestra los valores de potencial zeta obtenidos para los pH 2 y pH 5 junto a los valores del estudio de Biriukov y colaboradores. Según diferentes investigaciones sobre las superficies de sílice, el potencial zeta tiene una tendencia a ser más negativo a medida que el pH aumenta, esto debido a que los cationes, en este caso los iones Na^+ , no logran compensar la carga superficial negativa, incluso a concentraciones altas (Peng et al., 2009) (Xu et al., 2003) (Kosmulski,

1998) (Kosmulski & Matijević, 2002). Este comportamiento se logra ver en los resultados obtenidos en este estudio, donde el potencial zeta a pH 2 es de -5.26 ± 0.22 mV disminuyendo hasta -12.45 ± 0.38 mV a pH 5.

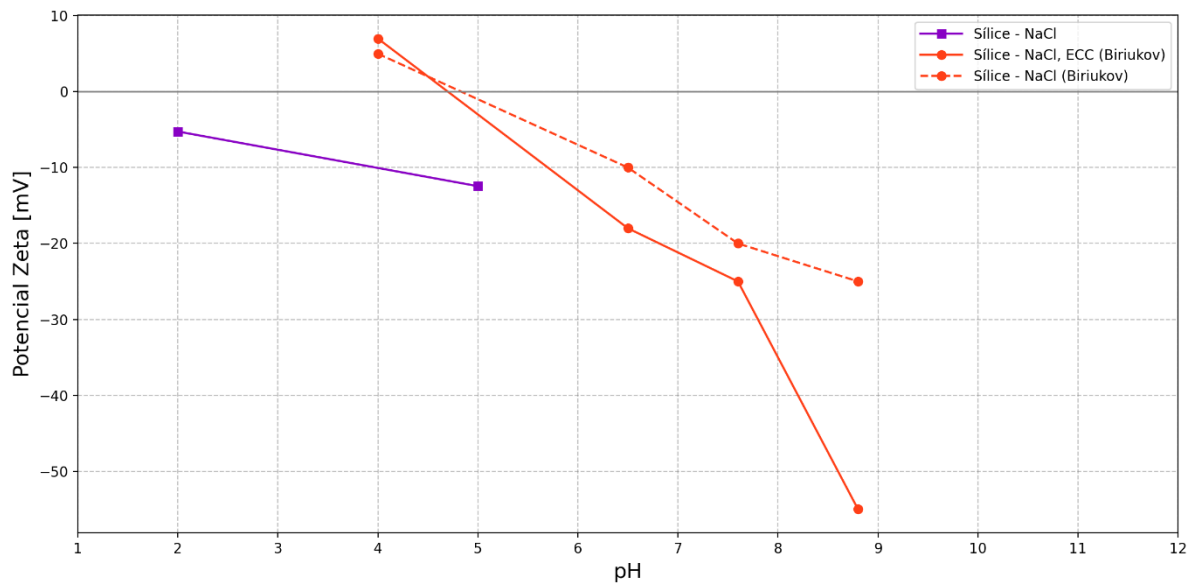


Figura 40. Comparación entre los valores teóricos reportados en la literatura para el potencial zeta del sistema Sílice - NaCl y los resultados obtenidos en este estudio para la misma interfase.

6. Conclusiones

Se construyeron y validaron las topologías de las superficies de rutilo y sílice, junto con las fases acuosas correspondientes, asegurando una representación adecuada de las cargas superficiales y de los fenómenos interfaciales. Lo que permitió reproducir condiciones fisicoquímicas realistas para el estudio.

