

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA**



**ESTUDIO DE SISTEMAS TRIFÁSICOS AGUA/SURFACTANTE/ACEITE
Y SOLVENTE/SURFACTANTE/ROCA MEDIANTE
TÉCNICAS DE DINÁMICA MOLECULAR**

TESIS DOCTORAL presentada ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela por el Lic. José
G. Parra para optar al título de Doctor en Ciencias,
Mención Química.
Tutor: Dr. Yosslen R. Aray

Caracas-Venezuela
Octubre de 2016



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **JOSÉ GREGORIO PARRA FIGUEREDO**, Cédula de identidad N° 14.514.919, bajo el título **"ESTUDIO DE SISTEMAS TRIFÁSICOS AGUA/SURFACTANTE/ACEITE Y SOLVENTES/SURFACTANTE/ROCA MEDIANTE TÉCNICAS DE DINÁMICA MOLECULAR"**, a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 11 de Octubre de 2016 a la 10:00 AM., para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en Sala de Conferencia del Centro de Computación de la Facultad de Ciencias, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto, el jurado estimó que el presente trabajo de investigación es un aporte muy importante a la comprensión de los fundamentos de la fisicoquímica de las interfaces entre sistemas inmiscibles tal como una fase acuosa y una fase orgánica. Estas interfaces son fundamentales en sistemas

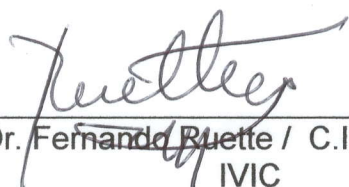


Juan Carlos

biológicos, industria petrolera, industria farmacéutica, detergencia, etc. Se han implementado técnicas novedosas basadas en la dinámica molecular e instalado en el país y puesto a punto el programa GROMACS, uno de los programas de simulación más utilizados en sistemas biológicos y que el autor ha generalizado al estudio de hidrocarburos, alcoholes y surfactantes. Producto de este trabajo, se han publicado cuatro manuscritos en revistas internacionales.

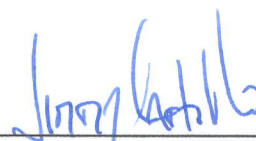
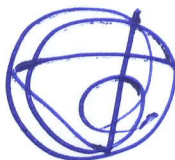
En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 11 días del mes de Octubre del año 2016. Conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Yosslen Aray.

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Yosslen Aray.

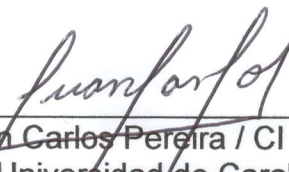


Dr. Fernando Buette / C.I. 3.482.729
IVIC

Jurado designado por el Consejo
de la Facultad

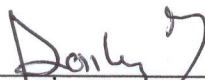


Dr. Jimmy Castillo / C.I. 6.879.018
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Juan Carlos Pereira / CI 11.183.899
Universidad de Carabobo
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado

Dr. Iván Machín / C.I. 4.885.930
Universidad Simón Bolívar
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Yosslen Aray
Tutor/ CI. 3.731.444
IVIC



FR/JC/IM/JCP/YA/cpg.-

RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo fundamental la implementación de ciertas metodologías computacionales usando la técnica de dinámica molecular para estimar las propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo, agua/1-butanol/hidrocarburo, agua/2-butanol/hidrocarburo, vacío/SDS/agua, agua/SDS/n-octano, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol. Para ello, se utilizaron diferentes programas de simulación, como GROMACS 4.5.5, DL-POLY-4.0 y Materials Studio-4.0 para simular sistemas inmiscibles y parcialmente inmiscibles conformados por dos y tres componentes. En las simulaciones realizadas, el surfactante modelo utilizado fue el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) y como co-surfactantes se utilizaron las moléculas de 1-butanol y 2-butanol. Con las trayectorias obtenidas de las simulaciones se determinaron las propiedades interfaciales como la tensión superficial, presión superficial, espesores de película interfacial y área por molécula del SDS. Para evaluar la tensión superficial e interfacial se utilizó el modelo mecánico propuesto por Kirkwood y Buff, el cual usa los tensores de presión local. A su vez, para determinar los espesores de película interfacial se utilizaron los criterios 10-90 y 90-90 aplicados sobre los perfiles de densidad de los sistemas simulados. El área por molécula fue calculado usando la variación de la presión superficial en función de la concentración del agente activo. También, se propuso un modelo para calcular la estabilidad de una monocapa de surfactante ubicada en la región interfacial de los sistemas líquido/líquido. Además, en los sistemas estudiados, se evaluaron el uso de diferentes modelos de energía potencial para estimar su efecto sobre las propiedades interfaciales.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo mecánico propuesto por Kirkwood y Buff predice adecuadamente la tensión interfacial de los sistemas de agua / hidrocarburo. Sin em-

bargo, este método depende exclusivamente del tipo de modelo de energía potencial utilizado y la presencia de una interfaz plana.

En general, los perfiles de densidad del agua, alcoholes y surfactantes fueron uniformes en las simulaciones desarrolladas. En cambio, los perfiles de densidad de los hidrocarburos presentaron ciertas fluctuaciones cerca de la región interfacial. Este comportamiento es debido al rearreglo molecular de las cadenas hidrocarbonadas cerca de la región interfacial para minimizar la repulsión con las moléculas de agua ubicadas en esta región. La combinación de los modelos de energía potencial SPC y OPLS-AA predicen valores de tensión interfacial por debajo del experimental. De igual manera, las densidades calculadas de las fases que constituyen los sistemas no difieren de las experimentales cuando se utilizan los modelos de energía potencial OPLS-AA, GROMOS53A6 para describir las moléculas de hidrocarburos y SPC-E para la descripción del agua. Los resultados son consistentes con los reportados experimentalmente.

ABSTRACT

This work has as fundamental objective the implementation of certain computational methods using the technique of molecular dynamics to estimate the interfacial properties of the water/n-alkane, water/1-buthanol/n-alkanes, water/2-buthanol/n-alkanes, vacumm/SDS/water, water/SDS/n-octane, water/SDS/1-pentanol y water/SDS/1-hexanol systems. Different simulation software packages such as GROMACS 4.5.5, DL-POLY-4.0 and Materials Studio-4.0 were used to simulate systems with two and three components. With obtained trajectories, the interfacial properties such as surface tension, surface pressure, interfacial film thickness and area per molecule were determined. The mechanical model proposed by Kirkwood and Buff, based on local pressure tensors, was used to evaluate the surface and interfacial tension. Furthermore, to determine the interfacial film thickness the 10-90 and 90-90 criteria applied to the density profiles of the simulated systems were used. The area per molecule was calculated using the change in surface pressure as a function of the concentration of the active agent. Also it proposed an equation to calculate the stability of a monolayer of active agent located in the interfacial region. In addition, in the systems studied, different models of potential energy were evaluated to estimate their effect on the interfacial properties. The obtained results show that the mechanical model proposed by Kirkwood and Buff adequately predicts the interfacial tension of the water/hydrocarbon systems. However, this method depends exclusively on the type of potential energy model used and the presence of a planar interface. Generally, density profiles of the water, alcohol and surfactant were uniform. Instead, the hydrocarbons density profiles shown some fluctuations near the interfacial region. This behavior is due to rearrangement of the hydrocarbon chains near the interfacial region to minimize the repulsion with water molecules located in the interfacial region. The SPC and

OPLS-AA force fields predict the magnitudes of interfacial tension below the experimental values. Similarly, the calculated densities of the phases contained in the system do not differ from the experimental when OPLS-AA, GROMOS53A6 and SPC-E models are used. Most of the results are consistent with those reported experimentally.

Índice general

RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
DEDICATORIA	XV
AGRADECIMIENTOS	XVI
Trabajos aceptados y presentaciones en congresos.	XVII
1. Introducción General	1
2. Fundamentos Teóricos	7
2.1. Superficies e interfaces.	8
2.1.1. Trabajo de cohesión y adhesión.	8
2.1.2. Región Interfacial líquido/líquido.	9
2.1.3. Energía libre de Gibbs y la tensión superficial.	11
2.1.4. Termodinámica de las interfaces.	12
2.1.5. Tensión superficial de soluciones acuosas.	16
2.2. Surfactantes en solución. Formación de micelas y monocapas.	17
2.2.1. Los surfactantes.	18
2.2.2. Modelos que describen el proceso de micelización de surfactantes. .	19
2.2.3. Energía libre del proceso de micelización.	20
2.2.4. Efecto de la estructura del surfactante sobre la cmc.	21

2.2.5.	Películas delgadas de surfactantes sobre superficies de líquidos. . .	23
2.3.	Dinámica Molecular.	24
2.3.1.	Definición.	24
2.3.2.	Modelos de energía potencial (Force Field).	25
2.3.3.	El modelo OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations). . .	27
2.3.4.	El modelo de energía potencial GROMOS-53A6 (Groningen Molecular Simulation).	28
2.3.5.	Los modelos de energía potencial SPC, SPC-E y TIP4P.	29
2.3.6.	Temperatura y Presión en dinámica molecular.	31
2.3.7.	Termostato y Barostato de Berendsen usados en dinámica molecular.	32
2.4.	Los fundamentos mecánico estadísticos de la tensión interfacial.	34
2.4.1.	La tensión superficial a partir del potencial gran canónico.	34
2.4.2.	Estimación de la tensión interfacial usando relaciones mecánicas. .	36
2.4.3.	Estimación de la tensión interfacial por el método de diferencia entre energías libre.	37
3.	Propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo	40
3.1.	Introducción.	41
3.2.	Metodología computacional aplicada.	42
3.2.1.	Modelos de energía potencial utilizados.	42
3.2.2.	Sistemas agua/hidrocarburo simulados.	44
3.2.3.	Condiciones de la simulaciones realizadas.	45
3.3.	Resultados y Discusión	46
3.3.1.	Estimación de las densidades de los líquidos puros y tensión interfacial de sistemas agua/hidrocarburo.	46
3.3.2.	Perfiles de densidad y espesores de película interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo usando los modelos OPLS-AA, SPC y SPC-E.	50
3.3.3.	Energía de interacción de los sistemas agua/hidrocarburo.	57

4. Propiedades interfaciales de los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo	60
4.1. Introducción.	61
4.2. Metodología computacional aplicada.	62
4.2.1. Sistemas simulados en este trabajo.	62
4.2.2. Condiciones de la simulaciones.	63
4.3. Resultados obtenidos.	64
4.3.1. Estimación de las densidades y las tensiones interfaciales de los sistemas estudiados.	64
4.3.2. Perfiles de densidad y películas interfaciales de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno.	66
4.3.3. Espesores de película interfacial de los sistemas simulados usando el modelo SPC-E para describir el agua.	70
4.3.4. Tensiones y áreas interfaciales obtenidas para los sistemas estudiados.	71
5. Propiedades interfaciales de los sistemas agua/SDS/vacío y agua/SDS/n-octano.	73
5.1. Introducción.	74
5.2. Detalles computacionales.	75
5.2.1. Sistemas simulados.	75
5.2.2. Condiciones de la simulaciones.	78
5.3. Discusión de resultados obtenidos.	79
5.3.1. Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/vacío.	79
5.3.2. Tensión interfacial y energía de formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/vacío.	84
5.3.3. Interacción molecular entre el SDS y el agua.	87
5.3.4. Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/n-octano y agua/n-octano	91
5.3.5. Tensión interfacial de los sistemas agua/SDS/n-octano y agua/n-octano	95
6. Efecto del SDS sobre las propiedades interfaciales de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol	97

6.1. Introducción.	98
6.2. Parte experimental	98
6.2.1. Detalles Computacionales	98
6.3. Discusión de resultados	101
6.3.1. Perfiles de densidad de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. 101	
6.3.2. Tensión interfacial y energía de formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol	105
6.3.3. Orientación molecular del agua en la región interfacial de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol.	110
7. Conclusiones generales	112
Apéndices	116
A. Ejemplo de algunas topologías usadas en este trabajo.	117
A.1. Topología del agua.	117
A.2. Topología del n-hexano.	118
A.3. Topología del SDS.	121
B. Ejemplos de algunas curvas de tensores de presión local obtenidos para calcular la tensión interfacial.	130
B.1. Sistema n-octano/agua/n-octano	130
B.2. Sistema agua/1-pentanol	131
B.3. Sistema agua/1-hexanol	131
C. Tutoriales para desarrollar cálculos en gromacs.	132
C.1. Construcción de un sistema bifásico	132
C.2. Estimación de la energía de interacción.	136
Bibliografía	150

Índice de figuras

2.1. (a) Cuando una superficie es generada por la división de un material homogéneo, una cierta cantidad de trabajo es requerido. Dicho proceso es denominado trabajo de cohesión. (b) Cuando la superficie es generada por la separación de dos materiales diferentes, este trabajo es denominado trabajo de adhesión.	9
2.2. Diagrama simplificado de la interfaz generada entre dos líquidos A y B inmiscibles.	11
2.3. Sistemas inmiscibles de dos componentes con su región interfacial. (a) Modelo ideal de Gibbs. (b) Modelo interfacial de Guggenheim.	13
2.4. Términos fundamentales asociados a la energía potencial de una molécula. .	26
3.1. Configuración final de un sistema hidrocarburo/agua construido usando la herramienta genbox del program Gromacs 4.5.5.	45
3.2. Perfiles de densidad obtenidos usando el modelo SPC para describir el agua en los sistemas agua/hidrocarburo	52
3.3. Perfiles de densidad obtenidos usando el modelo SPC-E para describir el agua en los sistemas agua/hidrocarburo	53
3.4. Energías de interacción obtenidas para los diferentes sistemas agua/hidrocarburo simulados.	58
4.1. Sistema n-hexano/1-butanol/agua/1-butanol/n-hexano previamente relajado con el programa Gromacs-4.5.5.	63

4.2.	Perfiles de densidad en Kg/m ³ de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno. En los perfiles de densidad (a), (c) y (e), el agua fue descrita usando el modelo SPC. En los perfiles de densidad (b), (d) y (f), el agua fue descrita usando el modelo SPC-E.	68
5.1.	(a) Sistema agua/SDS/vacío visto lateralmente. (b) Sistema SDS/agua/SDS. Ambos sistemas previamente relajados con el programa Gromacs-4.5.5. . .	76
5.2.	(a) Sistema agua/n-octano. (b) Sistema agua/SDS/n-octano. Ambos sistemas previamente relajados con el programa Gromacs-4.5.5.	77
5.3.	Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/vacío. La línea morada representa el agua, la azul el SDS, la negra el ión sodio, la roja el grupo hidrofílico y la verde la cadena lipofílica. Las siglas 3x3, 4x4, 4x5, 5x5, 6x6, 6x7 y 7x7 corresponden al número de moléculas de SDS presentes en la monocapa. . .	80
5.4.	Sistemas SDS/agua/SDS simulados. (a) 9 moléculas de SDS. (b) 12 moléculas de SDS. (c) 16 moléculas de SDS. (d) 20 moléculas de SDS. (e) 25 moléculas de SDS. (f) 30 moléculas de SDS.	82
5.5.	Valores de tensión interfacial en función del área por molécula de la monocapa de SDS.	84
5.6.	a) Tensión interfacial de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula. b) Presión superficial de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula.	85
5.7.	Energía para la formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula.	87
5.8.	Función de distribución radial del sistema agua/SDS/vacío. Este sistema contiene 36 moléculas de SDS en la monocapa. Arriba, OW representa el átomo de oxígeno del agua y OSO3 el grupo hidrofílico del surfactante. Abajo, O representa los átomos de oxígenos del grupo hidrofílico y OW los del agua.	89
5.9.	Perfiles de densidad de los sistemas obtenidos con GROMACS 4.5.5. a) Sistema agua/n-octano. b) Sistema agua/sds(5x5)/n-octano.	92

6.1.	Representación de la molécula de SDS usada en las simulaciones de los sistemas agua/SDS/alcohol.	99
6.2.	El modelo de simulación del sistema agua/1-alcohol. Las moléculas de agua son blanco y rojo y las cadenas de alcohol en verde.	100
6.3.	a) Representación de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol. Las moléculas de SDS se encuentran entre las dos capas.	100
6.4.	Perfiles de densidad de los sistemas obtenidos con GROMACS 4.5.5. a) agua/1-pentanol. b) agua/1-hexanol. c) agua/SDS/1-pentanol. d) agua/SDS/1-hexanol. 30 moléculas de SDS presentes en la región interfacial.	102
6.5.	Energía de formación de la interfaz en función del número de moléculas de SDS presentes en la región interfacial.	109
6.6.	Orientación de las moléculas de agua en función de la longitud del eje z de la celda. Esta zona corresponde a la región interfacial. a) sistemas agua/alcohol. b) sistemas agua/SDS/alcohol.	110
B.1.	Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema n-octano/agua/n-octano.	130
B.2.	Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema agua/1-pentanol.	131
B.3.	Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema agua/1-hexanol.	131

Índice de tablas

2.1. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones (A y B) usado para el modelo TIP4P.	31
3.1. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), ángulos dihedrales ($\angle_d$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones (σ y ϵ) usados para los modelos OPLS-AA, SPC y SPC-E.	43
3.2. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), ángulos dihedrales ($\angle_d$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones (c_6 y c_{12}) usados para el modelo GROMOS-53A6.	44
3.3. Densidades (ρ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y 1 atm de presión.	47
3.4. Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC para modelar las moléculas de agua.	48
3.5. Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC-E para modelar las moléculas de agua.	48
3.6. Espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC.	54

3.7.	Espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC-E.	54
3.8.	Tensiones interfaciales y espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo TIP4P.	56
3.9.	Energía de interacción (EI) obtenidas para los sistemas simulados. El agua fue descrita usando los modelos SPC y SPC-E. En cambio los hidrocarburos con el modelo OPLS-AA.	58
4.1.	Densidades (ρ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm.	65
4.2.	Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua. . . .	66
4.3.	Espesores de película interfacial en nm de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno usando el criterio 10-90 y 90-90. (a) El agua es descrita usando el modelo SPC. (b) El agua es descrita usando el modelo SPC-E.	69
4.4.	Espesores de películas interfaciales de los sistemas agua/1-butanol/n-hexano, agua/1-butanol/ciclohexano, agua/1-butanol/tolueno, agua/2-butanol/n-hexano, agua/2-butanol/ciclohexano y agua/2-butanol/tolueno obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90.	70
4.5.	Tensiones interfaciales y áreas por molécula de 1-butanol y 2-butanol obtenidos de las simulaciones por dinámica molecular NPT a 298.15 K y 1 atm de presión.	71
5.1.	Espesores de película interfacial de los sistemas agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.	81
5.2.	Espesores de película interfacial de los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.	83

5.3. Número de moléculas de agua por moléculas de surfactante presentes en la primera capa de hidratación para los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.	90
5.4. Espesores de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/SDS/n-octano usando los criterios 10-90 y 90-90	93
5.5. Aumento de la película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC-E.	94
5.6. Tensión interfacial (σ) de los sistemas agua/SDS/n-octano. 10 ns de simulación NPT a 300 K fueron utilizados para estimar el promedio.	95
6.1. Espesores de película interfacial en Å de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol usando el criterio 10-90 y 90-90.	103
6.2. Tensión interfacial (σ) de los sistemas agua/SDS/alcohol. 10 ns de simulación NPT a 300 K fueron utilizados para estimar el promedio.	105
6.3. Energías de interacción (BE) en J/m ² de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS(30)/1-pentanol y agua/SDS(30)/1-hexanol simulados en este trabajo.	107
6.4. Energías de formación de la interfaz (EFI) en kJ/mol de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol simulados por dinámica molecular.	108

DEDICATORIA

...A mis padres Aura de Parra y Ali Parra, que siempre creyeron en mí...

...A mis hijas Lorientte Anastasia y Anabella de los Angeles por darme fuerzas para trabajar...

...A mi esposa por tenerme paciencia y no dejarme perder el ánimo...

AGRADECIMIENTOS

Siempre hay muchas personas a quien agradecer pero sin importar el orden quiero mencionar a los siguientes:

A la ilustre Universidad Central de Venezuela.

A la ilustre Universidad de Carabobo y la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología.

A mi tutor el Dr. Yosslen Aray.

A los profesores del Postgrado en Química de la Universidad Central de Venezuela.

Al proyecto Fonacyt G-2005000424 por su financiamiento para la compra de los equipos.

A mi gran amigo el Dr. David Vega por siempre orientarme de forma correcta.

A Jesús Rodríguez por brindarme su casa cuando me quedaba trabajando en Caracas.

Y a todos aquellos que me apoyaron en dicha tesis.

Trabajos aceptados y presentaciones en congresos.

1. Publicaciones

- a) Exploring the Effect of the O-(1-heptylnonyl) Benzene Sulfonate Surfactant on the Nature of the Linear Hydrocarbons/Water Interface by Means of an Atomistic Molecular Dynamics Simulation. Yosslen Aray, José Gregorio Parra, Doris Marianela Jiménez, Mauricio Cornejo, Eduardo V. Ludeña, Ricardo Paredes, Alejandro Martiz, Samantha Samaniego and Cecilia Paredes. Journal of Computational Methods in Science and Engineering. In Press.
- b) Explorando el comportamiento de los alcoholes 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua mediante dinámica molecular Parra, José G; Aray, Yosslen. Avances en Química, 9(3), año 2014, páginas 87-96. www.saber.ula.ve/avancesenquimica.
- c) José G. Parra, Yosslen R. Simulación por dinámica molecular del surfactante dodecil sulfato de sodio ubicado en la interface vacío-agua. Memorias del VIII Congreso Nacional y 2do. Congreso Internacional de Investigación de la Universidad de Carabobo. Noviembre, 2013.

2. Congresos Nacionales

- a) Estudio de Dinámica Molecular del Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) ubicado en la región interfacial agua/1-pentanol y agua/1- hexanol. José G. Parra and Yosslen Aray. V congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional, At Venezuela-Edo. Miranda.
DOI: 10.13140/RG.2.1.3689.2009.

b) Explorando las propiedades interfaciales del sistema n-octano/SDS/agua/SDS/n-octano mediante dinámica molecular. José G. Parra y Yosslen Aray. III Congreso Venezolano de Ciencia, Tecnología e Innovación en el marco de la LOCTI y PEII. Ponente Cartel. Ciencias básicas. Caracas-Venezuela. Noviembre, 2014.

c) IV Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional. Simulación del sistema n-hexano/1-butanol/agua usando dinámica molecular. José G. Parra y Yosslen Aray. Ponente Cartel. Caracas-Venezuela. Noviembre, 2012.

3. Cursos Dictados

a) Simulación molecular de sistemas complejos usando GROMACS. Instructor invitado en la 2da. Escuela de Química Teórica y Computacional de las Américas-PREFALC 2014. Universidad San Francisco de Quito-Ecuador, Julio 2014.

b) Fundamentos y aplicaciones de Dinámica Molecular y Entrenamiento y uso del Programa GRONigen MACHines Simulations (GROMACS). Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la ESPOL. Guayaquil-Ecuador, 2014.

Capítulo 1

Introducción General

Las regiones interfaciales vapor/líquido y líquido/líquido son de gran interés en los campos de la química, ingeniería y biofísica^{1,2}. Estas regiones interfaciales entre dos líquidos inmiscibles y fluidos parcialmente miscibles se presentan en diferentes procesos como extracción con solventes, cromatografía líquida, catálisis con transferencia de fase, electroquímica y farmacología³⁻⁸. A diferencia de las propiedades de un líquido, el medio ambiente no homogéneo de una interfaz es caracterizado por diferentes propiedades termodinámicas no uniformes como la densidad, viscosidad y respuesta dieléctrica.

Además, en estos sistemas, la determinación de las propiedades interfaciales (concentración interfacial, espesor de película interfacial, actividad superficial y tensión interfacial) son importantes para diversos procesos en química, petróleo y el medio ambiente⁹⁻¹². Estas propiedades gobiernan la eficiencia y eficacia de los diferentes procesos a desarrollar.

En el campo de la ingeniería química, los fenómenos interfaciales se presentan en las operaciones unitarias con transferencia de masa como extracción líquido/líquido, destilación extractiva y reacciones químicas que ocurren en la región interfacial. En estos casos, la concentración interfacial y su actividad superficial tienen un impacto importante sobre la transferencia de masa a través de esta región¹³. En los procesos petroleros, La tensión interfacial controla la emulsificación de líquidos, la mojabilidad, la presión capilar y la permeabilidad relativa, los cuales son fenómenos importantes en los procesos de recuperación de crudos^{14,15}. En cambio, en la ingeniería ambiental, la propiedades interfaciales son importantes para remover contaminantes en cuencas de aguas naturales¹⁶.

A su vez, los surfactantes juegan un papel importante en muchas aplicaciones industriales y biológicas que involucran la presencia de una región interfacial. Estas especies están formadas por un grupo hidrofílico unido a una cadena hidrocarbonada lipofílica¹⁷. Estas especies tienen la capacidad de migrar a la región interfacial de los sistemas vapor/líquido y líquido/líquido formando una monocapa autoensamblada en la región interfacial que produce la reducción de la tensión interfacial de estos sistemas^{18,19}.

Para un sistema vapor/líquido, cuando se incrementa la concentración del surfactante, el número de moléculas adsorbidas en la región interfacial aumenta y la tensión superficial disminuye. Esta tendencia continua hasta que la tensión interfacial de la solución no cambia

para una cierta concentración denominada Concentración Micelar Crítica (CMC).

De igual manera, si el surfactante es adicionado a un sistema inmiscible líquido/líquido (por ejemplo los sistemas agua/hidrocarburo), estas moléculas ocuparán la región interfacial del sistema hasta que una porción significativa de la capa superficial es cubierta con el surfactante. Cuando el cubrimiento máximo es alcanzado, el surfactante forma micelas en el seno del líquido donde es más afin. Aquí, las moléculas de surfactantes tendrán una adsorción orientada en la región interfacial^{20,21}.

Los surfactantes, también son utilizados en la preparación de macroemulsiones y microemulsiones^{22,23}. Las macroemulsiones son sistemas heterógeneos que consisten de un líquido disperso en forma de gotas en otro líquido denominado fase continua. Las gotas tienen una monocapa de surfactantes o moléculas emulsificantes que estabilizan cinéticamente la dispersión. En cambio, las microemulsiones son dispersiones estabilizadas por una capa interfacial compuesta de una mezcla de surfactantes y co-surfactantes. Estos sistemas son termodinámicamente estables y dependen de la cantidad de aceite y agua presentes en el sistema, así como de otras variables composicionales como surfactantes, alcoholes lineales y electrólitos^{24,25}. En los diferentes procesos que involucran fenómenos interfaciales, el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$) ha sido el surfactante más utilizado²⁶. Para este compuesto, su comportamiento en diferentes regiones interfaciales vapor/agua y agua/aceite ha sido estudiado ampliamente a nivel experimental y teórico. Además, el SDS tiene la capacidad de reducir la tensión interfacial de sistemas vapor/agua desde 72 hasta 39 mN/m para altas concentraciones en agua y en sistemas agua/aceite como agua/hexadecano desde 52 hasta 10 mN/m²⁶⁻²⁸. También, se han reportado su área mínima ocupada por molécula de 52.0 y 50.3 Å² en las regiones interfaciales aire/agua y agua/n-octano, respectivamente²⁸⁻³⁰. En la formulación de microemulsiones, este surfactante ha sido utilizado en combinación con algunos alcoholes de cadena corta como 1-butanol y 2-butanol en la preparación de microemulsiones^{31,32}.

A nivel molecular, se han desarrollado diferentes teorías para describir las regiones interfaciales vapor/líquido, líquido/líquido y los equilibrios de adsorción de surfactantes en las regiones interfaciales agua/aceite. En la mayoría de los casos, se ha estudiado la relación entre

los modelos termodinámicos y la información molecular como la conformación y la interacción intermolecular. Además, las simulaciones moleculares de los sistemas vapor/líquido, líquido/líquido han permitido estudiar las regiones interfaciales vapor/líquido, líquido/líquido, el arreglo molecular y el comportamiento interfacial de monocapas de surfactantes en estos sistemas.

Las técnicas de Dinámica Molecular y Dinámica Monte Carlo han sido las más utilizadas para simular las interfaces vapor/líquido, líquido/líquido y el comportamiento interfacial de monocapas de surfactantes en estas zonas. Para ello, se requiere de un modelo de energía potencial adecuado para la descripción de las moléculas a utilizar. Sin embargo, la mayoría de las simulaciones con Dinámica Molecular involucra el uso de sistemas formados por un gran número de partículas y tiempos de simulación muy largos (entre 50 y 200 ns) lo cual implicaba un alto costo computacional. Por tal motivo, este trabajo tuvo como objetivo fundamental estudiar el comportamiento a nivel molecular de las regiones interfaciales vacío/agua, agua/aceite vacío/surfactante/agua y agua/surfactante/aceite y estimar las propiedades interfaciales implementando simulaciones cortas de Dinámica Molecular entre 5 y 10 ns para minimizar los tiempos de cálculos y reducir el costo computacional. Las configuraciones iniciales de los sistemas fueron construidas utilizando parámetros experimentales como las densidades de los líquidos y una cantidad mínima de partículas presentes con la finalidad de reducir el costo computacional. El modelo de bicapa que representa películas delgadas fue utilizado para simular los sistemas agua/aceite y determinar sus propiedades interfaciales. En los sistemas vacío/surfactante/agua fue utilizado este mismo modelo y comparado con un modelo de una sola capa de surfactante en la región interfacial para evaluar su alcance en la reproducción de resultados. En este caso, las moléculas de co-surfactante y surfactante utilizados en la evaluación de las metodologías fueron el 1-butanol, 2-butanol y el dodecil sulfato de sodio. A su vez, se propone un modelo basado en la energía de interacción para evaluar la estabilidad en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada para los sistemas agua/aceite y para los sistemas agua/surfactante/aceite con respecto a la cantidad de surfactante presente en la región interfacial. Además de esto, se utilizaron diferentes programas de simulación molecular como GROMACS-4.5.5, DL-POLY-4.0 y Materials Studio-4.0

para simular los sistemas y determinar las propiedades interfaciales. Una de las propiedades interfaciales más importantes determinadas fue la tensión interfacial. Para ello, se utilizó el modelo de Kirwood y Buff basado en el uso de los tensores de presión local y considerando que las regiones interfaciales son planas.

Este trabajo fue dividido en 6 capítulos. En el capítulo 2, se muestran los fundamentos teóricos necesarios para entender la termodinámica que rige las propiedades interfaciales.

En el capítulo 3, se muestran los valores estimados de las propiedades interfaciales (tensión interfacial, espesor de película interfacial y perfiles de densidad) de los sistemas bifásicos agua/hidrocarburo con la finalidad de evaluar los modelos de energía potencial utilizados, los diferentes tipos de ensamblajes utilizados y el procedimiento de cálculo utilizado. En este capítulo, se utilizó el modelo mecánico propuesto por Kirwood-Buff para calcular los tensores de presión local y estimar la tensión interfacial. Adicionalmente, se utilizaron dos criterios para la estimación de los espesores de película interfacial.

En el capítulo 4, se estudio el efecto de alcoholes de cadena corta como el 1-butanol y 2-butanol al ser ubicados en la región interfacial agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno. En este caso, los alcoholes se comportan como co-surfactantes y se midió su capacidad para reducir la tensión interfacial. Otro aspecto importante es la variación de la miscibilidad de los sistemas simulados.

Luego, en el capítulo 5, se estudia el efecto del surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) al ser ubicado en la región interfacial vacío/agua y n-octano/agua/n-octano. El SDS es uno de los surfactantes más utilizado a nivel experimental. En esta parte, se propone una metodología para determinar las propiedades interfaciales del surfactante SDS en agua, su capacidad reductora de la tensión interfacial y las estimaciones de diferentes energías de interacción para determinar la estabilidad del sistema agua/SDS/n-octano.

Por último, en el capítulo 6, se muestra la estimación de las propiedades interfaciales de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol usando dinámica molecular tipo NVT. En este caso los componentes del sistema bifásico son parcialmente inmiscibles y están constituidos por una capa de agua y una capa de alcohol.

Cabe destacar que estos métodos validados en esta tesis doctoral pueden ser aplicados a

cualquier sistema complejo que se desee simular.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Superficies e interfaces.

Para propuestas de terminologías, es común referirse a la región de transición entre dos fases inmiscibles como “superficie” o “interfaz”. Como es evidente, la definición exacta que constituye una interfaz o una superficie, no es siempre inequívoco. Mientras los dos términos son utilizados para definir situaciones distintas, en la práctica son intercambiables. Sin embargo, se encuentra usualmente que el término “superficie” es aplicado a la región de transición entre la fase condensada (líquido o sólido) y una fase gaseosa o vacío. En cambio, el concepto de “interfaz” es aplicado a la región de transición entre dos fases condensadas inmiscibles. Esta convención, será aplicada de aquí en adelante. Hay diferentes tipos de interfaces que son de gran importancia práctica. En esta clasificación se incluyen las interfaces sólido/vacío, líquido/vacío, sólido/gas, líquido/gas, sólido/líquido, líquido/líquido y sólido/sólido¹⁷.

2.1.1. Trabajo de cohesión y adhesión.

El trabajo de cohesión, W_c , es definido como el trabajo reversible requerido para separar dos superficies de unidad de área de un material simple con tensión superficial γ . Basado sobre la distinción entre superficies líquidas y sólidas, la definición aplica a diferentes tipos de superficies de la misma naturaleza química. Puesto que el proceso involucra la creación de dos unidades de superficies nuevas, y el trabajo necesario para dicho proceso es la tensión superficial γ . Por lo tanto, el trabajo de cohesión, W_c , puede ser definido como:

$$W_c = 2\gamma \quad (2.1)$$

El término W_c , es una función termodinámica reversible y representa la cantidad mínima de trabajo para llevar a cabo un proceso.

El trabajo de adhesión, W_{adh} , se define como el trabajo reversible necesario para separar unidades de área de interfaces entre dos materiales diferentes (1 y 2) para dejar dos superficies de unidad de área. El trabajo de adhesión, viene dado por:

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.2)$$

Donde los subíndices 1 y 2, se refiere a las dos fases que estan siendo separadas y los valores de γ , son las respectivas tensiones superficiales. En la figura 2.1, se observa un ejemplo de trabajo de cohesión y adhesión^{17,18}.

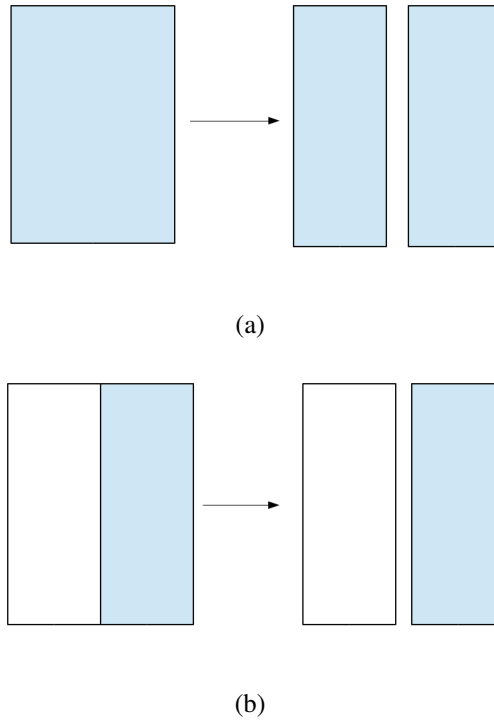


Figura 2.1. (a) Cuando una superficie es generada por la división de un material homogéneo, una cierta cantidad de trabajo es requerido. Dicho proceso es denominado trabajo de cohesión. (b) Cuando la superficie es generada por la separación de dos materiales diferentes, este trabajo es denominado trabajo de adhesión.

2.1.2. Región Interfacial líquido/líquido.

Las moléculas en la superficie de un líquido tienen mayor energía potencial que las moléculas en el seno del líquido. Esto es debido a que las interacciones atractivas entre las moléculas ubicadas en la interfaz y las que pertenecen al seno del líquido son mayores, en compa-

ración con las interacciones con las moléculas de la fase gaseosa. Por tal motivo, la energía potencial de las moléculas que se encuentran en la superficie es más grande en comparación con las moléculas en el seno del líquido, y por lo tanto, una cantidad de trabajo igual a esta diferencia de energía potencial debe ser aplicada por una molécula para ir del interior a la superficie. La energía libre superficial por unidad de área, denominada tensión superficial, es una medida de este trabajo, la cual es la cantidad mínima de trabajo requerido para aumentar la superficie en una unidad de área.

En la interfaz entre dos líquidos inmiscibles, las moléculas ubicadas entre las dos capas adyacentes tienen energía potencial diferente que en sus respectivas fases. Cada molécula en la interfaz tiene una energía potencial más grande que las moléculas en el interior de su fase bulk. Esta cantidad es igual a su energía de interacción con las moléculas en el interior de su fase bulk menos su energía de interacción con las moléculas cercanas a la interfaz. Sin embargo, sólo las interacciones con las moléculas adyacentes, necesitan ser tomadas en cuenta.

Supongamos una interfaz entre dos líquidos puros A y B (ver figura 2.2), el aumento de la energía potencial de las moléculas A en la interfaz con respecto a las del interior de dicha fase es $E_{AA} - E_{AB}$, donde E_{AA} representa la energía de interacción entre las moléculas A en la interfaz y sus moléculas similares en el seno del líquido A y E_{AB} representa la energía de interacción molecular entre las moléculas A en la interfaz y las moléculas B cercanas a la interfaz.

De igual manera, el aumento de energía potencial de las moléculas B en la interfaz con respecto a las moléculas en el seno de líquido B viene dada por $E_{BB} - E_{AB}$. Por lo tanto, el aumento de la energía potencial del sistema, viene dado por:

$$\Delta E = (E_{AA} - E_{AB}) + (E_{BB} - E_{AB}) = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB} \quad (2.3)$$

Aquí ΔE , es el trabajo mínimo requerido para crear la interfaz, conocido como energía libre interfacial. Usando las tensiones superficiales, γ_{AA} y γ_{BB} , de los líquidos A y B , la ecuación 2.3 puede ser escrita como:

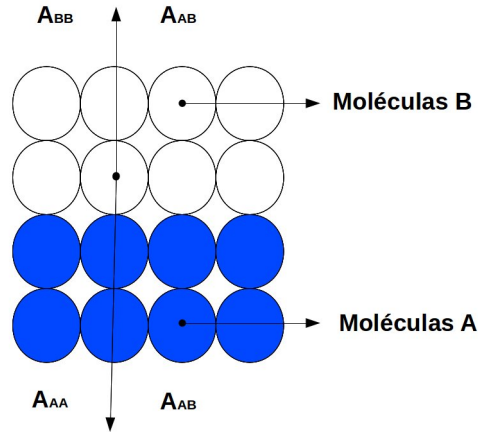


Figura 2.2. Diagrama simplificado de la interfaz generada entre dos líquidos A y B inmiscibles.

$$\gamma = \gamma_{AA} + \gamma_{BB} - 2\gamma_{AB} \quad (2.4)$$

Donde γ , es la tensión interfacial y γ_{AB} , es la energía de interacción de las moléculas en la interfaz.