A partir de las simulaciones realizadas, se calcularon los valores de potencial zeta empleando las movilidades de arrastre de fluido de bulto bajo la influencia de un campo eléctrico de 2.1×10^8 V/m. Para el rutilo se obtuvo un valor altamente positivo de $+70.82 \pm 1.21$ mV, lo que se atribuye a la fuerte adsorción de iones Na^+ en la superficie, capaz de sobrecompensar la carga negativa nominal del material. En el caso de la superficie de sílice, se observó la tendencia de que el potencial zeta se vuelva más negativo al aumentar el pH, con valores de -5.26 ± 0.22 mV a pH 2 y -12.35 ± 0.38 mV a pH 5, en concordancia con lo reportado en la literatura. De igual manera, se evidenció que la magnitud del campo eléctrico influye directamente en la movilidad del fluido y así mismo, en los valores del potencial zeta obtenidos; aunque el campo eléctrico supera en magnitud al de condiciones experimentales, permitió obtener resultados consistentes y comparables con otros estudios. En general, la metodología implementada es adecuada y confiable para calcular el potencial zeta, con posibilidad de aplicarse en diferentes superficies y condiciones.

7. Recomendaciones

Se recomienda usar mayores tiempos de simulación para los sistemas con mayor número de átomos, para poder garantizar el equilibrio de todo el sistema y obtener mejor resultados de las propiedades fisicoquímicas a evaluar.

Se recomienda emplear un campo eléctrico de menor magnitud en futuras simulaciones, ya que, aunque en este estudio el uso de un campo relativamente fuerte permitió obtener resultados claros, también puede deformar la fase acuosa y afectar la confiabilidad de los datos obtenidos. Construir un sistema de simulación de mayor tamaño y extender los tiempos de simulación en la etapa de producción, se presentan como sugerencias que permitirían utilizar un campo eléctrico más débil, ya que modificar estas dos condiciones haría que las velocidades de arrastre del fluido se promedien mejor a lo largo de la simulación, evitando la obtención de datos dispersos.

Referencias bibliográficas

- ANH. (2025). *Estadísticas de Producción*. <https://www.anh.gov.co/es/operaciones-y-regal%C3%ADas/sistemas-integrados-operaciones/estad%C3%ADsticas-de-producci%C3%B3n/>
- Arulprakasajothi, M., Elangovan, K., Chandrasekhar, U., & Suresh, S. (2018). Performance study of conical strip inserts in tube heat exchanger using water based titanium oxide nanofluid. *Thermal Science*, 477–485. <https://doi.org/10.2298/TSCI151024250A>
- Bergna, H. E. (1994). *Colloid Chemistry of Silica*. 29, 1–47. <https://doi.org/10.1021/BA-1994-0234.CH001>
- Biradar, A. V., Subramanian, S., Singh, A. S., Naikwadi, D. R., Ravi, K., & Advani, J. H. (2022). Fundamental concepts on surface chemistry for nanoparticle modifications. *Surface Modified Nanomaterials for Applications in Catalysis: Fundamentals, Methods and Applications*, 29–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823386-3.00007-6>
- Biriukov, D., Fibich, P., & Předota, M. (2020). Zeta Potential Determination from Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(5), 3159–3170. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B11371>
- Biriukov, D., Kroutil, O., & Předota, M. (2018). Modeling of solid-liquid interfaces using scaled charges: rutile (110) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(37), 23954–23966. <https://doi.org/10.1039/C8CP04535F>
- Boehm, H.-P. (1980). The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. *Angewandte Chemie*, 92(4), 328–328. <https://doi.org/10.1002/ANGE.19800920433>
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., & Zuckerman, D. M. (2018). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1), 5957. <https://doi.org/10.33011/LIVECOMS.1.1.5957>
- Brown, M. A., Abbas, Z., Kleibert, A., Green, R. G., Goel, A., May, S., & Squires, T. M. (2016). Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface. *Physical Review X*, 6(1), 011007. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVX.6.011007>
- Chen, Y., Wu, F., Fan, L., Chen, S., Shen, J., & Liu, P. (2025). Revisiting the dissolution-recrystallization mechanism of rutile growth from protonated titanate nanotubes. *Nanoscale*, 17(21), 13403–13409. <https://doi.org/10.1039/D5NR00393H>