En el caso en donde una de las fases es un gas (la interfaz es una superficie), la tensión del gas y las interacciones entre el gas y las moléculas de la fase condensada son despreciables, por tal motivo, la tensión interfacial se aproxima a la tensión de la fase condensada ($\gamma = \gamma_{condensada}$). Cuando los dos líquidos son inmiscibles, sus dos tensiones pueden ser medidas experimentalmente y γ_{AB} puede ser evaluado. Si una de las fases es un sólido, la evaluación experimental de γ_{AB} es difícil y en algunos casos, es imposible. Cuando $2\gamma_{AB}$ es igual a $(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})$, la región interfacial desaparece y las dos fases emergen para formar una sola fase^{19,33}.

2.1.3. Energía libre de Gibbs y la tensión superficial.

La energía libre de Gibbs, G , es una propiedad más importante que la energía de Helmholtz porque sus variables fundamentales como la presión y temperatura son constantes en muchas aplicaciones. Si se tiene una interfaz plana, la energía libre de Gibbs puede ser definida como:

$$dG = -SdT + V^\alpha dP + V^\beta dP + \sum_i \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dN_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma + \gamma dA \quad (2.5)$$

Los líquidos inmiscibles con una interfaz plana tienen la misma condición de presión ($P^\alpha = P^\beta = P$), y por lo tanto, la ecuación 2.5 puede ser simplificada como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (2.6)$$

Cuando las condiciones de temperatura T , presión P y cantidad de moles N son constantes en el sistema, la ecuación 2.6 se simplifica como:

$$dG = \gamma dA \quad (2.7)$$

En esta ecuación 2.7, el término γ es la tensión interfacial y A , es el área de la región interfacial²⁰.

2.1.4. Termodinámica de las interfaces.

La región del espacio formada por la unión entre dos fases inmiscibles es generalmente denominada interfaz y representa una región de transición en donde las propiedades físicas y químicas de las fases puras cambian abruptamente. La presencia de una interfaz influye en todas las propiedades termodinámicas de un sistema²¹. Para considerar esto, es necesario dividir el sistema en tres partes: las dos fases inmiscibles α y β de volumen V^α y V^β , y la interfaz σ ubicada entre las dos fases inmiscibles. En la figura 2.3, se muestran dos modelos que describen la región interfacial.

Con esta convención, las dos fases líquidas de volumen V^α y V^β están separadas por una película infinitamente delgada conocida como plano divisorio de Gibbs ó interfaz ideal. Existen dos modelos para describir una interfaz. En el modelo de Gibbs, la interfaz es delgada idealmente y el volumen de la interfaz, V^σ , es cero. Por lo tanto, el volumen total del sistema se describe usando la ecuación 2.8:

$$V_{total} = V^\alpha + V^\beta \quad (2.8)$$

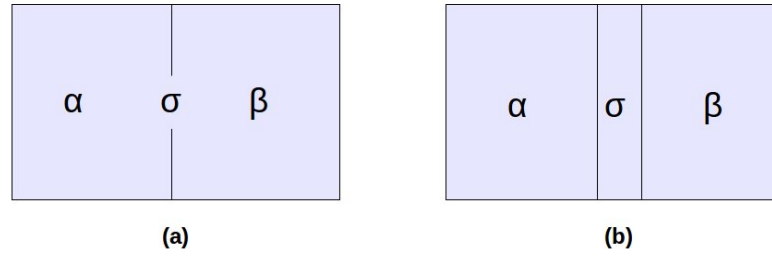


Figura 2.3. Sistemas inmiscibles de dos componentes con su región interfacial. (a) Modelo ideal de Gibbs. (b) Modelo interfacial de Guggenheim.

En cambio, en el modelo de Guggenheim la región interfacial se define como un plano extendido, donde el volumen de la interfaz es diferente de cero ($V^\sigma \neq 0$) y se incluye en el balance de masa del sistema. Por lo general, la constitución molecular en una interfaz cambia constantemente y si es representada por el modelo de Gibbs, se generan problemas en la ubicación del plano interfacial en el sistema de dos fases inmiscibles.

Con el modelo de Gibbs, La energía interna U , la entropía S y el número de moléculas N_i en el sistema, pueden ser escritos como una contribución de tres componentes: La fase α , la fase β y la región interfacial σ . Por lo tanto, estas propiedades extensivas pueden ser definidas por las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad (2.9)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (2.10)$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma \quad (2.11)$$

La contribución de las dos fases y de la interfaz pueden ser derivadas como sigue. Considere u^α y u^β las energías internas por unidad de volumen de las dos fases. Las energías internas u^α y u^β pueden ser determinadas de las regiones homogéneas de las dos fases. En la región

interfacial, esto es diferente. Sin embargo, tomando en cuenta la contribución de los volúmenes de fases a la energía interna total del sistema como $u^\alpha V^\alpha + u^\beta V^\beta$, la energía interna de la interfaz puede ser definida por la ecuación 2.12:

$$U^\sigma = U - u^\alpha V^\alpha - u^\beta V^\beta \quad (2.12)$$

En una interfaz la constitución molecular cambia. La concentración del material i (número de moléculas por unidad de volumen) es, en las dos fases, C^α y C^β , respectivamente. La cantidad adicional que esta presente en el sistema debido a la interfaz viene dada por:

$$N_i^\sigma = N_i - C_i^\alpha V^\alpha - C_i^\beta V^\beta \quad (2.13)$$

Con la ecuación 2.13, podemos utilizar el término N_i^σ para definir el término exceso interfacial Γ_i , como:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (2.14)$$

En la ecuación 2.14, A es el área de la región interfacial. El exceso interfacial Γ_i , viene dado como el número de moléculas por unidad de área (mol/m^2). En principio, Γ_i puede ser negativo o positivo, y su valor será determinado por la ubicación arbitraria del plano divisorio de Gibbs.

Cuando la adsorción interfacial ocurre, la energía de la interfaz cambia. Para entender y predecir el papel de la adsorción del surfactante en una interfaz, es necesario conocer la cantidad de material adsorbido. La ecuación de Gibbs, la cual relaciona el cambio en la energía interfacial de un sistema al grado de adsorción de una especie en la interfaz y las composiciones en el seno de las fases, forma la base para entender la termodinámica del proceso de adsorción. Bajo condiciones de presión y temperatura constante, la ecuación básica viene definida por la ecuación 2.15:

$$\delta\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i \delta\mu_i \quad (2.15)$$

donde γ es la energía interfacial, Γ_i es el exceso interfacial del componente i en la interfaz, y μ_i es el potencial químico de cada fase.

El cambio en la energía libre G de un sistema puede ser definido por:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

Aquí G , S , P , V y T tienen sus significados termodinámicos característicos. El término A es el área de la interfaz y n_i son los moles del componente i . En el equilibrio y bajo condiciones de P , T y n_i constantes, la ecuación 2.16 se reduce a:

$$dG = \gamma dA \quad (2.17)$$

Si el exceso interfacial del componente i puede variar por adsorción, entonces:

$$\delta\gamma = \frac{-\sum_{i=1}^n N_i^\sigma}{Ad\mu_i} = \sum_{i=1}^n \Gamma_i \delta\mu_i \quad (2.18)$$

Para un sistema simple de dos componentes (2 disuelto en 1, por ejemplo), la ecuación 2.15, se reduce a:

$$\delta\gamma = \Gamma_2 \delta\mu_2 \quad (2.19)$$

El potencial químico de la especie 2, es relacionado a la actividad por:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (2.20)$$

Así que $d\mu_2 = RT d(\ln a_2)$ y $d\gamma = -\Gamma_2 RT d(\ln a_2)$ para cualquier disolución de dos componentes. Para soluciones dífuidas donde el coeficiente de actividad es igual a 1, la actividad se sustituye por la concentración C_2 . La ecuación de Gibbs puede ser escrita como:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left[\frac{d\gamma}{d(\ln C_2)} \right] \quad (2.21)$$

En sistemas donde la tensión interfacial puede ser determinado directamente, la ecuación 2.21 puede ser usada para determinar la concentración superficial en exceso de la especie adsorbida.

2.1.5. Tensión superficial de soluciones acuosas.

De manera general, la tensión superficial de un líquido se refiere a la energía superficial en exceso en la región límite entre las fases líquido y vapor²². En la práctica, la fase vapor es una mezcla del vapor y otros gases como el aire. Sin embargo, la diferencia no es significativa para muchas propuestas. Cuando la fase líquida no es un líquido puro pero si una mezcla homogénea de dos o más componentes, parece obvio que la tensión superficial del sistema debe ser el promedio de esos dos componentes. Para una mezcla binaria, la tensión superficial de la solución debe ser una combinación aditiva relacionada a la cantidad de cada componente en la mezcla, como la fracción molar. La relación puede ser escrita como:

$$\gamma_{mezcla} = \gamma_1 X_1 + \gamma_2 (1 - X_1) \quad (2.22)$$

En la ecuación 2.22, γ_{mezcla} , es la tensión superficial de la solución. γ_1 y γ_2 , son las tensiones superficiales de los componentes de la mezcla. El término X_1 , es la fracción molar del componente 1 en la mezcla. En sistemas ideales donde la presión de vapor de la solución es una función lineal de la composición, tales relaciones son aceptadas. Tomando el agua como ejemplo, cuando un segundo componente de una mezcla es un electrólito u otro material inorgánico que requiere solvatación significativa, las relaciones entre la tensión superficial y las composiciones pueden ser variadas dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente.

La adición de una sal inorgánica al agua, genera un aumento de la tensión superficial de la solución. La efectividad relativa de los cationes en el incremento de la tensión superficial del agua, generalmente sigue las series de Hofmeister: $Li^+ > Na^+ > K^+$, y $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

A diferencia de los electrólitos inorgánicos, la presencia de un material orgánico en solución

acuosa genera una disminución en la tensión interfacial del sistema. La extensión de dicha disminución dependerá de un grupo de factores como la miscibilidad relativa del sistema y la tendencia del material orgánico a adsorberse preferencialmente en la interfaz aire/agua. Líquidos completamente miscibles como el etanol y el ácido acético, disminuyen gradualmente la tensión superficial de las disoluciones acuosas. En cambio, compuestos orgánicos como el 1-butanol puede producir efectos dramáticos. Cuando el soluto orgánico tiene una solubilidad en agua, el efecto sobre la tensión superficial es equivalente a las soluciones de surfactantes, donde un valor mínimo de tensión superficial es obtenido a altas concentraciones del soluto.

2.2. Surfactantes en solución. Formación de micelas y monocapas.

La naturaleza anfifílica de los surfactantes permite que exhiban muchas propiedades que parecen en un principio, ser un poco contradictorias. Debido a su necesidad energética de minimizar las interacciones desfavorables o maximizar las interacciones favorables con su medio, los surfactantes generan diversos tipos de fenómenos particulares¹⁹. La estructura específica de los surfactantes, es la responsable de su tendencia a concentrarse en la interfaz y reducir la energía libre interfacial, el mecanismo primario para la reducción de la energía del sistema es la adsorción en la interfaz. Sin embargo, cuando toda la interfaz está saturada, la reducción de la energía puede ser dada por otros mecanismos. En el caso de los surfactantes, la formación de agregados moleculares en el seno del líquido denominadas micelas, generan una disminución de la energía del sistema haciéndolos termodinámicamente estables. La micela puede ser vista, en una primera aproximación, como un cristal hidratado ensamblado, así que el cambio de energía del cristal a la micela es menor que el cambio de la especies monoméricas en solución. La solubilidad aparente del surfactante, no sólo dependerá de la solubilidad del material monomérico sino también de la solubilidad de las micelas u otros agregados.

2.2.1. Los surfactantes.

Los surfactantes, son especies que juegan un papel muy importante en muchas aplicaciones como detergencia, flotación mineral, inhibición de la corrosión, dispersión de sólidos, recuperación mejorada de crudos, dispersión de nanopartículas, entre otros. Estas moléculas poseen una alta actividad interfacial porque tienen una estructura molecular que consiste de un grupo que tiene afinidad por el agua conocido como grupo hidrofílico y otro grupo que tiene una fuerte atracción por los hidrocarburos denominado grupo lipofílico. A su vez, tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial de las interfaces vapor/líquido, líquido/líquido y líquido/sólido^{19,22,23}. La parte lipofílica puede ser lineal o ramificada. Todos los surfactantes son anfifílicos, lo cual significa que estas moléculas exhiben propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Por lo general, los surfactantes se clasifican en iónicos y no iónicos. Los surfactantes iónicos presentan alta solubilidad en agua y son sensibles a la presencia de electrólitos en disolución. En cambio, los surfactantes no iónicos son buenos agentes detergentes, humectantes y emulsionantes. A su vez, los surfactantes tienen la capacidad de adsorberse sobre las superficies o las interfaces de los sistemas alterando la energía libre interfacial de estas superficies o interfaces. La energía libre interfacial es la cantidad de trabajo mínimo requerido para crear la interfaz. La energía libre interfacial por unidad de área es aquella que determinamos cuando medimos la tensión interfacial entre dos fases. Esta energía, es la cantidad de trabajo mínimo requerido para crear una unidad de área de la interfaz. La tensión interfacial, es también una medida de la diferencia entre la naturaleza de las dos fases unidas en la interfaz. Cuando se determina la tensión superficial de un líquido, se mide la energía libre por unidad de área de la unión entre el líquido y el aire. Cuando se expande una interfaz se requiere de un trabajo mínimo que viene dado por el producto de la tensión interfacial y el aumento de área de la interfaz, definido por la ecuación 2.23:

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (2.23)$$

Donde γ es la tensión interfacial y ΔA es el aumento de área interfacial.

Un surfactante es, por lo tanto, una sustancia que a bajas concentraciones se adsorbe en la

interfaz de los sistemas y significativamente, cambia la cantidad de trabajo requerido para expandir estas interfaces. Generalmente, actúan como reductores de la energía libre interfacial de los sistemas.

A su vez, dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico, los surfactantes son clasificados como:

- Aniónicos. La parte hidrofílica de la molécula tiene una carga negativa como por ejemplo, $RCOO^- Na^+$ (jabón), $RC_6H_4SO_3^- Na^+$ (alquilbencensulfonato).
- Cationico. La parte hidrofílica de la molécula tiene carga positiva, como por ejemplo el RNH_3Cl (sal de amina cuaternaria).
- No iónico. La parte hidrofílica de la molécula no posee carga, como por ejemplo el $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (ácido graso de cadena larga monoglicéridos).
- Anfóteros. Presentan ambas cargas en la porción activa de la molécula de surfactante, como por ejemplo el $RNH_2^+ CH_2COO^-$ (cadena larga de aminoácido).

2.2.2. Modelos que describen el proceso de micelización de surfactantes.

Para la formación de micelas, dos modelos primarios han ganado general aceptación como herramientas para entender las bases energéticas del proceso. Las dos aproximaciones son el modelo de acción de masas, en donde las micelas y las especies monoméricas son consideradas parte de un equilibrio químico. En cambio, en el modelo de separación de fases, las micelas son consideradas una nueva fase formada en el sistema alrededor de la concentración micelar crítica. En el modelo de acción de masas, se supone que existe un equilibrio entre el surfactante monomérico y la micela. Para este caso, el equilibrio puede ser escrito como: $nS \rightleftharpoons S_n$. A su vez, en el modelo de separación de fases, donde las micelas constituyen una nueva fase formada en el sistema, el equilibrio puede ser definido como $nS \rightleftharpoons mS + S_n \downarrow$. Aquí m , representa la cantidad de surfactante libre y $S_n \downarrow$, la nueva fase formada. En ambos casos, la constante de equilibrio micelar K_m , viene dada por la siguiente expresión:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (2.24)$$

Donde las especies en corchetes indican las concentraciones molares y n , es el número de monómeros en la micela. Teóricamente, deben ser usadas actividades en vez de concentraciones. Sin embargo, la sustitución de concentraciones por actividades es generalmente justificada por el hecho que las concentraciones micelares críticas (cmc) son muy bajas y el coeficiente de actividad puede ser igual a uno^{19,22}.

2.2.3. Energía libre del proceso de micelización.

La energía libre ΔG_m^0 , necesaria para la formación de micelas por mol es definido por la ecuación 2.25:

$$\Delta G_m^0 = -RT \ln K_m = -RT \ln [S_n] + nRT \ln [S] \quad (2.25)$$

Mientras el cambio de energía libre estándar por mol de surfactante libre, viene dado por:

$$\frac{\Delta G_m^0}{n} = \left(\frac{-RT}{n} \right) \ln K_m = \left(\frac{-RT}{n} \right) \ln [S_n] + RT \ln [S] \quad (2.26)$$

Cerca de la cmc, la concentración de S es aproximadamente igual a S_n , así que el primer término de la ecuación puede ser despreciado y una expresión aproximada para la determinación de la energía libre de micelización por mol de surfactante viene definida por la ecuación 2.27:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln cmc \quad (2.27)$$

Para el caso de los surfactantes iónicos, la presencia de los contraiones y su grado de asociación con el monómero y la micela debe ser tomado en cuenta. Para un surfactante iónico en solución, la ecuación de acción de masas es $nS^x + (n-m)C^y \rightleftharpoons S_n^\alpha$. Aquí C , es la concentración de contraiones libres.

El grado de disociación de las moléculas de surfactantes en la micela, α , viene dado por $\alpha = m/n$. La ecuación iónica equivalente, es definida por la ecuación 2.28:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S^x]^n} [C^y]^{n-m} \quad (2.28)$$

Donde m , es la concentración de contraiones libres asociados, pero no unidos a la micela. La energía libre estándar para la formación micelar es definida por:

$$\Delta G_m^0 = \left(\frac{RT}{n} \right) \left(n \ln[S^x] + (n-m) \ln[C^y] - \ln[S_n] \right) \quad (2.29)$$

En la cmc, $[S^{-(+)})] = [C^{+(-)}] = cmc$, para un surfactante completamente ionizado y la ecuación 2.29 puede ser aproximada como:

$$\Delta G_m^0 = RT \left(1 + \frac{m}{n} \ln cmc \right) \quad (2.30)$$

En general, pero no siempre, la formación micelar es un proceso exotérmico, favorecido por una disminución de la temperatura. Por lo tanto, la entalpía de micelización, ΔH_m , viene dada por:

$$\Delta H_m = RT^2 \left[\frac{d \ln cmc}{dT} \right] \quad (2.31)$$

Esta propiedad, puede ser positiva o negativa, dependiendo de las condiciones y del sistema. El proceso de micelización, sin embargo, siempre tiene una contribución entrópica positiva sustancial que supera cualquier término entálpico positivo. Por lo tanto, la formación de micelas es un proceso controlado por la entropía.

2.2.4. Efecto de la estructura del surfactante sobre la cmc.

La cmc de un surfactante depende de su grupo hidrofílico (tipo, tamaño, contra-ión) y a la vez, de su grupo lipofílico (longitud, ramificación). En el medio acuoso, la cmc decrece cuando el número de átomos de carbono de la cadena lipofílica en el surfactante aumenta. La

tendencia general para grupos lipofílicos lineales puede representarse mediante la siguiente expresión de la forma:

$$\log_{10}(cmc) = A - Bn_c \quad (2.32)$$

Donde A y B son constantes específicas a la serie homóloga bajo condiciones constantes de temperatura, presión y otros parámetros. A su vez, N representa el número de grupos $-CH_2-$ de la cadena lipofílica lineal. Experimentalmente, se ha encontrado que el término A depende del grupo hidrofílico del surfactante y el término B es un factor de proporcionalidad cuyo valor es del orden de 0.5 para los surfactantes no iónicos y de 0.3 para los iónicos.

La ramificación del grupo lipofílico es un factor que también afecta la cmc de los surfactantes. Se ha encontrado que la cmc aumenta notablemente con la ramificación de la cadena hidrocarbonada, lo que va a la par con el aumento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos ramificados.

A su vez, la naturaleza química del grupo hidrofílico tiene un mayor efecto sobre la cmc de un surfactante. Por ejemplo, para surfactantes aniónicos que tienen la misma cadena hidrocarbonada pero diferentes grupos hidrofílicos, la cmc disminuye de la siguiente forma: $COO^- > SO_3^- > SO_4^-$.

Adicionalmente, se ha encontrado el efecto de contraiones para una cierta cadena lipofílica dada y un grupo hidrofílico aniónico. Por lo general, la cmc disminuye en el siguiente orden: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > N(CH_3)_4^+ > N(CH_2CH_3)_4^+ > Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$. En el caso de surfactantes catiónicos como los haluros de dodeciltrimetilamonio, la cmc disminuye de la siguiente manera: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Por último, los electrolitos también afectan la formación micelar. La presencia de electrolitos en solución causan una disminución de la cmc de muchos surfactantes. Si los radios de hidratación del ión son pequeños, mayor es el efecto sobre la cmc. El orden aproximado de efectividad de aniones en la disminución de la cmc es el siguiente: $\frac{1}{2}SO_4^{2-} > F^- > BrO_3^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > CNS^-$. Para cationes, el orden es: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > \frac{1}{2}Ca^{2+}$.

2.2.5. Películas delgadas de surfactantes sobre superficies de líquidos.

Cuando un soluto es parcialmente soluble en el seno de un líquido tiende a segregarse en la superficie formando una película delgada, la cual puede ser de una molécula de grosor. Consideremos una interfaz aire/agua y una molécula de ácido graso como el surfactante. Por lo general, se puede dispersar el ácido graso sobre la superficie del agua disolviéndola primero en un disolvente orgánico volátil y después dispersando la disolución orgánica sobre la superficie de agua. Después de la evaporación del disolvente orgánico, las moléculas del ácido graso quedarán distribuidas de manera estadística sobre la superficie de agua. Este proceso es conocido como esparcido³⁴.

La densidad de la superficie de las moléculas del ácido graso (número de moléculas por unidad de área) puede controlarse por medio de una barrera movable que cambia el área de la superficie del agua. Es posible comprimir las moléculas hasta que estén empacadas de manera densa formando una monocapa compacta de una molécula de grosor. La presión superficial Π es generalmente medida usando un plato de Wilhelmy. Generalmente, el plato de Wilhelmy es una pieza de papel absorbente colgado entre la sub-fase agua. La fuerza actuante sobre esta sub-fase es proporcional a la tensión superficial³⁵.

Al aplicar una fuerza f sobre la barrera movable de longitud L se puede establecer de manera externa una presión superficial Π sobre la capa de ácido graso. En analogía a la definición tridimensional común de la presión, $P = \text{fuerza}/\text{area}$, la presión superficial es $\Pi = \text{fuerza}/\text{longitud}$. En el equilibrio de las fuerzas que actúan sobre la barrera deben balancearse por lo que:

$$\gamma L = \gamma_s L + \Pi L \quad (2.33)$$

donde la fuerza γL empuja la barrera hacia la superficie limpia, $\gamma_s L$ empuja la barrera hacia la película del surfactante y ΠL es la fuerza aplicada de manera externa. Arreglando la ecuación 2.33, tenemos:

$$\Pi = \gamma - \gamma_s \quad (2.34)$$

Esto es, la presión superficial es igual a la diferencia entre las tensiones superficiales sobre los dos lados de la barrera. Aquí, γ es la tensión superficial del agua pura y γ_s , la tensión del agua cubierta con una monocapa de surfactantes.

2.3. Dinámica Molecular.

2.3.1. Definición.

Es una técnica que consiste en integrar las ecuaciones de newton del movimiento de partículas³⁶. Para ello, se relacionan los potenciales interatómicos con la fuerza de los átomos usando la siguiente ecuación:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} = m \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.35)$$

En la ecuación 2.35, $\mathbf{F}$ es la fuerza sobre la partícula i y U la energía potencial. El término $\mathbf{r}$, es la posición de la partícula i y t el tiempo del sistema.

Usando un modelo de energía potencial generalmente parametrizado por cálculos ab-initio y denominado campo de fuerza (Force Field), las ecuaciones de newton son usadas para calcular las posiciones y velocidades de todos los átomos en el sistema en un tiempo particular. A su vez, usando mecánica estadística, la información microscópica obtenida vía dinámica molecular puede ser usada para estimar las propiedades macroscópicas como la energía interna, la presión, la temperatura y la entalpía. Los promedios de las propiedades termodinámicas son obtenidos por dinámica molecular haciendo una integración numérica de las trayectorias obtenidas con la siguiente expresión:

$$A_{prom} = \frac{1}{M} \sum_i^M A_M(p^N, r^N) \quad (2.36)$$

Donde A_{prom} , corresponde a la propiedad promedio y M es el número de pasos de la dinámica molecular. El término p , es el momento de la partícula y r la posición de la partícula.

Generalmente, una simulación por dinámica molecular constituye miles de pasos del tiempo,

donde cada paso del tiempo corresponde a la fracción de un picosegundo ($1/10^{12}s$).

A su vez, en dinámica molecular es necesario utilizar técnicas numéricas para resolver las ecuaciones de movimientos de las partículas en la simulación, promediando en cada paso del tiempo, la nueva posición, fuerza y velocidad de cada partícula en el sistema. Uno de los algoritmos usados para resolver las ecuaciones de movimiento es el denominado algoritmo de verlet del salto de rana^{36,37}. Este algoritmo evalúa las velocidades, $\mathbf{v}_i$ a la mitad de los pasos del tiempo:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \mathbf{a}_i\Delta t \quad (2.37)$$

Aquí, $\mathbf{a}$, es la aceleración de la partícula i . Las posiciones son calculadas usando las nuevas velocidades a partir de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{x}_i(t + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \Delta t\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \quad (2.38)$$

La velocidad en el tiempo t , puede ser obtenida del promedio de las velocidades a la mitad del paso del tiempo t :

$$\mathbf{v}_i(t) = 1/2(\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) + \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2)) \quad (2.39)$$

En cada paso del tiempo, la temperatura, la energía cinética y potencial son calculadas. Del estudio de las trayectorias, las propiedades de transporte pueden ser estimadas.

2.3.2. Modelos de energía potencial (Force Field).

El punto central de la dinámica molecular es el modelo de energía potencial (Force Field) que describe a las moléculas en estudio. Un Force Field, es un conjunto de ecuaciones (frecuentemente parametrizadas usando cálculos a nivel cuántico) que describe las características de un sistema molecular³⁸. Frecuentemente, los modelos de energía potencial son limitados a los sistemas en los cuales son aplicables debido a que los parámetros son definidos para ciertos sistemas moleculares. Con una función de energía potencial las coordenadas nu-

cleares, geometrías y energías relativas pueden ser calculadas por métodos de optimización. Las moléculas estables corresponden a mínimos sobre la superficie de energía potencial, los cuales puede ser localizados por minimización de la energía total como una función de las coordenadas nucleares³⁹.

A su vez, el modelo de energía potencial de una molécula puede ser escrito como la suma de términos enlazantes y no enlazantes:

$$E_{total} = E_{enlace} + E_{angular} + E_{dihedral} + E_{no-enlazante} \quad (2.40)$$

En la ecuación 2.40, E_{total} es la energía total del sistema. Los términos E_{enlace} , $E_{angular}$ y $E_{dihedral}$ corresponden a las energías de enlace, ángulos entre enlaces y ángulos torsionales. Adicionalmente, $E_{no-enlazante}$, corresponde a la energía no enlazante del sistema. En la figura 2.4, se muestra la contribución de los términos enlazantes y no enlazantes.

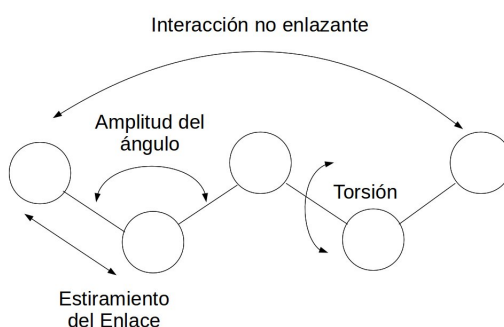


Figura 2.4. Términos fundamentales asociados a la energía potencial de una molécula.

Las interacciones no enlazantes son definidas por la ecuación 2.41:

$$E_{no-enlazante} = E_{dispersiva} + E_{coulomb} \quad (2.41)$$

Donde los términos, $E_{coulomb}$ y $E_{dispersiva}$, son las energías electrostáticas y dispersivas, respectivamente. Cada uno de los términos mencionados tiene su forma específica y un modelo matemático asociado para estimar dicha contribución. Frecuentemente, la parte dispersiva

es calculada usando el modelo de Lennard-Jones y en las interacciones electrostáticas, el modelo más simple es el correspondiente a la interacción entre dos átomos con sus cargas definidas.

2.3.3. El modelo OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations).

Este modelo fue desarrollado por Jorgensen y colaboradores, usando inicialmente una aproximación de grano fino para describir las moléculas estudiadas^{40,41}. Los primeros líquidos usados fueron los hidrocarburos lineales y luego ampliado a la familia de alcoholes. La forma funcional del modelo de energía potencial OPLS, tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_{enlaces} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angulos} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{torsionales} \left[\frac{k_1}{2} (1 + \cos(\phi)) + \frac{k_2}{2} (1 - \cos(2\phi)) + \frac{k_3}{2} (1 + \cos(3\phi)) + \frac{k_4}{2} (1 - \cos(4\phi)) \right] \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right) f_{ij}
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

Donde k_b , r y r_0 , corresponden a la constante del enlace, la longitud de enlace variable y la longitud de enlace en equilibrio. Tenemos que k_θ , θ y θ_0 , son la constante angular, el ángulo variable entre tres átomos y el ángulo en equilibrio, respectivamente. Los parámetros k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y ϕ , corresponden a las constantes asociadas al ángulo torsional y la magnitud del ángulo torsional. Para los términos no enlazantes, tenemos que σ_{ij} y ϵ_{ij} son los términos de distancia y de energía de interacción no enlazante. Aquí, q_i , q_j y r_{ij} son las cargas de los átomos y la distancia entre ellos, respectivamente. La regla de combinación que se utiliza en OPLS es la siguiente:

$$\epsilon_{ij}^2 = \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \tag{2.43}$$

$$\sigma_{ij}^2 = \sigma_{ii} \sigma_{jj} \tag{2.44}$$

Estos términos corresponden a las interacciones entre los átomos no enlazados en posiciones 1-4. Todos los sitios de interacción son centrados sobre los átomos. Para el modelo OPLS, los ángulos y enlaces son definidos por potenciales armónicos los cuales fluctúan muy poco alrededor de los valores en equilibrio.

En muchas simulaciones, estos parámetros son fijos para disminuir el costo computacional. Adicionalmente, el potencial de Lennard-Jones es una combinación de fuerzas atractivas de van der Waals debido a las interacciones dipolo-dipolo y fuerzas empíricas repulsivas debido al factor de repulsión de Pauli. Este factor, f_{ij} , tiene una magnitud igual a 0.5 para interacciones no enlazantes entre átomos en posición 1-4.

2.3.4. El modelo de energía potencial GROMOS-53A6 (Groningen Molecular Simulation).

En GROMOS, un sistema molecular es tratado a un nivel atómico donde cada átomo tiene tres grados de libertad y una cantidad de movimiento asociado^{42,43}. Por ejemplo, los átomos de carbono alifáticos son tratados como unidades atómicas, es decir, el átomo de carbono y de hidrógeno que están enlazados entre sí, son tratados como un átomo simple. De esta manera, se reducen los grados de libertad en el proceso de simulación, generando una disminución del costo computacional en un factor de 9.

En el force field GROMOS, las interacciones enlazantes son la suma de los términos de enlace, ángulo entre enlaces, ángulos dihedrales impropios y ángulos dihedrales trigonométricos. Las interacciones no enlazantes son la suma de las interacciones de van der Waals (Lennard-Jones, LJ) y las electrostáticas (Coulomb con campo de reacción) entre todos los pares de átomos.

De forma desglosada, la energía potencial para el modelo GROMOS-53A6 viene dada por la ecuación 2.45:

$$\begin{aligned}
E_{total} = & \sum_{enlaces} \frac{k_b}{4} (r^2 - r_0^2)^2 + \sum_{angulos} \frac{1}{2} k_\theta (\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \\
& + \sum_{i=1}^n k_\phi [1 + \cos(\delta_n) \cos(m_n \phi_n)] + \sum_{i=1}^n \frac{k_\xi}{2} [\xi_n - \xi_0] \\
& + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\left[\frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right)
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Donde k_b , r y r_0 , corresponden a la constante armónica del enlace, la longitud de enlace variable y la longitud de enlace en equilibrio entre dos átomos. A su vez, tenemos que k_θ , θ y θ_0 hacen referencia a la constante asociada al ángulo formado entre dos enlaces, el valor variable y de equilibrio de los ángulos formado entre dos enlaces. Además, los términos δ , m y ϕ , corresponde a la fase, multiplicidad y magnitud del ángulo torsional formado entre cuatro átomos. Los parámetros k_ξ y ξ_0 , son la constante de energía asociada al ángulo dihedral impropio y la magnitud del ángulo dihedral impropio en equilibrio, respectivamente. Para los términos no enlazantes, tenemos que q_i , q_j y r_{ij} son las cargas de los átomos y la distancia entre ellos, respectivamente. Finalmente, r_{ij} , A y B son los términos de distancia y los parámetros de interacción no enlazante.

La regla de combinación que se utilizan en GROMOS-53A6 es la misma que se utiliza en el modelo OPLS. A su vez, estos modelos de energía potencial fueron parametrizados usando densidades y entalpías de vaporización experimentales de líquidos y como una herramienta para describir sistemas biomoleculares.

2.3.5. Los modelos de energía potencial SPC, SPC-E y TIP4P.

Los modelos SPC (Single Point Charge) y SPC-E (Single Point Charge-Extended), son utilizados para describir las moléculas de agua^{44,45}. En estos potenciales las cargas positivas son colocadas en los átomos de hidrógeno, la carga puntual negativa es colocada sobre el átomo de oxígeno y el potencial de interacción de Lennard-Jones es usado para describir sólo las interacciones de los átomos de oxígeno. La energía potencial, E_{agua} , es representada por la

siguiente ecuación:

$$E_{agua} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j k_c}{r_{ij}} \right) \quad (2.46)$$

Donde k_c , es la constante electrostática. Los términos q_i y q_j , son las cargas de los átomos y r_{ij} es la distancia entre las cargas. Los términos σ_{ij} y ϵ_{ij} , son los parámetros de Lennard-Jones. En estos modelos la distancia del enlace O-H es igual a 1,0 Å y el valor del ángulo H-O-H es 109,47°. En el modelo de energía potencial SPC-E, los valores de enlace O-H y ángulo H-O-H son restringidos. A su vez, este modelo introduce una corrección de polarización a la función de energía potencial:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\mu - \mu^0)}{\alpha_i} \quad (2.47)$$

Aquí μ , es el momento dipolar de la molécula de agua polarizada efectivamente (2,35 D para el modelo SPC/E), μ^0 es el momento dipolar de una molécula de agua aislada (1,85 D, correspondiente al valor experimental), α_i es una constante de polarizabilidad isotrópica, con un valor de $1,608 \times 10^{-40}$ Fm². Esta corrección genera una energía adicional equivalente a 5,22 kJ/mol a la energía total. El modelo SPC/E, estima mejores valores de densidad y de constante de difusión que el modelo SPC.

En cambio, para el modelo TIP4P (transferable intermolecular potential with four interaction sites)^{46,47}, el agua es descrita usando solo interacciones no enlazantes. El modelo de energía potencial, E_{total} , es representado por la siguiente ecuación:

$$E_{total} = \sum_i^n \sum_j^m \frac{k_c q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{oo}^{12}} - \frac{B}{r_{oo}^6} \quad (2.48)$$

Donde, k_c , es la constante electrostática. Los términos q_i y q_j , son las cargas definidas de los átomos y r_{ij} es la distancia entre las cargas. Los términos A y B , son los parámetros de Lennard-Jones y para el modelo TIP4P hay una carga ubicada sobre un átomo fantasma M colocado cerca del oxígeno, a lo largo del bisector del ángulo HOH. En la tabla 2.1, se muestran los parámetros para el modelo TIP4P del agua.

Tabla 2.1. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones (A y B) usado para el modelo TIP4P.

Parámetros del modelo TIP4P para el agua	
$r(\text{OH}), \text{\AA}$	0.957
$\angle \text{HOH}, \text{Grados}$	104.520
$r(\text{OM}), \text{\AA}$	0.150
$A \times 10^{-3}, \text{kcal } \text{\AA}^{12}/\text{mol}$	600
$B, \text{kcal } \text{\AA}^6/\text{mol}$	610
$q(\text{M})$	-1.04
$q(\text{O})$	0.520

El modelo fue publicado por primera vez en 1983 y utilizado básicamente para modelar sistemas de biomoléculas.

2.3.6. Temperatura y Presión en dinámica molecular.

El valor instantáneo de la temperatura es relacionado a la energía cinética a través del momento de las partículas como se muestra en la ecuación 2.48:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{k_b T}{2} (3N - N_c) \quad (2.49)$$

Donde k_b es la constante de Boltzmann, p_i es el momento de la partícula i , m_i es la masa de la partícula i , N_c es el número de restricciones y $(N - N_c)$ corresponden al número total de los grados de libertad en la simulación. Por lo general, la temperatura promedio $\langle T \rangle$ es equivalente a la temperatura macroscópica³⁷.

A su vez, en dinámica molecular es importante simular algunos sistemas a presión constante. El tensor de presión $\mathbf{P}$ puede ser calculado usando el teorema virial de Clasius:

$$\mathbf{P} = \frac{2}{V}(\mathbf{E}_k - \Xi) \quad (2.50)$$

Donde V es el volumen de la celda de simulación, $\mathbf{E}_k$ es la energía cinética y el término Ξ corresponde al tensor virial definido por la ecuación 2.50:

$$\Xi = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}) \quad (2.51)$$

En esta ecuación, $\mathbf{F}_{ij}$ es la fuerza de interacción entre las partículas i y j . El término $\mathbf{r}_{ij}$ corresponde a la distancia de separación entre las partículas.

2.3.7. Termostato y Barostato de Berendsen usados en dinámica molecular.

Para controlar la temperatura en una simulación usando dinámica molecular se puede utilizar el termostato de Berendsen⁴⁸. En este termostato, la temperatura del sistema es acoplada a un baño externo de temperatura fija T_o . La temperatura del sistema es escalada en cada paso de la simulación, de tal manera que la velocidad de cambio de la temperatura es proporcional a la diferencia de temperaturas T_o y $T(t)$:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_o - T(t)) \quad (2.52)$$

Donde τ es el parámetro de acoplamiento de la temperatura, el cual determina que tan estrecho es el acoplamiento entre el baño y el sistema. Este método da una disminución exponencial de la temperatura del sistema. El cambio de temperatura en cada paso sucesivo viene dado por:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}(T_o - T(t)) \quad (2.53)$$

Así, el factor de escalamiento de la temperatura λ^2 viene definido por la siguiente ecuación:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left[\frac{T_o}{T(t - \frac{\delta t}{2})} \right] \quad (2.54)$$

El término $T(t - \frac{\delta t}{2})$ aparece en la ecuación 2.54 debido al uso del algoritmo denominado leap-frog en la integración del tiempo. En la práctica, τ es usado como un parámetro empírico para ajustar la fuerza del acoplamiento. Valores de $\tau \approx 0,1ps$, son generalmente usados en simulaciones de sistemas en fases condensadas.