- Cygan, R. T., Liang, J. J., & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1255–1266. <https://doi.org/10.1021/JP0363287>
- D. H. Everett. (2007). *Basic Principles of Colloid Science*. <https://doi.org/10.1039/9781847550200>
- Dhont, J. K. G., Wiegand, S., Duhr, S., & Braun, D. (2007). Thermodiffusion of charged colloids: Single-particle diffusion. *Langmuir*, 23(4), 1674–1683. <https://doi.org/10.1021>
- Drechsler, A., Caspari, A., & Synytska, A. (2020). Influence of roughness and capillary size on the zeta potential values obtained by streaming potential measurements. *Surface and Interface Analysis*, 52(12), 991–995. <https://doi.org/10.1002/SIA.6792>
- Dukhin, A. S., & Xu, R. (2020). Zeta-potential measurements. *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 213–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00014-6>
- Egorova, E. M., Kaba, S. I., Egorova, E. M., & Kaba, S. I. (2021). Some Methodological Aspects in Studies of Metal Nanoparticles' Toxicity towards Cultured Cells. *Cytotoxicity - New Insights into Toxic Assessment*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.95471>
- Emami, F. S., Puddu, V., Berry, R. J., Varshney, V., Patwardhan, S. V., Perry, C. C., & Heinz, H. (2014). Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution. *Chemistry of Materials*, 26(8), 2647–2658. <https://doi.org/10.1021/cm500365c>
- Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48–76. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.06.009>
- Gasztych, M., Malamis, A., & Musiał, W. (2024). The Influence of Initiators, Particle Size and Composition on the Electrokinetic Potential of N-(Isopropyl)acrylamide Derivatives. *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 907, 16(7), 907. <https://doi.org/10.3390/POLYM16070907>
- Gibbs, G. V. ., Heaney, P. J. ., & Prewitt, C. T. . (2018). *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*.
- Gilbert, D. L., & Ehrenstein, G. (1984). Membrane Surface Charge. *Current Topics in Membranes and Transport*, 22(C), 407–421. [https://doi.org/10.1016/S0070-2161\(08\)60479-7](https://doi.org/10.1016/S0070-2161(08)60479-7)
- González, M. A. (2011). Force fields and molecular dynamics simulations. *Collection SFN*, 12, 169–200. <https://doi.org/10.1051/sfn/201112009>

- Greenwood, R. (2003). Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 106(1–3), 55–81. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00105-2)
- Halley, J. W., Rustad, J. R., & Rahman, A. (1993). A polarizable, dissociating molecular dynamics model for liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 98(5), 4110–4119. <https://doi.org/10.1063/1.465046>
- Heyes, D. M., Dini, D., & Smith, E. R. (2018a). Incremental viscosity by non-equilibrium molecular dynamics and the Eyring model. *Journal of Chemical Physics*, 148(19), 194506. <https://doi.org/10.1063/1.5027681/198617>
- Heyes, D. M., Dini, D., & Smith, E. R. (2018b). Incremental viscosity by non-equilibrium molecular dynamics and the Eyring model. *Journal of Chemical Physics*, 148(19). <https://doi.org/10.1063/1.5027681/198617>
- Hook, J. R., & Hall, H. E. (2010). *Solid state physics*.
- Hunter, R. J. . (1981). *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press.
- Hunter, R. J. . (1993). *Introduction to modern colloid science*. 344.
- I. D. Morrison, S. R. (2002). *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and forms*. 402–419.
- Jackson, M. D., Al-Mahrouqi, D., & Vinogradov, J. (2016). Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding. *Scientific Reports*, 6(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/SREP37363>
- Jahanbakhsh Bonab, P., Rastkar Ebrahimzadeh, A., & Jahanbin Sardroodi, J. (2021). Insights into the interactions and dynamics of a DES formed by phenyl propionic acid and choline chloride. *Scientific Reports*, 11(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/S41598-021-85260-Z>
- Kaminski, G., & Jorgensen, W. L. (1996). Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA force fields for modeling organic liquids. *Journal of Physical Chemistry*, 100(46), 18010–18013. <https://doi.org/10.1021/JP9624257>
- Kosmulski, M. (1998). Positive Electrokinetic Charge of Silica in the Presence of Chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2), 543–545. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1998.5859>
- Kosmulski, M., & Matijević, E. (2002). Zeta-potentials of silica in water-alcohol mixtures. *Langmuir*, 8(4), 1060–1064. <https://doi.org/10.1021/LA00040A008>