Para controlar la presión con el método de Berendsen, el sistema es débilmente acoplado a un baño externo usando el principio de perturbación local mínima. Similar al acoplamiento de temperatura, un término extra es adicionado a la ecuación de movimiento que ocasiona un cambio en la presión del sistema:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_o - P}{\tau_p} \quad (2.55)$$

Aquí, τ_p es la constante del tiempo para el acoplamiento. Un término extra es adicionado a la ecuación de movimiento:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v} + \alpha \mathbf{x} \quad (2.56)$$

Mientras el cambio de volumen viene dado por:

$$\dot{V} = 3\alpha V \quad (2.57)$$

El cambio de presión es relacionado a la compresibilidad isotérmica β por la ecuación 2.58:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta} \quad (2.58)$$

Usando la ecuacion 2.55, se puede evaluar el valor de α como:

$$\alpha = -\frac{\beta(P_o - P)}{3\tau_p} \quad (2.59)$$

Así, la ecuación de movimiento modificada es:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v} - \frac{\beta(P_o - P)}{3\tau_P} \mathbf{x} \quad (2.60)$$

y esto representa un escalamiento proporcional de las coordenadas. Por lo general, el coeficiente de compresibilidad no puede ser conocido con exactitud, lo cual ocurre en la expresión usada para el escalamiento.

2.4. Los fundamentos mecánico estadísticos de la tensión interfacial.

Para analizar la tensión interfacial es más apropiado hacerlo en términos de la energía libre de Helmholtz que trabajar con la energía libre de Gibbs. En situaciones reales, los cambios de volumen y de superficie son frecuentemente hechos con sistemas que están en equilibrio con su entorno, caracterizados mucho más por los potenciales químicos que dejando fijo la cantidad de moles de sustancia. En otras palabras, los cambios de las áreas interfaciales en sistemas abiertos son considerados. En la termodinámica estadística, la transición de un sistema cerrado a uno abierto implica la conversión de un conjunto canónico a uno gran canónico. Usando esta conversión entre conjuntos estadísticos, se define a continuación la tensión interfacial.

2.4.1. La tensión superficial a partir del potencial gran canónico.

En la mecánica estadística, la función de partición gran canónica, $\Xi(\mu_i, A, V, T)$, depende del potencial químico de la sustancia i , el área de la interfaz, el volumen y la temperatura³³. Sabiendo que la energía libre de Helmholtz, F , es una de las energías más utilizadas para relacionar la tensión superficial en un sistema con una interfaz, la ecuación termodinámica usando el potencial gran canónico puede ser escrita como:

$$-pV + \gamma A = -k_B T \ln \Xi(\mu_i, A, V, T) \quad (2.61)$$

Donde p es la presión del sistema, V el volumen del bulk, μ_i es el potencial químico, A es el área de la interfaz, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Termodinámicamente, una nueva función de estado es definida:

$$\Omega \equiv F - \sum_i \mu_i n_i \quad (2.62)$$

Aquí Ω es conocido como el potencial gran canónico. Estrictamente hablando, Ω , no es un potencial porque tiene las dimensiones de una energía. Sin embargo, se mantendrá esta convención muy utilizada.

Utilizando la ecuación 2.61 y el potencial gran canónico, tenemos:

$$\Omega = -pV + \gamma A = -k_B T \ln \Xi(\mu_i, A, V, T) \quad (2.63)$$

Por lo tanto, Ω es la función característica en el conjunto gran canónico. Derivando la ecuación anterior, tenemos:

$$d\Omega = -sdT - pdV + \gamma dA - \sum_i \mu_i n_i \quad (2.64)$$

Por tal motivo, la tensión superficial puede ser definida en términos de la derivada de Ω como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{(\mu_i, V, T)} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial A} \right)_{(\mu_i, V, T)} \quad (2.65)$$

Esta es una ecuación central en la evaluación teórica de las tensiones interfaciales. Cuando la función de partición gran canónica puede ser obtenida por cualquier modelo teórico, la tensión interfacial puede ser diferenciada con respecto al área. Como el volumen se mantiene constante, sólo el trabajo interfacial es considerado.

2.4.2. Estimación de la tensión interfacial usando relaciones mecánicas.

Considerese dos líquidos inmiscibles α y β confinados en una celda rectangular y ambos líquidos están separados por un plano divisorio de Gibbs perpendicular al eje z . Desde el punto de vista molecular, la presencia de este tipo de plano, trae como consecuencia que la densidad molecular de los líquidos presentes dependa exclusivamente del eje z . Por lo tanto, usando el modelo molecular se determinan los perfiles de presión a lo largo del eje perpendicular a la superficie o interfaz usando las coordenadas y fuerzas que actúan sobre las partículas.

Para determinar la energía libre interfacial, se requiere de la definición mecánica de la tensión superficial en términos del esfuerzo transmitido por la presión normal a la superficie de Gibbs. Para una superficie normal a lo largo del eje z de una celda rectangular, la tensión interfacial γ es proporcional a la integral de la diferencia entre los componentes normal y tangencial de los tensores de presión:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{+L_z/2} [P_{N(z)} - P_{T(z)}] dz \quad (2.66)$$

Donde $P_{N(z)}$ y $P_{T(z)}$ son los tensores de presión normal y tangencial, respectivamente. A su vez, L es la longitud de la celda rectangular y el término $1/2$ corresponde a un factor de corrección cuando las celdas de simulación contiene dos superficies. Esta definición fue propuesta por Kirkwood y Buff⁴⁹.

Los componentes del tensor presión son obtenidos como una función de la posición a lo largo del eje z usando la definición de Irving y Kirkwood⁵⁰:

$$P_{T(z)} = \rho(z) k_B T - \frac{1}{A} \left[\sum_i \sum_{j>i} \frac{(x_{ij}^2 + y_{ij}^2)}{2r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \times \theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_{ij}}{z_j - z}\right) \right] \quad (2.67)$$

$$P_{T(z)} = \rho(z) k_B T - \frac{1}{A} \left[\sum_i \sum_{j>i} \frac{z_{ij}^2}{2r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \times \theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_{ij}}{z_j - z}\right) \right] \quad (2.68)$$

Donde $\rho(z)$ es el perfil de densidad atómico a lo largo del eje z , k_B la constante de Boltzmann,

T es la temperatura, $A = L^2$ es el área de una superficie. Los términos x_{ij} , y_{ij} y z_{ij} son los componentes x , y y z de la distancia r_{ij} entre los átomos i y j , respectivamente. A su vez, [...] representa el conjunto canónico promedio, $U(r_{ij})$ es la energía potencial y $\theta(z)$ es una función de peso. Practicamente, los componentes del tensor presión son calculados dividiendo la celda de simulación en N capas paralelas al plano xy y la contribución de cada interacción entre los átomos i y j es distribuida entre las capas involucradas.

La simetría del plano de Gibbs implica que los componentes tangenciales $P_{T(z)}$ y normales $P_{N(z)}$ del tensor presión sean definidos por:

$$P_{N(z)} = \langle P_{zz} \rangle \quad (2.69)$$

$$P_{T(z)} = \langle P_{xx} \rangle = \langle P_{yy} \rangle \quad (2.70)$$

Por lo tanto, usando la definición de Kirkwood y Buff, la tensión interfacial puede ser determinada en una simulación por dinámica molecular usando la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (2.71)$$

En la ecuación 2.71, L_z representa la longitud de la celda a lo largo del eje z . Los términos $\langle P_{xx} \rangle$, $\langle P_{yy} \rangle$ y $\langle P_{zz} \rangle$ son los promedios de los componentes del tensor presión obtenidos en la simulación por dinámica molecular.

2.4.3. Estimación de la tensión interfacial por el método de diferencia entre energías libre.

En un conjunto mecánico-estadístico donde la cantidad de partículas, la presión y la temperatura son constantes (conjunto NPT), la propiedad termodinámica más apropiada para determinar la tensión interfacial γ es la energía libre de Gibbs. Si se tiene un sistema formado por dos líquidos inmiscibles α y β dividido por un plano de Gibbs, la tensión interfacial puede ser calculada por:

$$\gamma = \frac{G^{\alpha\beta} - (G^{\alpha} + G^{\beta})}{A} \quad (2.72)$$

Donde $G^{\alpha\beta}$, es la energía libre del sistema formado por los dos líquidos inmiscibles α y β .

Los términos G^{α} y G^{β} , son las energías libres de los líquidos α y β , respectivamente.

Usar la ecuación 2.72, es termodinámicamente robusta, de hecho para estimar la energía libre superficial usando simulaciones moleculares esta limitada a fases de multicomponentes y ciertas capacidades computacionales⁵¹. Una propiedad que se puede estimar para mezclas de multicomponentes, es la entalpía:

$$H = G + TS \quad (2.73)$$

De simulaciones computacionales, la entalpía puede ser evaluada como una cantidad molar, siendo una propiedad independiente del número de partículas⁵². Para obtener la diferencia de energía libre correcta, el mismo número de moléculas deben ser incluidas en la celda en cada simulación. Así, la energía libre del sistema puede ser escrita usando la función entalpía como se muestra a continuación:

$$\gamma = \frac{H^{\alpha\beta}n^{\alpha\beta} - (H^{\alpha}n^{\alpha} + H^{\beta}n^{\beta})}{A} - T \frac{S^{\alpha\beta}n^{\alpha\beta} - (S^{\alpha}n^{\alpha} + S^{\beta}n^{\beta})}{A} \quad (2.74)$$

Donde $H^{\alpha\beta}$, H^{α} y H^{β} son las entalpías del sistema bifásico y de los líquidos inmiscibles α y β . Los términos $S^{\alpha\beta}$, S^{α} y S^{β} corresponden a la entropía del sistema bifásico y de los líquidos α y β , respectivamente. A su vez, $n^{\alpha\beta}$, n^{α} y n^{β} son los moles en el sistema y en cada fase.

En este tipo de simulaciones, las celdas utilizadas presentan las siguientes condiciones:

$$V^{\alpha\beta} = V^{\alpha} + V^{\beta} \quad (2.75)$$

$$n^{\alpha\beta} = n^{\alpha} + n^{\beta} \quad (2.76)$$

Cumpliendo con los requerimientos de un plano divisorio de Gibbs. Adicionalmente, el área interfacial corresponde a dos veces el área transversal de la celda de simulación y ambos planos coexisten en la celda no homogénea.

Por lo general, para un sistema descrito con un conjunto mecánico-estadístico tipo NPT que alcanza el equilibrio, las fluctuaciones en el volumen son mínimas generando que este se conserve. Simplificando la ecuación 2.74, la tensión interfacial es calculada utilizando los términos energéticos y una corrección entrópica:

$$\gamma = \frac{H^{\alpha\beta}n^{\alpha\beta} - (H^{\alpha}n^{\alpha} + H^{\beta}n^{\beta})}{A} - \delta_s \quad (2.77)$$

Aquí δ_s , representa la corrección entrópica del sistema. Con la ecuación 2.77, se puede hacer una estimación de la tensión interfacial de líquidos puros en equilibrio con su vapor o de sistemas con dos líquidos inmiscibles.

Capítulo 3

Propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo

3.1. Introducción.

El estudio de las regiones interfaciales líquido/líquido a nivel molecular es fundamental para el entendimiento de muchos fenómenos en el área de la química, ingeniería y biofísica. La presencia de una interfaz influye directamente en todas las propiedades termodinámicas de un sistema. Por lo general, dos líquidos inmiscibles o parcialmente inmiscibles tienen aplicaciones en procesos de extracción con disolventes, cromatografía líquida HPLC, separación por membrana líquida, electroquímica y farmacología^{23,53}.

A diferencia de las propiedades de un líquido puro, el medio ambiente no homogéneo de una interfaz es caracterizado por diferentes propiedades termodinámicas no uniformes como la tensión interfacial, la densidad, la viscosidad y la respuesta dieléctrica^{7,8}. La asimetría de las fuerzas intermoleculares, la estructura molecular única y el comportamiento dinámico de la región interfacial la hacen significativamente diferente con respecto al comportamiento de un líquido puro o una fase gaseosa⁵⁴.

Usando dinámica molecular y dinámica monte carlo, se han estimado las propiedades interfaciales de sistemas inmiscibles agua/n-hexano, agua/isooctano, agua/n-octano, agua/n-nonano, agua/n-decano con diferentes modelos de energía potencial que describen desde el punto de vista atómico las estructuras e interacciones moleculares⁵⁴⁻⁶². A su vez, con los modelos de energías potencial CHARMM^{63,64}, GAFF⁶⁵ (Generalized Amber force field) y OPLS-AA^{40,41} (Optimized Potentials for Liquid Simulations), se han determinado las propiedades termodinámicas como la tensión superficial, la entalpía de vaporización, la densidad, la constante dieléctrica y la capacidad calorífica de líquidos orgánicos puros evaluando diferentes parámetros asociados a la simulación molecular⁶⁶⁻⁶⁸.

Por tal motivo, en este capítulo de la tesis, usando la técnica de dinámica molecular clásica y los modelos de energía potencial OPLS-AA^{40,41}, GROMOS-53A6^{42,43}, SPC y SPC-E^{44,45} se estimaron las propiedades estructurales e interfaciales (perfiles de densidad, espesores de película interfacial y las tensiones interfaciales) de los sistemas agua/hidrocarburo con la finalidad de evaluar la capacidad de estos modelos de energía potencial para estimar las propiedades estructurales e interfaciales de dichos sistemas.

3.2. Metodología computacional aplicada.

Una serie de simulaciones con dinámica molecular fueron realizadas sobre los sistemas hidrocarburo/agua usando cajas periódicas que contenían moléculas de ambas especies. En esta parte, las moléculas de hidrocarburos y agua fueron descritas por los modelos de energía potencial OPLS-AA, GROMOS-53A6, SPC y SPC-E, respectivamente.

3.2.1. Modelos de energía potencial utilizados.

Inicialmente, el modelo de energía potencial OPLS-AA^{41,42} propuesto por Jorgensen y colaboradores, fue utilizado para describir las moléculas de n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano y n-dodecano en los sistemas inmiscibles agua/hidrocarburo. En cambio, los modelos SPC (Single Point Charge) y SPC-E (Single Point Charge-Extended), fueron utilizados para la descripción de las moléculas de agua^{44,45}. En estos potenciales las cargas positivas son colocadas en los átomos de hidrógeno, la carga puntual negativa es colocada sobre el átomo de oxígeno y el potencial de interacción de Lennard-Jones es usado para describir sólo las interacciones de los átomos de oxígeno.

El modelo de energía potencial OPLS-AA es definido por la ecuación 2.42. Los términos estructurales y energéticos asociados a este modelo para una molécula de hidrocarburo son mostrados en la tabla 3.1. A su vez, los parámetros de los modelos SPC y SPC-E asociados a la molécula de agua también son mostrados en dicha tabla.

Tabla 3.1. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), ángulos dihedrales ($\angle_d$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones (σ y ϵ) usados para los modelos OPLS-AA, SPC y SPC-E.

Parámetros		Parámetros		Parámetros	
C_nH_{2n+2}	valor	C_nH_{2n+2}	valor	H_2O	valor
$r(C-C)$	0.153 nm	$q(C1)^a$	-0.1800e	$r(O-H)$	0.100 nm
$r(C-H)$	0.110 nm	$q(C2)^b$	-0.1200e	$\angle(H-O-H)$	109.47°
$\angle(C-C-C)$	113°	$q(H)$	0.0600e	$q(O)^c$	-0.8200e
$\angle(H-C-C)$	109°	$\sigma(C)$	0.350 nm	$q(H)$	0.4100e
$\angle(H-C-H)$	106°	$\epsilon(C)$	0.276 kJ/mol	$\sigma(O)$	0.317 nm
$\angle_d(C-C-C-C)$	180°	$\sigma(H)$	0.250 nm	$\epsilon(O)$	0.650 kJ/mol
$\angle_d(H-C-C-C)$	180°	$\epsilon(H)$	0.126 kJ/mol	$q(O)^d$	-0.8476e
$\angle_d(H-C-C-H)$	180°			$q(H)$	0.4238e
				$\sigma(O)$	0.315 nm
				$\epsilon(O)$	0.636 kJ/mol

^aCarga electrostática asignada a los carbonos terminales del hidrocarburo. ^bCarga electrostática asignada a los carbonos internos del hidrocarburo. ^cParámetros utilizados en el modelo SPC. ^dParámetros utilizados en el modelo SPC-E.

Adicionalmente, se simularon los sistemas inmiscibles agua/n-octano, agua/n-decano y n-agua/n-dodecano donde las moléculas de n-octano, n-decano y n-dodecano fueron descritas usando el modelo de energía potencial GROMOS-53A6^{42,43}.

El modelo de energía potencial GROMOS-53A6 es definido por la ecuación 2.45. Los términos estructurales y energéticos asociados a este modelo para una molécula de hidrocarburo son mostrados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Longitud de enlace (r), ángulos de enlace ($\angle$), ángulos dihedrales ($\angle_d$), cargas parciales (q) y parámetros de Lennard-Jones ($c6$ y $c12$) usados para el modelo GROMOS-53A6.

Parámetros		Parámetros		Parámetros	
C_nH_{2n+2}	valor	C_nH_{2n+2}	valor	H_2O	valor
$r(C-C)$	0.153 nm	$q(C1)^a$	-0.1800e	$r(O-H)$	0.100 nm
$r(C-H)$	0.110 nm	$q(C2)^b$	-0.1200e	$\angle(H-O-H)$	109.47°
$\angle(C-C-C)$	111°	$q(H)$	0.0600e	$q(O)^c$	-0.8200e
$\angle(H-C-C)$	109°	$c6(C)$	0.002341 kJ/mol nm ⁶	$q(H)$	0.4100e
$\angle(H-C-H)$	107°	$c12(C)$	4.94E-06 kJ/mol nm ¹²	$c6(O)$	0.00261734 kJ/mol nm ⁶
$\angle_d(C-C-C-C)$	180°	$c6(H)$	8.46E-05 kJ/mol nm ⁶	$c12(O)$	2.63e-06 kJ/mol nm ¹²
$\angle_d(H-C-C-C)$	180°	$c12(H)$	1.51E-08 kJ/mol nm ¹²	$q(O)^d$	-0.8476e
$\angle_d(H-C-C-H)$	180°			$q(H)$	0.4238e
				$c6(O)$	8.464E-05 kJ/mol nm ⁶
				$c12(O)$	1.51E-08 kJ/mol nm ¹²

^aCarga electrostática asignada a los carbonos terminales del hidrocarburo. ^bCarga electrostática asignada a los carbonos internos del hidrocarburo. ^cParámetros utilizados en el modelo SPC. ^dParámetros utilizados en el modelo SPC-E.

3.2.2. Sistemas agua/hidrocarburo simulados.

Para simular los sistemas agua/hidrocarburo, se construyeron celdas periódicas de longitud $L_x = L_y = L_z$ con aproximadamente 250 moléculas de los compuestos puros con la finalidad de estimar su densidad a una temperatura de 298.15 K y 1 atm de presión. A diferencia de las celdas periódicas de los compuestos orgánicos, en la construcción de la celda de agua se utilizaron 1000 moléculas en total. Seguidamente, para la construcción de los sistemas bifásicos se utilizaron las celdas periódicas relajadas que contenían 250 moléculas de hidrocarburo y 1000 moléculas de agua. Cada celda de líquido fue obtenida del promedio de las simulaciones realizadas para estimar la densidad y luego unidas en una celda rectangular de

longitudes $L_x = L_y = 3nm$ y $L_z = 6nm$. Cada sistema bifásico estaba formado por una capa orgánica y una capa acuosa. A estos sistemas, se le determinó la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial.

Todos los sistemas fueron contruidos utilizando el programa Gromacs-4.5.5⁶⁹⁻⁷² y utilizando las herramientas genbox y editconf contenidas en dicho programa. En la figura 3.1, se muestra un modelo de sistema bifásico contruido con dicho programa.