- Kozak, D., Anderson, W., Vogel, R., Chen, S., Antaw, F., & Trau, M. (2012). Simultaneous size and ζ -potential measurements of individual nanoparticles in dispersion using size-tunable pore sensors. *ACS Nano*, *6*(8), 6990–6997. <https://doi.org/10.1021/NN3020322>
- Li, N., & Lee, H. K. (2001). Assessment of colloid formation and physical state distribution of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Analytical Chemistry*, *73*(21), 5201–5206. <https://doi.org/10.1021/AC010570X>
- Liu, Z., Zhou, M., Liao, W., Liu, J., Luo, C., Lu, C., Chen, Z., & Zhu, H. (2023). Fertilizer-Holding Performance of Graphene on Soil Colloids Based on Double Electric Layer Theory. *Materials* *2023*, *Vol. 16*, *Page 2578*, *16*(7), 2578. <https://doi.org/10.3390/MA16072578>
- Lowe, J. B., & Baker, R. T. (2014). Deformation of Ordered Mesoporous Silica Structures on Exposure to High Temperatures. *Journal of Nanomaterials*, *2014*(1). <https://doi.org/10.1155/2014/754076>
- Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Solid-Liquid Interfaces*.
- Martinez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, *30*(13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/JCC.21224>
- Mateos, H., & Palazzo, G. (2022). Colloidal stability. *Colloidal Foundations of Nanoscience, Second Edition*, 57–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822089-4.00001-5>
- Mclaughlin, C. K., Duan, D., Ganesh, A. N., Torosyan, H., Shoichet, B. K., & Shoichet, M. S. (2016). Stable Colloidal Drug Aggregates Catch and Release Active Enzymes HHS Public Access. *ACS Chem Biol*, *11*(4), 992–1000. <https://doi.org/10.1021/acscchembio.5b00806>
- Nakamura, M., Sato, N., Hoshi, N., & Sakata, O. (2011). Outer helmholtz plane of the electrical double layer formed at the solid electrode-liquid interface. *ChemPhysChem*, *12*(8), 1430–1434. <https://doi.org/10.1002/CPHC.201100011>
- Nam, W., Cheon, R., Seo, J., Heo, S., Cho, S., Byun, G., Kim, Y., & Choi, M. (2025). Enhancing dielectric properties of BaZrTiO₃ via controlled anatase/rutile core-shell TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, *108*(6), e20428. <https://doi.org/10.1111/JACE.20428>
- Ohshima, H. (2025). Transient Gel Diffusiophoresis of a Spherical Colloidal Particle. *Micromachines* *2025*, *Vol. 16*, *Page 266*, *16*(3), 266. <https://doi.org/10.3390/MI16030266>