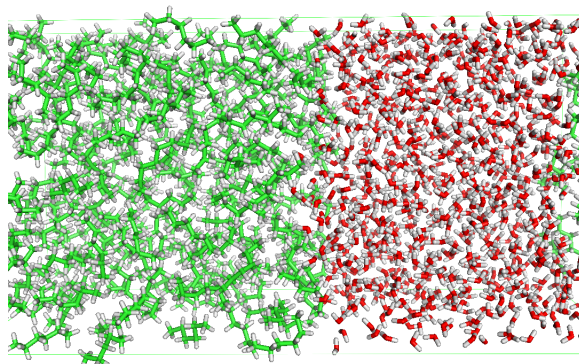


Figura 3.1. Configuración final de un sistema hidrocarburo/agua contruido usando la herramienta genbox del program Gromacs 4.5.5.

3.2.3. Condiciones de la simulaciones realizadas.

Las simulaciones computacionales de los sistemas puros y agua/hidrocarburo fueron realizadas usando la versión en paralelo del programa Gromacs 4.5.5⁶⁹⁻⁷². Cada sistema molecular fue tratado como una celda periódica en todas las coordenadas. La temperatura usada en las simulaciones fue de 300 K y la presión de 1 atm. El método de Berendsen⁴⁸ fue utilizado para controlar la temperatura y la presión en todas las simulaciones. La constante del tiempo para el termostato de Berendsen fue de 0.1 ps y para el barostato fue de 1.0 ps.

La dinámica molecular tipo NPT fue aplicada a todos los sistemas moleculares. Las velocidades iniciales de las partículas fueron generadas usando una distribución Maxwelliana a 300 K y las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo leapfrog con un paso del tiempo de 1 fs. Las interacciones de Lennard-Jones fueron calculadas usando un

radio de interacción de 1.40 nm y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el procedimiento de mallado de Ewald (PME)⁷³ con un radio de interacción de 1.30 nm.

Cada uno de los sistemas fueron relajados usando el método steepest descent seguido por el método de gradiente conjugado. Luego, la configuración final obtenida fue la utilizada para comenzar la dinámica molecular.

Para determinar la densidad de los sistemas puros, se realizó una dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión, seguida de una segunda simulación de 5 ns a las mismas condiciones. A su vez, los sistemas bifásicos fueron relajados usando una dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión. Luego, la configuración final obtenida de esta simulación se le realizó una segunda dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a las mismas condiciones para estimar la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial usando el criterio 90-90 y 10-90. Las trayectorias fueron almacenadas cada 1000 fs y usadas para determinar los promedios de las propiedades.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Estimación de las densidades de los líquidos puros y tensión interfacial de sistemas agua/hidrocarburo.

Para determinar las limitaciones de los modelos de energía potencial OPLS-AA, SPC-E y SPC utilizados en este parte del trabajo, se estimaron las densidades de los compuestos orgánicos usados y la tensión interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo. En la tabla 3.3, se muestran los valores obtenidos para las densidades de los compuestos orgánicos estimadas usando el modelo OPLS-AA.

Tabla 3.3. Densidades (ρ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y 1 atm de presión.

Disolventes	$\rho_{estimada}$ Kg/m ³	Desviación estándar	ρ_{exp} Kg/m ³
n-pentano	616.89	1.20	623
n-hexano	656.98	1.10	656
n-heptano	676.04	3.20	682
n-octano	699.21	3.75	699
n-nonano	717.33	2.30	715
n-decano	727.22	2.05	728
agua(SPC)	951.43	3.50	997
agua(SPC-E)	1000.63	0.18	

En este estudio, se determinó que el modelo de energía potencial OPLS-AA estima correctamente las densidades experimentales de los compuestos orgánicos y para el caso de las moléculas de agua, la mejor estimación de la densidad se obtuvo usando el modelo de energía potencial SPC-E.

Adicionalmente, las densidades y tensiones interfaciales de los sistemas hidrocarburo/agua simulados fueron calculadas usando los modelos de energía potencial SPC y SPC-E que se utilizan para describir la topología de las moléculas de agua. Los resultados son mostrados en la tabla 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4. Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC para modelar las moléculas de agua.

Sistema	Densidad	desviación	γ	desviación	γ_{exp}
agua/hidrocarburo	Kg/m ³	estándar	mN/m	estándar	mN/m
agua/n-hexano	771.63	0.40	38.45	0.98	51.10
agua/n-heptano	795.75	0.45	40.62	0.87	50.20
agua/n-octano	802.58	0.51	41.51	1.44	50.80
agua/n-nonano	809.76	0.55	42.03	1.54	50.90
agua/n-decano	814.01	0.28	45.06	1.54	51.20
agua/n-dodecano	818.21	0.29	45.57	1.69	52.80

Tabla 3.5. Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC-E para modelar las moléculas de agua.

sistema	densidad	desviación	γ	desviación	γ_{exp}
agua/hidrocarburo	Kg/m ³	estándar	mN/m	estándar	mN/m
agua/n-hexano	750.11	0.34	52.03	1.32	51.10
agua/n-heptano	791.64	0.71	53.74	1.64	50.20
agua/n-octano	820.84	0.40	54.05	1.28	50.80
agua/n-nonano	823.92	0.57	54.76	0.87	50.90
agua/n-decano	825.38	0.47	55.47	1.47	51.20
agua/n-dodecano	837.28	0.53	56.56	1.18	52.80

Los modelos SPC y SPC-E usados en este trabajo para describir las moléculas de agua, estiman adecuadamente la densidad de los sistemas agua/hidrocarburo estudiados, la cual oscila

entre un valor promedio entre las densidades del agua y del hidrocarburo. Sin embargo, cuando el modelo SPC es usado para describir el agua, las tensiones interfaciales de los sistemas hidrocarburo/agua se desvían considerablemente de los valores experimentales reportados. Con el modelo SPC-E, las tensiones interfaciales obtenidas son consistentes con los valores experimentales reportados. Por ejemplo, las tensiones interfaciales obtenidas para los sistemas inmiscibles agua/n-hexano y agua/n-heptano usando el modelo SPC-E fueron 52.03 y 53.74 mN/m, respectivamente. En cambio, cuando las moléculas de agua son descritas con el modelo de energía potencial SPC, los valores obtenidos para los sistemas agua/n-hexano y agua/n-heptano fueron 38.45 mN/m y 40.62 mN/m (ver tabla 3.4 y 3.5).

A su vez, los valores de las tensiones interfaciales obtenidos usando los modelos de energía potencial OPLS-AA y SPC-E para describir los sistemas hidrocarburo/agua aumentan en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Cabe destacar que Matsuoka y col.⁷⁴, usando el modelo CHARMM para modelar las moléculas de hidrocarburos, reportaron un valor de tensión interfacial de 50.73 mN/m para el sistema agua/n-hexano. A su vez, Riedler y colaboradores reportó un valor de 48.9 mN/m para un sistema agua/n-heptano usando el modelo de energía potencial COMPASS⁵⁴. El valor del sistema agua/n-hexano es consistente con el obtenido en este trabajo.

En particular, la combinación de los modelos de energía potencial OPLS-AA y SPC-E permite estimar adecuadamente las propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo. En cambio, con la combinación de los modelos OPLS-AA y SPC no se obtienen los mismos resultados.

De forma general, la desviación que se presenta con los valores de tensión interfacial con respecto a los reportados experimentalmente es debido a los términos asociados a las interacciones de van der Waals que se obtienen de la parametrización de los modelos de energía potencial utilizados. Estos términos influyen de manera considerable en la estimación de la tensión interfacial cuando se usa el modelo mecánico de los tensores de presión local para realizar dicha estimación. En este caso, para los modelos OPLS-AA y SPC-E, los parámetros de van der Waals fueron ajustados según Jorgensen y colaboradores^{40,41} para predecir la densidad de los líquidos puros y no para estimar la tensión interfacial. Si estos parámetros se

ajustarán con los valores adecuados para obtener una mejor energía potencial antes de desarrollar la simulación es posible obtener valores teóricos de tensión interfacial más semejantes a los valores experimentales obtenidos.

Aunque un cierto número de estudios reportan el cálculo de la tensión interfacial de interfaces agua/n-alcano no es fácil entender la diferencia entre la tensión interfacial calculada y la experimental. La dispersión de los valores de tensión interfacial obtenidos por simulación encuentran su origen en las diferentes metodologías usadas que difieren en la definición de la tensión interfacial y de sus correcciones de largo alcance, efectos del tamaño del hidrocarburo, modelo de energía potencial utilizado, tiempo de simulación y ensamblaje estadístico^{60,75-78}.

3.3.2. Perfiles de densidad y espesores de película interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo usando los modelos OPLS-AA, SPC y SPC-E.

El método más simple para determinar el espesor de la película interfacial es medir la distancia sobre la cual la densidad de uno de los componentes disminuye un porcentaje de la densidad del líquido puro. Para los sistemas agua/hidrocarburo, se determinaron los perfiles de densidad y los espesores de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90.

El criterio 10-90, se refiere al aumento del perfil de densidad desde un 10 % hasta un 90 % y el criterio 90-90, corresponde al espesor medido entre los límites 90 % y 90 % de los perfiles de densidad de ambas capas inmiscibles. Usando el criterio 10-90, dos espesores de película interfacial fueron determinados usando las capas de agua y de hidrocarburo.

Para la estimación de los espesores de película interfacial, se construyeron los perfiles de densidad usando 600 planos divisorios de la celda periódica a lo largo del eje z y la separación entre cada plano fue de 0,01 Å aproximadamente.

En la figura 3.2 y 3.3 se muestran los diferentes perfiles de densidad promedios obtenidos después de la segunda simulación NPT de 5 ns a 298.15 K y 1 atm de presión. En todos los sistemas hidrocarburo/agua, los perfiles de densidad son consistentes con los valores

de densidad experimental de cada una de las especies involucradas. Para la fase acuosa, los perfiles de densidad obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E presentan diferentes magnitudes.

Cuando se usa el modelo SPC para describir el agua los perfiles de densidad están por debajo de la densidad reportada experimentalmente. En cambio, los perfiles de densidad del agua obtenidos usando el modelo SPC-E son consistentes con la densidad experimental.

Cabe destacar que en los sistemas estudiados se encontraron considerables fluctuaciones en los perfiles de densidad de los hidrocarburos cerca de la región interfacial cuando el agua es descrita con el modelo SPC-E. Estas fluctuaciones son causadas por la dificultad que presentan las moléculas de hidrocarburos para ser reordenadas en la región interfacial. Generalmente, las interacciones entre alcano/alcano son debidas a fuerzas de London y las fluctuaciones en el perfil de densidad del alcano cerca de la región interfacial son debidas a la posición del mínimo de energía para el potencial de Lennard-Jones del carbono.

En el caso del n-hexano, el perfil de densidad obtenido es más uniforme en comparación con el resto de hidrocarburos. Con estos resultados obtenidos de la simulación, podemos concluir que el modelo de energía potencial OPLS-AA describe adecuadamente a las moléculas utilizadas en estas simulaciones.

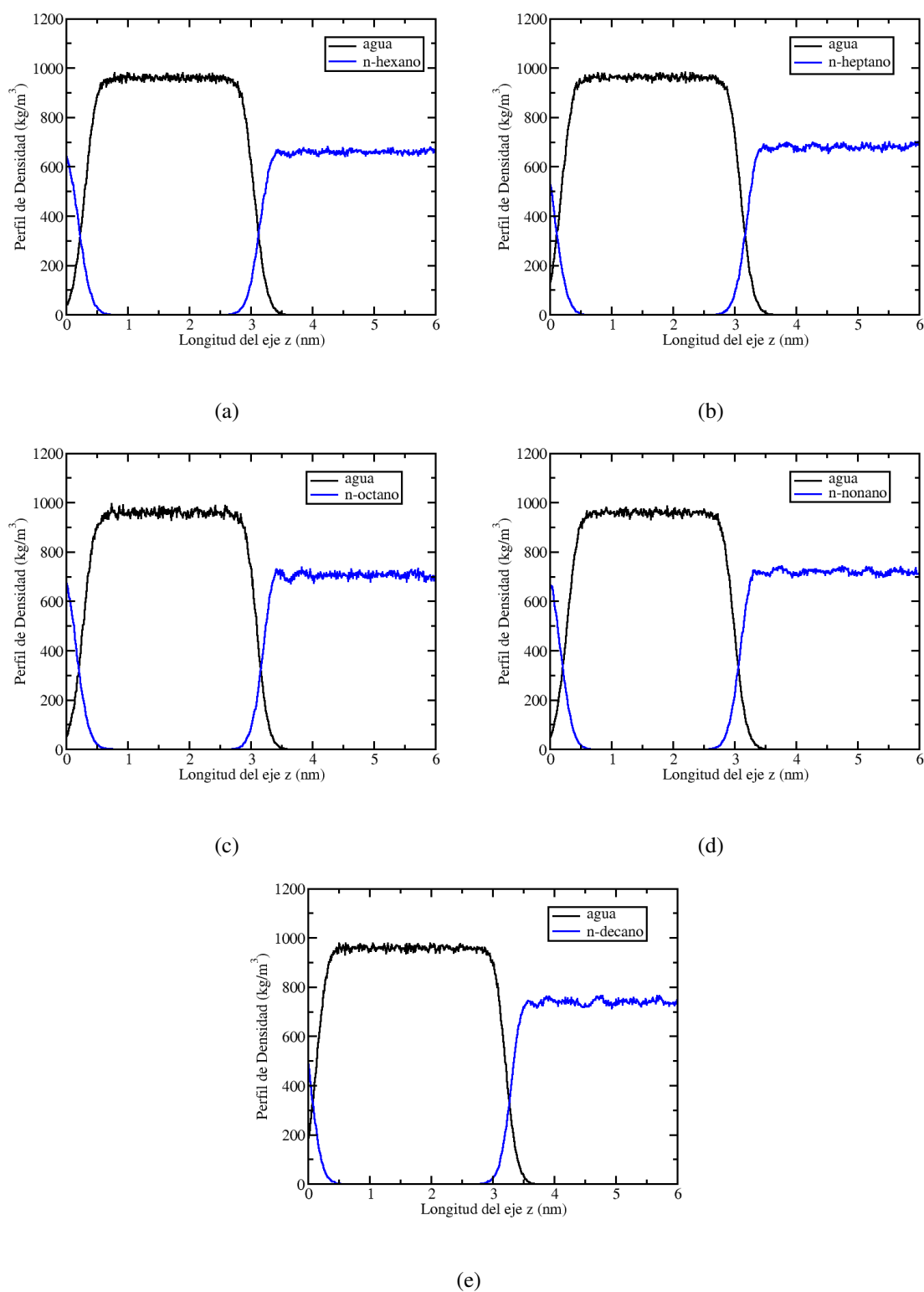


Figura 3.2. Perfiles de densidad obtenidos usando el modelo SPC para describir el agua en los sistemas agua/hidrocarburo

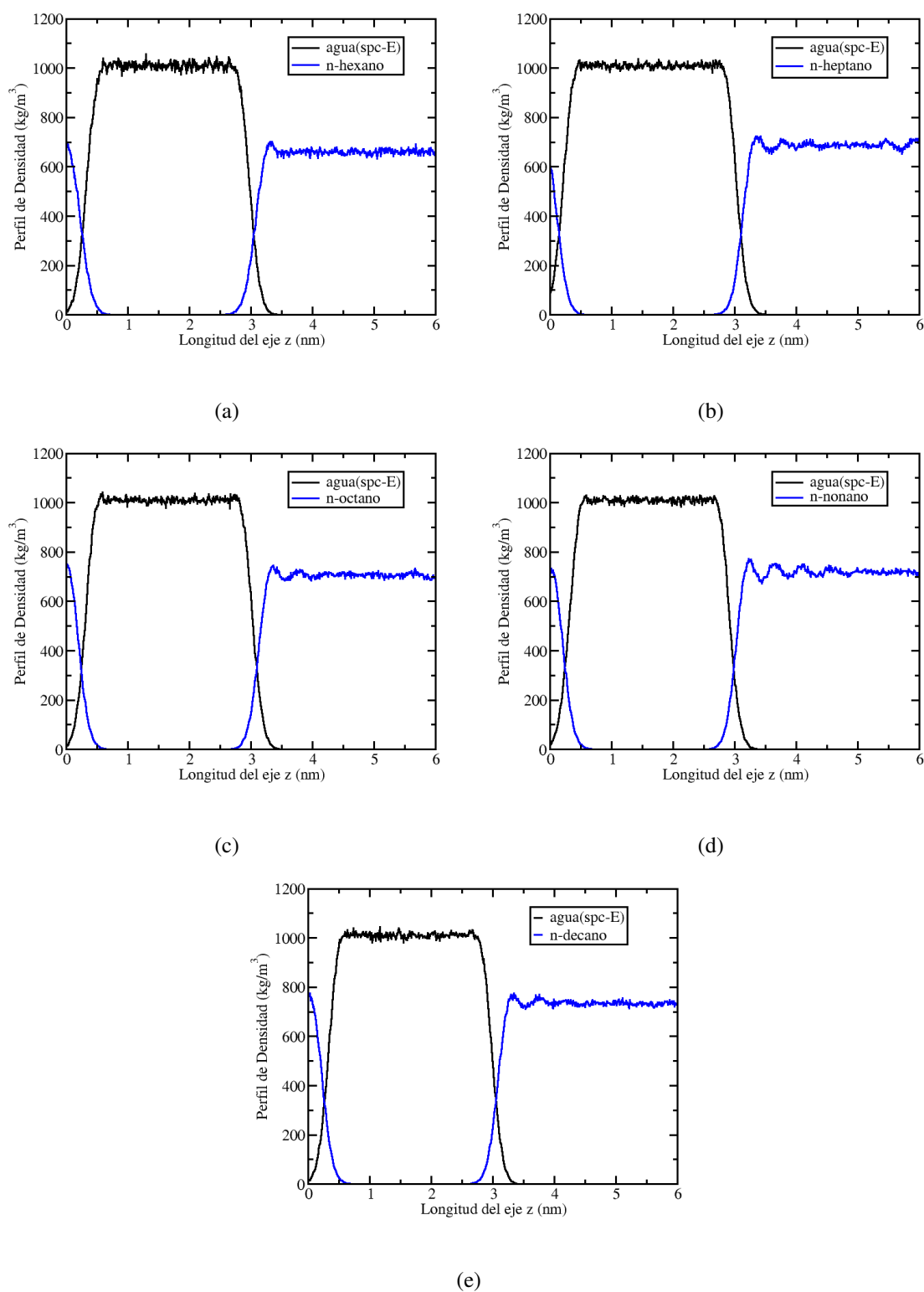


Figura 3.3. Perfiles de densidad obtenidos usando el modelo SPC-E para describir el agua en los sistemas agua/hidrocarburo

A su vez, los espesores de película interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo fueron obtenidos usando el criterio 10-90 y 90-90. Los valores son mostrados en las tablas 3.6 y 3.7.

Tabla 3.6. Espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC.

Sistema	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
		Agua	Hidrocarburo
agua/n-hexano	0.464	0.411 $\pm$ 0.006	0.384 $\pm$ 0.004
agua/n-heptano	0.445	0.408 $\pm$ 0.002	0.363 $\pm$ 0.004
agua/n-octano	0.456	0.411 $\pm$ 0.003	0.375 $\pm$ 0.002
agua/n-nonano	0.452	0.411 $\pm$ 0.005	0.364 $\pm$ 0.006
agua/n-decano	0.442	0.379 $\pm$ 0.006	0.366 $\pm$ 0.006

Tabla 3.7. Espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC-E.

Sistema	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
		Agua	Hidrocarburo
agua/n-hexano	0.459	0.412 $\pm$ 0.006	0.385 $\pm$ 0.004
agua/n-heptano	0.365	0.328 $\pm$ 0.005	0.304 $\pm$ 0.004
agua/n-octano	0.400	0.336 $\pm$ 0.004	0.335 $\pm$ 0.004
agua/n-nonano	0.410	0.345 $\pm$ 0.004	0.348 $\pm$ 0.005
agua/n-decano	0.415	0.352 $\pm$ 0.005	0.354 $\pm$ 0.006

Estos espesores de película interfacial son consistentes con los valores reportados en otros trabajos. En efecto, Mitrinovic y colaboradores⁷⁹ reportaron un espesor de película experimental de 0.350 nm para el sistema agua/n-hexano. Cabe destacar que Riedleder y colaboradores⁵⁴ reportaron un valor de espesor de película interfacial de 0.380 nm para el sistema agua/n-heptano usando el criterio 10-90. A su vez, Wick y colaboradores⁸⁰ ajustaron los

perfiles de densidad de los hidrocarburos y del agua a una función tangente hiperbólica para determinar los espesores de película interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo. Los valores obtenidos por Wick y colaboradores fueron 0.300 y 0.346 nm para los perfiles de densidad del n-hexano y agua, respectivamente.

Para este trabajo, se obtuvieron espesores de película interfacial de 0.412 y 0.385 nm usando el modelo SPC-E y los perfiles de densidad del agua y n-hexano (ver tabla 3.7). Aquí, la combinación de los modelos OPLS-AA y SPC-E permiten determinar con una tendencia creciente la magnitud de los espesores de la película interfacial a diferencia de la combinación de modelos OPLS-AA y SPC.

Adicionalmente, se estimaron los espesores de película interfacial usando el programa DL-POLY 4.0^{81,82}. Los sistemas agua/hidrocarburo estudiados fueron el agua/n-pentano, agua/n-hexano, n-agua/heptano, agua/n-octano y agua/n-nonano. Los sistemas fueron simulados usando dinámicas moleculares NVT y NPT, con los modelos de energía potencial OPLS-AA y TIP4P. Para que las simulaciones consumieran menos costo computacional, se restringieron los enlaces de los grupos moleculares. Igual que el procedimiento usando GROMACS⁶⁹⁻⁷², se desarrollo una dinámica molecular tipo NVT a 400 K seguido de una simulación tipo NPT a 298.15 K y 1 atm. La diferencia entre ambos, fue que las simulaciones con DL-POLY 4.0 fueron de 2 ns cada una y la relajación se hizo a 400 K. Adicionalmente, a la última simulación de tipo NPT, se le realizó una dinámica molecular tipo NVT de 2 ns a 298.15 K con una relajación previa de 500 ps. Es importante acotar, que si el sistema molecular contiene un gran número de partículas requiere de un mayor tiempo de simulaciones y trayectorias más largas para garantizar que el sistema se encuentre en equilibrio energético. En la tabla 3.8, se muestran los resultados de los espesores de película y tensión interfacial obtenidos.

Tabla 3.8. Tensiones interfaciales y espesores de película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo TIP4P.

Sistema	γ mN/m	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
			Agua	Hidrocarburo
agua/n-pentano	46.18 $\pm$ 2.37	0.385	0.315 $\pm$ 0.002	0.228 $\pm$ 0.002
agua/n-hexano	48.15 $\pm$ 2.85	0.412	0.321 $\pm$ 0.005	0.272 $\pm$ 0.004
agua/n-heptano	48.43 $\pm$ 3.26	0.420	0.330 $\pm$ 0.004	0.310 $\pm$ 0.004
agua/n-octano	48.89 $\pm$ 2.28	0.435	0.354 $\pm$ 0.004	0.335 $\pm$ 0.005
agua/n-nonano	50.82 $\pm$ 1.77	0.456	0.362 $\pm$ 0.005	0.357 $\pm$ 0.006

Al igual que los sistemas simulados con GROMACS^{69–72}, se puede observar en la tabla 3.8, como el espesor de la película interfacial aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena del hidrocarburo. Estos resultados de espesor de película interfacial son consistentes con los reportados por otros investigadores^{54,79,80}. También, el espesor de película usando el criterio 90-90 es de mayor magnitud en comparación con el criterio 10-90. De igual manera, para el criterio 10-90 usando el perfil de densidad del agua, se obtuvieron espesores de película interfacial de mayor magnitud.

También, en la tabla 3.8, se muestra la tendencia creciente de las tensiones interfaciales obtenidas por la dinámica molecular tipo NPT a 298.15 K. Sin embargo, estos resultados de tensión interfacial están por debajo de los valores reportados experimentalmente. Por ejemplo, para el sistema agua/n-pentano el valor experimental de tensión interfacial es de 50.3 mN/m, y el obtenido en este trabajo usando los modelos de energía potencial OPLS-AA y TIP4P fue de 46.18 mN/m. Adicionalmente, el valor experimental del sistema agua/n-hexano⁷⁴ es de 51 mN/m y el obtenido por la simulación con DL-POLY 4.0 fue de 48.15 mN/m. Para el caso del sistema agua/n-heptano⁸³, el valor experimental es de 51.9 mN/m y en este trabajo el valor está muy por debajo de esta magnitud (48.43 mN/m). Las estimaciones obtenidas con el programa DL-POLY 4.0 son aceptables y este programa permite estimar las tendencias de las propiedades interfaciales.

De igual manera, en el caso de los sistemas agua/n-octano, agua/n-decano y agua/n-dodecano simulados con los modelos de energía potencial GROMOS53A6 y SPC, las tensiones interfaciales obtenidas fueron 52.20, 55,10 y 57.30 mN/m, respectivamente. Estos resultados usando estos modelos de energía potencial son consistentes con los valores experimentales. En particular, se puede concluir que la selección adecuada de los modelos de energía potencial permiten estimar correctamente las propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo. En este caso, las tensiones interfaciales calculadas con DL-POLY 4.0 y usando la combinación de los modelos de energía potencial OPLS-AA y TIP4P, se obtuvieron resultados consistentes con los experimentales.

3.3.3. Energía de interacción de los sistemas agua/hidrocarburo.

En esta sección, se determinaron las energías de interacción (EI) de los sistemas agua/hidrocarburo con la finalidad de determinar la estabilidad de los sistemas estudiados. En este trabajo, las energías de interacción fueron calculadas en Gromacs-4.5.5 usando la ecuación 3.1:

$$EI = E_{\text{agua/hidrocarburo}} - E_{\text{capa de hidrocarburo}} - E_{\text{capa de agua}} \quad (3.1)$$

Donde $E_{\text{agua/hidrocarburo}}$ es la energía total promedio de todas las configuraciones del sistema agua/hidrocarburo a lo largo de la trayectoria de la simulación. Los términos $E_{\text{capa de hidrocarburo}}$ y $E_{\text{capa de agua}}$ corresponden a las energías calculadas para las capas de hidrocarburo y agua, respectivamente. En la tabla 3.9, se muestran los valores obtenidos de energías de interacción para los sistemas agua/hidrocarburo simulados.

Tabla 3.9. Energía de interacción (EI) obtenidas para los sistemas simulados. El agua fue descrita usando los modelos SPC y SPC-E. En cambio los hidrocarburos con el modelo OPLS-AA.

sistema agua/hidrocarburo	EI (OPLS-AA/SPC) en Kj/mol	EI (OPLS-AA/SPC-E) en Kj/mol
agua/n-hexano	-693.70	-594.40
agua/n-heptano	-714.60	-650.60
agua/n-octano	-769.81	-792.40
agua/n-nonano	-793.53	-830.10
agua/n-decano	-868.23	-892.60

A medida que la energía de interacción es más negativa, el sistema agua/hidrocarburo es más estable. Usando el modelo de energía potencial SPC-E para describir el agua, se encuentra que los sistemas simulados con este modelo tienen una mayor energía de interacción en comparación con el modelo SPC. En la figura 3.4, se muestra como cambia la energía de interacción en función del número de carbonos presentes en el hidrocarburo.

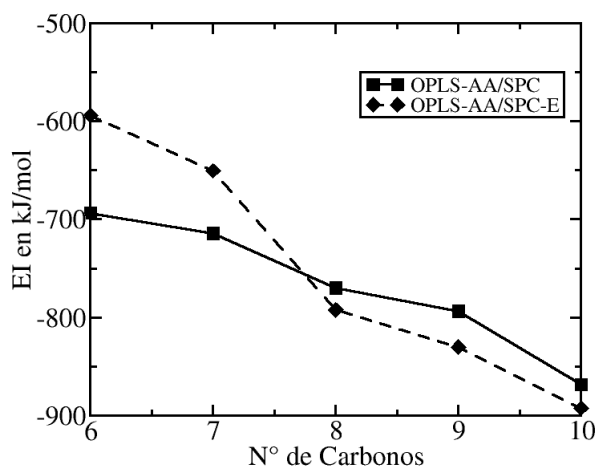


Figura 3.4. Energías de interacción obtenidas para los diferentes sistemas agua/hidrocarburo simulados.

Las tendencias obtenidas usando los modelos SPC y SPC-E en ambas curvas son las mismas. Con el aumento de la longitud del n-alcano utilizado, el sistema agua/hidrocarburo se hace más estable. Es decir, mientras más inmiscible sea el hidrocarburo en agua más estable es el sistema bifásico. Además de esto, cuando el número de carbonos es mayor a siete, no se presenta gran diferencia entre las energías de interacción calculadas usando los modelos de energía potencial SPC y SPC-E.

Capítulo 4

Propiedades interfaciales de los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo

4.1. Introducción.

Luego de haber estudiado los sistemas agua/hidrocarburo y estimado sus propiedades interfaciales con una metodología donde se evaluó el uso de ciertos modelos de energía potencial. En este capítulo de la tesis, se estudia el comportamiento de los sistemas bifásicos agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno con la presencia de alcoholes lineales de cadena corta ubicados en la región interfacial de dichos sistemas. En este caso el alcohol actúa como un co-surfactante.

Generalmente, la presencia de una molécula con actividad superficial ubicada en la región interfacial de un sistema agua/hidrocarburo reduce la tensión interfacial y modifica las propiedades estructurales de estos sistemas.

Actualmente, en la formulación de las microemulsiones se han utilizado una serie de alcoholes lineales de cadena corta para aumentar la miscibilidad de las fases aceite y agua que coexisten en equilibrio. Los tipos de alcoholes más utilizados han sido el etanol, n-propanol y n-butanol⁸⁴. A su vez, estos tipos de alcoholes trabajan en conjunto con ciertos surfactantes y se le conocen como co-surfactantes.

A nivel teórico, usando dinámica molecular, se ha estudiado el comportamiento del 1-butanol en las interfaces vapor-agua y vapor-solución salina mediante la estimación de la tensión interfacial y la distribución de las moléculas de 1-butanol en la región interfacial⁸⁵. También, con modelos de energía potencial polarizables, se han determinado las energías de transferencias de alcoholes lineales de cadena corta a través de la región interfacial agua/n-hexano usando dinámica molecular⁸⁶.

Por tales razones, en este capítulo 4, usando la técnica de dinámica molecular y los modelos de energía potencial OPLS-AA, SPC y SPC-E, se aplicó la metodología evaluada en el capítulo 3 para estimar las propiedades estructurales e interfaciales (perfiles de densidad, espesores de película interfacial, áreas por molécula y tensiones interfaciales) de sistemas líquido-líquido inmiscibles y sistemas contruidos con 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno con el fin de profundizar en la comprensión de la naturaleza del efecto de los alcoholes de cadena corta

al ser ubicados en la región interfacial agua/hidrocarburo.

El n-hexano, ciclohexano y tolueno fueron utilizados por su gran uso en la preparación de ciertas microemulsiones y para evaluar el efecto de la naturaleza química del hidrocarburo en la distribución de las moléculas de alcohol en la región interfacial.

4.2. Metodología computacional aplicada.

4.2.1. Sistemas simulados en este trabajo.

En general, se utilizó el siguiente procedimiento. En primer lugar, se construyeron las celdas periódicas de longitud $L_x=L_y=L_z$ con 250 moléculas de los compuestos puros con la finalidad de estimar su densidad a una temperatura de 298.15 K y 1 atm de presión. En la construcción de la celda de agua se utilizaron 1000 moléculas en total. Seguidamente, para la construcción de los sistemas bifásicos se utilizaron las celdas periódicas optimizadas que contenían 250 moléculas de hidrocarburo y 1000 moléculas de agua y luego fueron unidas en una celda periódica rectangular de longitudes $L_x=L_y=3\text{nm}$ y $L_z=6\text{nm}$. Cada sistema bifásico estaba formado por una capa orgánica y una capa acuosa. A estos sistemas, se les determinó la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial. Luego, los sistemas con tres componentes se construyeron usando monocapas que contenían 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol. Cada sistema estaba constituido por dos capas orgánicas que contenían 125 moléculas de n-hexano, una capa acuosa con 1000 moléculas de agua y dos monocapas con 25 moléculas de alcohol. Los sistemas con tres componentes consistían de una celda periódica de longitudes $L_x=L_y=3\text{nm}$ y $L_z=13\text{nm}$. Los sistemas simulados estaban constituidos de la siguiente forma: capa orgánica/alcohol/agua/alcohol/capa orgánica. Todos los sistemas fueron contruidos con el programa Gromacs 4.5.5⁶⁹⁻⁷². En la figura 1, se muestra un sistema de tres componentes previamente relajado.

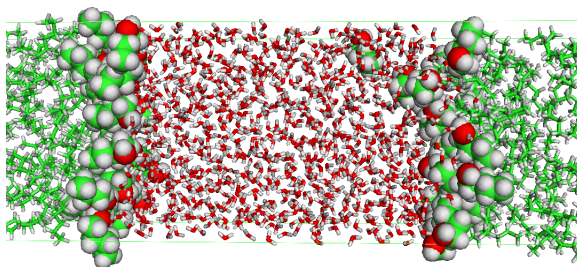


Figura 4.1. Sistema n-hexano/1-butanol/agua/1-butanol/n-hexano previamente relajado con el programa Gromacs-4.5.5.

La construcción de los sistemas puros, bifásicos y de tres componentes fueron realizadas usando los módulos genbox y editconf del programa Gromacs 4.5.5 y las coordenadas xyz de las moléculas obtenidas con el programa Avogadro⁸⁷.

4.2.2. Condiciones de la simulaciones.

Las simulaciones computacionales de los sistemas puros, sistemas bifásicos y sistemas con tres componentes fueron realizadas usando la versión en paralelo del programa Gromacs-4.5.5 instalada en pc de escritorios con procesadores Intel core i7 formando un cluster.

Cada sistema fue tratado como una celda periódica en todas las coordenadas. La temperatura usada en las simulaciones fue de 300 K y la presión de 1 atm. El método de Berendsen fue utilizado para controlar la temperatura y la presión en todas las simulaciones. La constante del tiempo para el termostato fue de 0.1 ps y para el barostato fue de 1.0 ps.

La dinámica molecular tipo NPT fue aplicada a todos los sistemas moleculares. Las velocidades iniciales de las partículas fueron generadas usando una distribución Maxwelliana a 300 K y las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo de verlet con un paso del tiempo de 1 fs. Las interacciones de Lennard-Jones fueron calculadas usando un radio de interacción de 1.40 nm y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el

procedimiento de mallado de Ewald con un radio de interacción de 1.30 nm y una precisión de 10^{-6} kJ/nm³.

Inicialmente, todos los sistemas fueron relajados usando el método de gradiente conjugado. Luego, la configuración obtenida fue la usada para comenzar la dinámica molecular. Para determinar las densidades de los sistemas puros, se realizó una dinámica molecular tipo NPT de 2 ns a 300 K y 1 atm de presión, seguida de una segunda simulación de 2 ns a las mismas condiciones. A su vez, los sistemas hidrocarburo/agua y agua/alcohol/hidrocarburo fueron relajados usando una dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión. Luego, con la configuración final obtenida de esta simulación se realizó una segunda dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a las mismas condiciones para estimar la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial usando el criterio 90-90. Las trayectorias de la segunda corrida fueron almacenadas cada 1000 fs y utilizadas para determinar los promedios de las propiedades.

4.3. Resultados obtenidos.

4.3.1. Estimación de las densidades y las tensiones interfaciales de los sistemas estudiados.

Inicialmente, se calcularon las densidades del n-hexano, ciclohexano, tolueno, 1-butanol, 2-butanol y del agua usando el modelo de energía potencial OPLS-AA. En la tabla 4.1, se muestra los valores obtenidos para las densidades.

Tabla 4.1. Densidades (ρ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm.

Disolventes	$\rho_{estimada}$ Kg/m ³	Desviación Estándar	ρ_{exp} Kg/m ³
n-hexano	656.98	1.10	656
ciclohexano	676.04	3.20	682
tolueno	872.04	2.40	865
agua(SPC)	951.43	3.50	997
agua(SPC-E)	1000.63	0.18	
1-butanol	813.09	0.28	806
2-butanol	826.98	1.20	805

Como se mostró en el capítulo 3, el modelo de energía potencial OPLS-AA estima correctamente las densidades de los compuestos orgánicos utilizados y para la molécula de agua se obtuvo la mejor densidad usando el modelo de energía potencial SPC-E. Para el caso de los alcoholes 1-butanol y 2-butanol, las densidades obtenidas usando el modelo OPLS-AA son de mayor magnitud que los valores reportados experimentalmente.

Adicionalmente, las tensiones interfaciales de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua fueron calculadas usando los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua. Los resultados son mostrados en la tabla 4.2.

Las tensiones interfaciales fueron calculadas usando el modelo mecánico de Kirwood and Buff⁴⁹. Los valores de tensión interfacial obtenidos usando los modelos OPLS-AA y SPC-E son más consistentes que los calculados usando los modelos OPLS-AA y SPC. En este trabajo, los sistemas agua/tolueno y agua/ciclohexano usando el modelo de energía potencial SPC presentaron valores de tensión interfacial de 27.74 y 41.08 mN/m, respectivamente. Estos valores se desvían considerablemente de los obtenidos de forma experimental.

Tabla 4.2. Tensiones interfaciales estimadas para los sistemas agua/hidrocarburo usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298.15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua.

Sistema	Densidad	desviación	γ	desviación	γ_{exp}
agua/hidrocarburo	Kg/m ³	estándar	mN/m	estándar	mN/m
agua/n-hexano(SPC)	771.63	0.40	38.45	0.98	51.10
agua/tolueno(SPC)	902.68	0.46	27.74	0.72	36.10
agua/ciclohexano(SPC)	834.48	0.47	41.08	0.82	50.20
agua/n-hexano(SPC-E)	750.11	0.34	52.03	1.32	51.10
agua/tolueno(SPC-E)	857.98	0.51	36.81	0.76	36.10
agua/ciclohexano(SPC-E)	925.27	0.20	54.63	1.62	50.20

Además, Las tensiones interfaciales obtenidas en este estudio usando el modelo de energía potencial SPC-E para describir el agua en los sistemas inmiscibles agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno fueron 52.03, 54.63 y 36.81 mN/m, respectivamente. Siendo estos valores consistentes con los medidos experimentalmente. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Matsuoka y col.⁷⁴ usando el modelo CHARMM para modelar los hidrocarburos donde reportaron valores de tensiones interfaciales de 50.73, 49.53 y 37.69 mN/m para los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno, respectivamente.

De igual manera como ocurre en el capítulo 3, el modelo OPLS-AA estima mejores valores de las propiedades interfaciales cuando las moléculas de agua son descritas con el modelo SPC-E.

4.3.2. Perfiles de densidad y películas interfaciales de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno.

El método más simple para determinar el espesor de la película interfacial es medir la distancia sobre la cual la densidad de uno de los componentes disminuye un porcentaje de la den-

sidad del líquido puro. Para los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno, se determinaron los perfiles de densidad y los espesores de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90.