- Omairi, A. M. Al, & Chala, G. T. (2024). The Role of Silica Nanofluid as a Plugging Agent for Enhanced Oil Recovery – Experimental Approach. *Journal of Advanced Research in Micro and Nano Engineering*, 15(1), 1–13. <https://doi.org/10.37934/ARMNE.15.1.113>
- Park, S. J., & Seo, M. K. (2011). Intermolecular Force. *Interface Science and Technology*, 18, 1–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00001-3>
- Peng, L., Qisui, W., Xi, L., & Chaocan, Z. (2009). Zeta-potentials and enthalpy changes in the process of electrostatic self-assembly of cations on silica surface. *Powder Technology*, 193(1), 46–49. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2009.02.006>
- Petrucci, R. H. ., Herring, F. Geoffrey., Madura, J. D. ., & Bissonnette, Carey. (2023). *General chemistry : principles and modern applications*. Pearson.
- Popovic, S., Tonejc, A., & Skoko, Ž. (2015). Contemporary Diffraction Methods in Study of Polycrystals. *Croatica Chemica Acta*, 88(4), 561–577. <https://doi.org/10.5562/CCA2748>
- Předota, M., Bandura, A. V., Cummings, P. T., Kubicki, J. D., Wesolowski, D. J., Chialvo, A. A., & Machesky, M. L. (2004). Electric double layer at the rutile (110) surface. 1. Structure of surfaces and interfacial water from molecular dynamics by use of ab initio potentials. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12049–12060. <https://doi.org/10.1021/jp037197c>
- Předota, M., Machesky, M. L., Wesolowski, D. J., & Cummings, P. T. (2013). Electric Double Layer at the Rutile (110) Surface. 4. Effect of Temperature and pH on the Adsorption and Dynamics of Ions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44), 22852–22866. <https://doi.org/10.1021/JP407124P>
- Předota, M., Zhang, Z., Fenter, P., Wesolowski, D. J., & Cummings, P. T. (2004). Electric Double Layer at the Rutile (110) Surface. 2. Adsorption of Ions from Molecular Dynamics and X-ray Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12061–12072. <https://doi.org/10.1021/JP037199X>
- Rezaee, F., Yousefi, F., & Khoeini, F. (2021). Heat transfer in strained twin graphene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 564, 125542. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSA.2020.125542>
- Ridley, M. K., Machesky, M. L., Palmer, D. A., & Wesolowski, D. J. (2002). Potentiometric studies of the rutile–water interface: hydrogen-electrode concentration-cell versus glass-electrode titrations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204(1–3), 295–308. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00017-1)
- Russel, W. B., Saville, D. A., & Schowalter, W. R. (1989). *Colloidal Dispersions*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511608810>

- Saha, P., & Zenyuk, I. V. (2021). Electrokinetic Streaming Current Method to Probe Polycrystalline Gold Electrode-Electrolyte Interface Under Applied Potentials. *Journal of the Electrochemical Society*, 168(4), 046511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABF4AA>
- Sarthou, G., Timmermans, K. R., Blain, S., & Tréguer, P. (2005). Growth physiology and fate of diatoms in the ocean: a review. *Journal of Sea Research*, 53(1–2), 25–42. <https://doi.org/10.1016/J.SEARES.2004.01.007>
- Schmickler, W. (2014). Electrochemical Theory: Double Layer. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11149-7>
- Stern, O. (1924). ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT. *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 30(21–22), 508–516. <https://doi.org/10.1002/BBPC.192400182>
- Sumper, M., & Brunner, E. (2006). Learning from diatoms: Nature's tools for the production of nanostructured silica. *Advanced Functional Materials*, 16(1), 17–26. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200500616>
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. *Energies 2017, Vol. 10, Page 345, 10(3)*, 345. <https://doi.org/10.3390/EN10030345>
- Sun, Y., Yang, D., Shi, L., Wu, H., Cao, Y., He, Y., & Xie, T. (2020). Properties of Nanofluids and Their Applications in Enhanced Oil Recovery: A Comprehensive Review. *Energy and Fuels*, 34(2), 1202–1218. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B03501>
- Todd, B. D., & Daivis, P. J. (2017). *Nonequilibrium Molecular Dynamics Theory, Algorithms and Applications*.
- Xiao, W., Jiao, F., Zhao, H., Qin, W., Qiu, G., & Wang, J. (2018). Adsorption Structure and Mechanism of Styryl Phosphoric Acid at the Rutile–Water Interface. *Minerals*, 8(8). <https://doi.org/10.3390/MIN8080360>
- Xu, G., Zhang, J., & Song, G. (2003). Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. *Powder Technology*, 134(3), 218–222. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00172-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00172-4)
- Yamashita, T. (2018). Toward rational antibody design: Recent advancements in molecular dynamics simulations. *International Immunology*, 30(4), 133–140. <https://doi.org/10.1093/INTIMM/DXX077>

- Zhang, C., Chang, S., Zhan, J., & Shen, J. (2022). Self-Templating Synthesized Silica Nanocapsules and Fabrication of Nanocomposite for Enhancing the Anti-Felting of Wool Fabrics. *Materials Science Forum*, 1058, 21–31. <https://doi.org/10.4028/P-XJF9B6>
- Zhang, H., Dunphy, D. R., Jiang, X., Meng, H., Sun, B., Tarn, D., Xue, M., Wang, X., Lin, S., Ji, Z., Li, R., Garcia, F. L., Yang, J., Kirk, M. L., Xia, T., Zink, J. I., Nel, A., & Brinker, C. J. (2012). Processing pathway dependence of amorphous silica nanoparticle toxicity: Colloidal vs pyrolytic. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38), 15790–15804. <https://doi.org/10.1021/JA304907C>
- Zhang, Z., Fenter, P., Cheng, L., Sturchio, N. C., Bedzyk, M. J., Předota, M., Bandura, A., Kubicki, J. D., Lvov, S. N., Cummings, P. T., Chialvo, A. A., Ridley, M. K., Bénézech, P., Anovitz, L., Palmer, D. A., Machesky, M. L., & Wesolowski, D. J. (2004). Ion Adsorption at the Rutile–Water Interface: Linking Molecular and Macroscopic Properties. *Langmuir*, 20(12), 4954–4969. <https://doi.org/10.1021/LA0353834>
- Zheng, L., Alhossary, A. A., Kwok, C. K., & Mu, Y. (2018). Molecular dynamics and simulation. *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology: ABC of Bioinformatics*, 1–3, 550–566. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.20284-7>

Anexos

Anexo A. Scripts de LAMMPS usados durante la simulación del sistema de rutilo.

- **Etapa de Equilibrio**

```

# main options
units          real
dimension      3
boundary       p p p
atom_style     full

# interactions
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_style     lj/cut/coul/long 12.0
pair_modify    mix arithmetic
bond_style     harmonic
angle_style    harmonic

# reading data Rutile
read_data      rutile.dat extra/atom/types 4 extra/bond/types 1 extra/angle/types 1
               extra/bond/per/atom 2 extra/angle/per/atom 2

# read data fase acuosa
read_data      300water.dat add append offset 9 3 1 0 0

# neighboring lists and intramolecular interactions
neighbor       2.0 bin
neigh_modify   delay 0 every 1 check yes
fix 1 rigid setforce 0.0 0.0 0.0

# dump
thermo         1000 # output thermodynamics every N timestep
thermo_style   custom step temp evdwl ecoul epair ebond eangle pe lx ly lz
dump 1 all custom 5000 md.lampstrj id mol type x y z ix iy iz

# initial minimisation
minimize       1.0e-10 1.0e-10 10000 100000
write_data     minin.dat

# rigid water
fix            1a all shake 0.0001 20 0 b 4 a 2
velocity       all create 293.15 257894 #rot yes dist gaussian

```

```

timestep      1.0
#NVT
fix           2 all nvt temp 293.15 293.15 100.0
run           500000
write_data    nvt.dat
unfix         2
# NPT
fix           3 all npt temp 293.15 293.15 100.0 iso 1.0 1.0 1000.0
run           5000000

```

- **Etapa de Producción**

```

# main options
units         real
dimension     3
boundary      p p p
atom_style    full
# interactions
kspace_style  pppm 1.0e-4
pair_style    lj/cut/coul/long 12.0
pair_modify   mix arithmetic
bond_style    harmonic
angle_style   harmonic
# reading data Rutils
read_data     rutils_equilibrium.dat
# neighboring lists and intramolecular interactions
neighbor      2.0 bin
neigh_modify  delay 0 every 1 check yes
#dump
thermo        1000 # output thermodynamics every N timestep
thermo_style  custom step temp evdwl ecoul epair ebond eangle pe lx ly lz
dump          1 all custom 5000 md.lammpstrj id mol type x y z ix iy iz

```

```

# groups
group          notCrystal type 5 4 1 13 11 12 10
group          rigid type 2 3 6 7 8 9
group          water type 11 13

# rigid water and constrained hydrogen bonds
fix            1a all shake 0.0001 20 0 b 4 a 2
fix            1 rigid setforce 0.0 0.0 0.0
timestep       1.0

# Production
fix            6 notCrystal efield 0.021 0.0 0.0
compute        2 water chunk/atom bin/1d y lower 0.125
fix            3 notCrystal npt temp 293.15 293.15 100.0 iso 1.0 1.0 1000.0
fix            5d water ave/chunk 1 10000000 10000000 2 density/mass ave running file density.profile
fix            5v water ave/chunk 1 10000000 10000000 2 vx ave running file vel.profile
run            10000000
write_data     rutile_efield.dat

```

Anexo B. Scripts de LAMMPS usados durante la simulación de sistemas de sílice.

- **Etapa de Equilibrio**

```

# main options
units          real
dimension      3
boundary       p p p
atom_style     full

# interactions
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_style     lj/cut/coul/long 10.0
pair_modify    mix arithmetic
bond_style     harmonic
angle_style    harmonic

#read data Silica
read_data      SilicaQ2_0pct.dat extra/atom/types 5 extra/bond/types 2 extra/angle/types 1
               extra/bond/per/atom 2 extra/angle/per/atom 2

```

```

#read data fase acuosa
read_data 1650W_NaCl.dat add append offset 5 3 5 0 0
set type 6 charge -1.0000 #Cl
set type 7 charge 0.4238 #H1
set type 8 charge 0.4238 #H2
set type 9 charge 1.0000 #Na
set type 10 charge -0.8476 #Ow

# neighboring lists and intramolecular interactions
neighbor      2.0 bin
neigh_modify  delay 0 every 1 check yes

# dump
thermo        1000 # output thermodynamics every N timestep
thermo_style  custom step temp evdwl ecoul epair ebond eangle pe lx ly lz
dump          100 all custom 10000 md.lampstrj id mol type x y z ix iy iz

# initial minimisation
minimize      1.0e-10 1.0e-10 10000 100000
write_data    minin.dat
velocity      all create 293.15 257894 #rot yes dist gaussian

# rigid water and constrained hydrogen bonds
fix           1a all shake 0.0001 20 0 b 4 5 a 6
timestep      1.0

# NVT
fix           2 all nvt temp 293.15 293.15 100.0
run           2000000
write_data    nvt.dat

# NPT
fix           2a all npt temp 293.15 293.15 100.0 iso 1.0 1.0 100.0
run           3000000
write_data    npt.dat

```

- **Etapa de Producción**

```

# main options
units         real
dimension     3
boundary      p p p
atom_style    full

```

```
# interactions
kspace_style    pppm 1.0e-4
pair_style      lj/cut/coul/long 10.0
pair_modify     mix arithmetic
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic

#reading data Silica
read_data       silica_eq.dat

# groups
group notCrystal type 3 4 5 6 7 8 9 10
group ions type 6 9
group water type 7 8 10

# neighboring lists and intramolecular interactions
neighbor        2.0 bin
neigh_modify    delay 0 every 1 check yes

# dump
thermo          1000 # output thermodynamics every N timestep
thermo_style    custom step temp evdwl eoul epair ebond eangle pe lx ly lz
dump            100 all custom 10000 md.lampstrj id mol type x y z ix iy iz

# rigid water
fix             1a all shake 0.0001 20 0 b 4 5 a 6

# production
timestep        1.0
fix             3 notCrystal efield 0.021 0.0 0.0
compute         4 water chunk/atom bin/1d z lower 0.125
fix             5 notCrystal npt temp 293.15 293.15 100.0 iso 1.0 1.0 1000.0
fix             6di water ave/chunk 1 10000000 10000000 4 density/mass ave running file
               density_water.profile
fix             6v water ave/chunk 1 10000000 10000000 4 vx ave running file vel.profile
run             10000000
write_data      silica_prod.dat
```