Usando el criterio 10-90, dos espesores de película interfacial fueron determinados usando las capas de agua y de hidrocarburo. Para la estimación de los espesores de película interfacial, se construyeron los perfiles de densidad usando 600 planos divisorios de la celda periódica a lo largo del eje z y la separación entre cada plano fue de 0,01 Å aproximadamente.

En la figura 4.2, se muestran los diferentes perfiles de densidad promedios obtenidos después de la segunda simulación tipo NPT de 5 ns a 298.15 K y 1 atm de presión. En todos los sistemas simulados, los perfiles de densidad son consistentes con los valores de densidad experimental reportados para cada una de las especies involucradas.

Para la fase acuosa, los perfiles de densidad obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E presentan diferentes magnitudes. Los perfiles de densidad usando el modelo SPC para describir el agua están por debajo de la densidad reportada experimentalmente. En cambio, los perfiles de densidad del agua obtenidos usando el modelo SPC-E son consistentes con la densidad experimental. Este comportamiento fue descrito en el capítulo 3 y el modelo SPC-E permite describir adecuadamente las moléculas de agua en fase líquida.

Cabe destacar que en los sistemas estudiados se encontraron considerables fluctuaciones en los perfiles de densidad del ciclohexano y tolueno cerca de la región interfacial cuando el agua es descrita con los modelos SPC y SPC-E. Estas fluctuaciones son causadas por la dificultad que presentan las moléculas de ciclohexano y tolueno para ser ubicadas y ordenadas cerca de la región interfacial de los sistemas. En cambio para la fase n-hexano, el perfil de densidad resultante es uniforme. A su vez, el uso del potencial de Lennard-Jones para describir las moléculas de tolueno y ciclohexano genera estas fluctuaciones en el perfil de densidad.

Con los resultados obtenidos de las simulaciones, encontramos que el modelo de energía potencial OPLS-AA describe adecuadamente en los sistemas simulados a las moléculas de ciclohexano, tolueno y n-hexano.

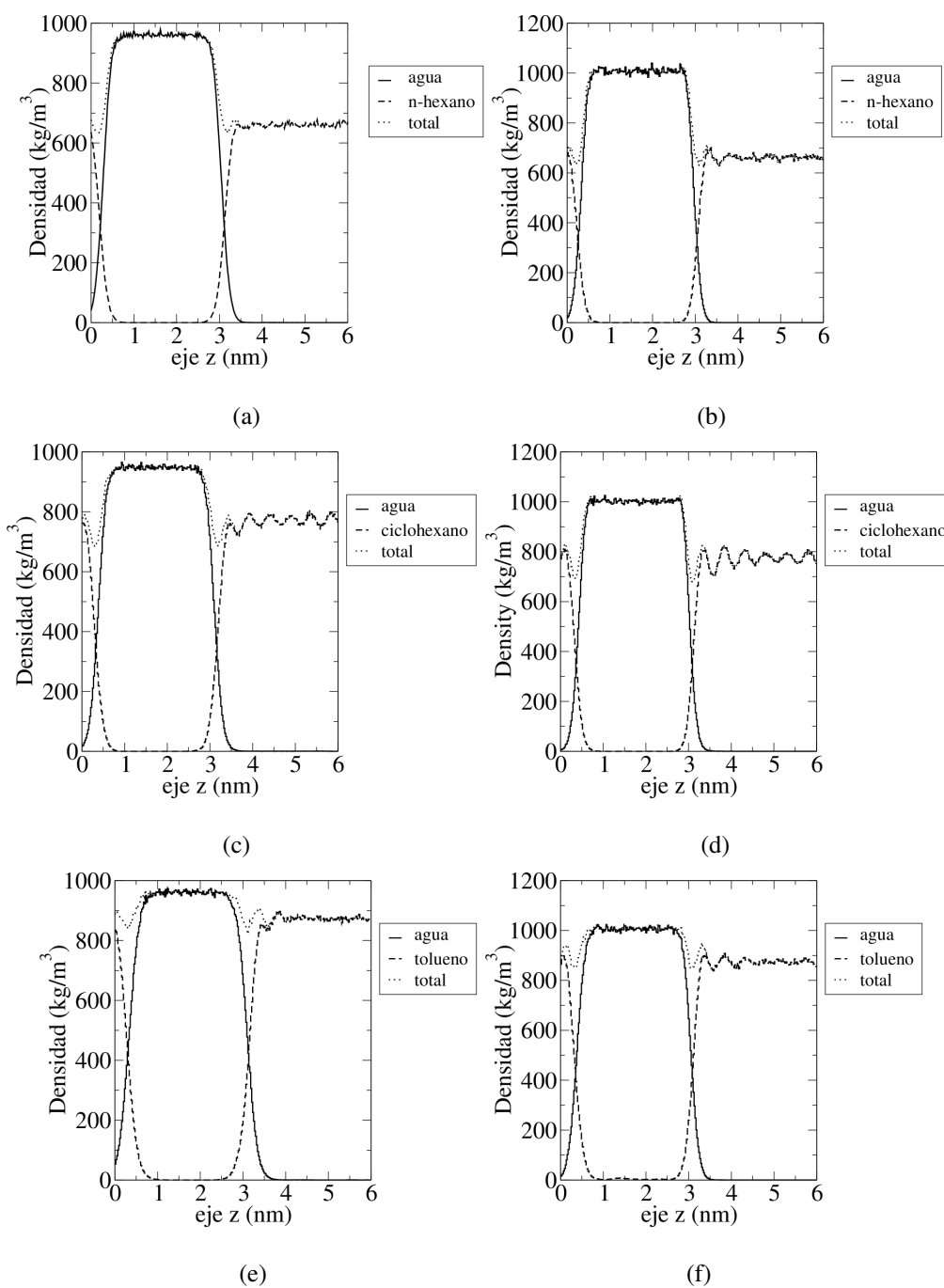


Figura 4.2. Perfiles de densidad en Kg/m^3 de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno. En los perfiles de densidad (a), (c) y (e), el agua fue descrita usando el modelo SPC. En los perfiles de densidad (b), (d) y (f), el agua fue descrita usando el modelo SPC-E.

Seguidamente, usando los perfiles de densidad, los espesores de película interfacial de los sistemas n-agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno fueron estimados usando el criterio 10-90 y 90-90. Los valores se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Espesores de película interfacial en nm de los sistemas agua/n-hexano, agua/ciclohexano y agua/tolueno usando el criterio 10-90 y 90-90. (a) El agua es descrita usando el modelo SPC. (b) El agua es descrita usando el modelo SPC-E.

Sistema	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
		Agua	Hidrocarburo
n-hexano/agua ^(a)	0.459	0.412	0.385
ciclohexano/agua ^(a)	0.456	0.396	0.389
tolueno/agua ^(a)	0.520	0.515	0.475
n-hexano/agua ^(b)	0.403	0.357	0.339
ciclohexano/agua ^(b)	0.375	0.333	0.339
tolueno/agua ^(b)	0.407	0.412	0.373

Estos espesores de película interfacial son consistentes con los valores reportados en la literatura. Anteriormente, se mencionó que Mitrinovic y colaboradores⁷⁹ reportaron un espesor de película experimental de 0.350 nm para el sistema agua/n-hexano. Adicionalmente, Riedler y colaboradores⁵⁴ reportaron un valor de espesor interfacial de 0.380 nm para el sistema n-agua/n-heptano usando el criterio 10-90.

En este trabajo, se obtuvieron espesores de película interfacial de 0.412 y 0.385 nm usando los perfiles de densidad del agua y n-hexano. El sistema agua/tolueno, presenta altos valores de película interfacial cuando el agua es descrita por los modelos de energía potencial SPC y SPC-E. Sin embargo, cuando el modelo SPC-E es usado para describir el agua en los sistemas estudiados, los valores de espesor de película interfacial son consistentes con valores reportados en otros trabajos.

4.3.3. Espesores de película interfacial de los sistemas simulados usando el modelo SPC-E para describir el agua.

Usando monocapas de 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol, se construyeron los diferentes sistemas de tres componentes con la finalidad de estudiar el comportamiento de las moléculas de alcohol en la región interfacial. Por los buenos resultados de tensión y espesor de película interfacial obtenidos usando el modelo SPC-E para la descripción de las moléculas de agua en los sistemas inmiscibles, se utilizó este mismo modelo para realizar las simulaciones de los sistemas de tres componentes. En la tabla 5, se muestran los valores de espesor de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo estudiados.

Tabla 4.4. Espesores de películas interfaciales de los sistemas agua/1-butanol/n-hexano, agua/1-butanol/ciclohexano, agua/1-butanol/tolueno, agua/2-butanol/n-hexano, agua/2-butanol/ciclohexano y agua/2-butanol/tolueno obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90.

Sistema	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
		Capa acuosa	Capa orgánica
agua/1-butanol/n-hexano	1.016±0.104	0.513±0.072	0.516±0.007
agua/1-butanol/ciclohexano	0.956±0.017	0.467±0.043	0.505±0.017
agua/1-butanol/tolueno	1.020±0.017	0.531±0.010	0.758±0.038
agua/2-butanol/n-hexano	0.940±0.090	0.510±0.074	0.507±0.002
agua/2-butanol/ciclohexano	0.914±0.033	0.495±0.026	0.494±0.019
agua/2-butanol/tolueno	0.923±0.069	0.546±0.032	0.628±0.020

Usando el criterio 10-90, encontramos un aumento en el espesor de película interfacial que oscila entre 0.1 y 0.2 nm debido a la presencia de las capas de 1-butanol y 2-butanol. Para el criterio 90-90, el espesor de la película interfacial aumentó alrededor de 0.5 nm para los sistemas estudiados. Según este criterio, el sistema agua/1-butanol/tolueno presenta el mayor espesor de película interfacial y para todos los sistemas donde se usa 2-butanol, los espesores de película interfacial son menores en comparación a los obtenidos con el 1-butanol.

Estos resultados permiten establecer que el 2-butanol ocupa menos espacio al ubicarse en la región interfacial. En cambio, el 1-butanol presenta las películas interfaciales de mayor magnitud. Estructuralmente, estos valores están acordes a las geometrías que presentan el 1-butanol lineal y el 2-butanol no lineal.

4.3.4. Tensiones y áreas interfaciales obtenidas para los sistemas estudiados.

En la tabla 4.5, se muestran los valores obtenidos para las tensiones interfaciales y las áreas por moléculas de 1-butanol y 2-butanol en los sistemas que fueron estudiados.

Las tensiones interfaciales fueron calculadas con los tensores de presión promedio obtenidos cada 1000 fs, y las áreas interfaciales se calcularon con el promedio obtenido cada 1000 fs del producto de las longitudes de los ejes xy de la celda periódica del sistema en estudio.

Tabla 4.5. Tensiones interfaciales y áreas por molécula de 1-butanol y 2-butanol obtenidos de las simulaciones por dinámica molecular NPT a 298.15 K y 1 atm de presión.

Sistema	γ mN/m	Desviación Estándar	Área $\text{\AA}^2/\text{molécula}$	Desviación Estándar
agua/1-butanol/n-hexano	20.51	1.75	29.28	0.08
agua/1-butanol/ciclohexano	37.54	1.95	30.88	0.09
agua/1-butanol/tolueno	16.74	0.49	32.25	0.08
agua/2-butanol/n-hexano	28.07	0.49	31.26	0.08
agua/2-butanol/ciclohexano	24.52	1.64	32.67	0.10
agua/2-butanol/tolueno	25.57	3.03	31.29	0.08

Según los de la tabla 4.5, se demuestra que el 1-butanol presentó la mayor capacidad para la reducción de la tensión interfacial en los sistemas estudiados. En el sistema agua/n-hexano, el 1-butanol fue capaz de reducir la tensión interfacial desde 52.03 a 20.51 mN/m. En cambio, para los sistemas agua/ciclohexano y agua/tolueno, la disminución de las tensiones interfa-

ciales fue de 54.63 a 32.47 mN/m y de 36.81 a 25.57 mN/m, respectivamente.

A su vez, para el sistema agua/ciclohexano, el 2-butanol generó la tensión interfacial más baja. Debemos acotar que en estas simulaciones no se tomó en cuenta la solubilidad del 1-butanol y 2-butanol en agua con la finalidad de simplificar el sistema en estudio.

Además, se encuentra que el área ocupada por el 1-butanol aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del sistema agua/tolueno, las moléculas de 1-butanol ocupan mayor área interfacial que para el sistema agua/n-hexano, lo cual indica una menor concentración de moléculas de 1-butanol en la región interfacial agua/tolueno.

Cabe destacar que para el sistema agua/n-hexano, el 1-butanol presenta una menor área interfacial lo cual indica una mayor presencia de moléculas de 1-butanol en la región interfacial y por ende una mayor reducción de la tensión interfacial.

Adicionalmente, las áreas por molécula para el 2-butanol en los diferentes sistemas son de mayor magnitud que los determinados para el 1-butanol, lo cual indica la baja afinidad del 2-butanol de estar ubicado en la región interfacial. De los tres sistemas simulados, el 2-butanol tiene la más baja afinidad por la región interfacial del sistema ciclohexano/agua.

Por lo general, el área por molécula para una molécula de alcohol esta alrededor de $24.3 \text{ \AA}^2/\text{molécula}^{88}$. Por lo tanto, las áreas por moléculas obtenidas en este estudio están por encima del valor experimental.

Capítulo 5

**Propiedades interfaciales de los sistemas
agua/SDS/vacío y agua/SDS/n-octano.**

5.1. Introducción.

En este capítulo, se muestra el comportamiento del surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$) al ser ubicado en la región interfacial del sistema vacío/agua. Los surfactantes, son moléculas anfifílicas que tienen una cabeza polar de naturaleza hidrofílica y una cadena hidrocarbonada tipo lipofílica¹⁹. Estas moléculas, tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial de las interfaces vapor/líquido, líquido/líquido y líquido/sólido.

La adsorción de surfactantes en la región interfacial depende de sus propiedades anfifílicas únicas las cuales son conocidas como el balance entre las fuerzas hidrofílicas y lipofílicas de la cabeza polar y la cadena lipofílica. El comportamiento de los surfactantes ubicados en las regiones interfaciales juegan un papel importante en muchas aplicaciones como detergentencia, flotación mineral, dispersión de sólidos, recuperación de crudos, dispersión de nanopartículas, entre otros. Todas estas aplicaciones han motivado diversos estudios para describir agregados y monocapas de surfactantes en diferentes interfaces²².

A nivel experimental, El dodecil sulfato de sodio (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$) es uno de los surfactantes iónicos más utilizados en los estudios de agregación micelar, estabilidad de espumas y formación de monocapas. A su vez, el SDS tiene alto valor de solubilidad en agua lo cual expresa su alto nivel hidrofílico²³. Experimentalmente, se ha estudiado la adsorción de SDS en las interfaces aire/aceite, aire/agua y agua/grafito usando espectroscopía de frecuencia vibracional, reflectancia de neutrones y microscopía de fuerza atómica con la finalidad de estimar la orientación molecular de los surfactantes en la región interfacial^{89,90}.

Con el desarrollo computacional, las técnicas de simulación como dinámica molecular ha sido utilizada para estudiar el auto ensamblaje de surfactantes en las regiones interfaciales aire/agua y aire/aceite a nivel atómico⁹¹⁻⁹⁵. En estos trabajos, se determinaron las tensiones interfaciales, las presiones superficiales y algunas propiedades estructurales. Sin embargo, en pocos trabajos se determinó la energía necesaria para la formación de la interfaz del sistema agua/SDS en la región interfacial⁹⁶. Adicionalmente, las propiedades estructurales y el mecanismo de la agregación del SDS en agua han sido determinadas con dinámica molecular^{97,98}.

Por tal motivo, en este capítulo, se muestra una metodología para estimar las propiedades interfaciales (presión superficial, película interfacial y el área por molécula de los sistemas agua/SDS/vacío y agua/SDS/n-octano usando el programa GROMACS-4.5.5 con la finalidad de profundizar en el comportamiento de las propiedades interfaciales de los sistemas agua/SDS/vacío y agua/SDS/n-octano en función de la concentración del SDS ubicado en la región interfacial. En esta parte, se seleccionó el n-octano porque forma una región interfacial bien definida con el agua.

5.2. Detalles computacionales.

5.2.1. Sistemas simulados.

En esta parte se utilizaron tres tipos de sistemas. En primer lugar, se construyeron celdas periódicas rectangulares de longitud $L_x = L_y = 3$ nm y $L_z = 30$ nm con una capa de agua constituida por 1000 moléculas ubicada en el centro de la celda a lo largo del eje z y las monocapas de surfactantes que contenían 9, 12, 16, 20, 25, 30 moléculas de SDS fueron colocadas a los extremos de la capa de agua.

Seguidamente, se construyeron celdas periódicas rectangulares de longitud $L_x = L_y = 4$ nm y $L_z = 30$ nm con una capa de agua conformada por 1600 moléculas y ubicada en el fondo de la celda a lo largo del eje z. Sobre esta capa de agua se colocaron las monocapas de surfactantes que contenían 9, 16, 20, 25, 30, 36, 42 y 49 moléculas de SDS.

La construcción de los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío y agua/SDS/vacío fueron realizadas usando las herramientas genbox y editconf del programa Groningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS) versión 4.5.5^{69–72}. En la figura 5.1, se muestra una representación de la configuración final de los sistemas agua/SDS/vacío y vacío/SDS/agua/SDS/vacío después de la simulación.

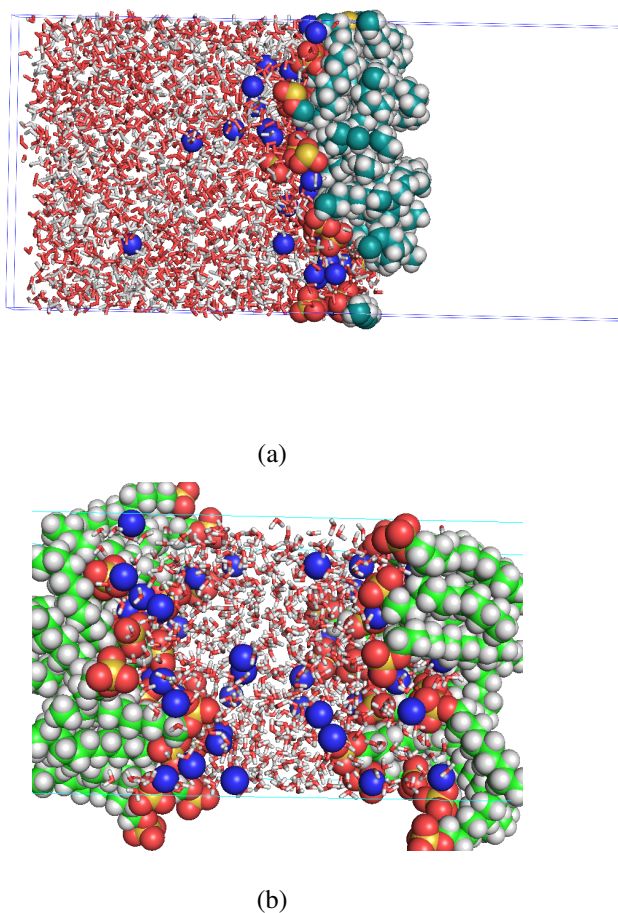


Figura 5.1. (a) Sistema agua/SDS/vacío visto lateralmente. (b) Sistema SDS/agua/SDS. Ambos sistemas previamente relajados con el programa Gromacs-4.5.5.

De igual manera, los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano fueron construidos usando las herramientas genbox, editconf y genconf del programa GROMACS-4.5.5. En la construcción de los sistemas a simular se usaron 188 moléculas de n-octano y 1640 moléculas de agua. En la figura 5.2, se muestra un ejemplo de los modelos construidos.

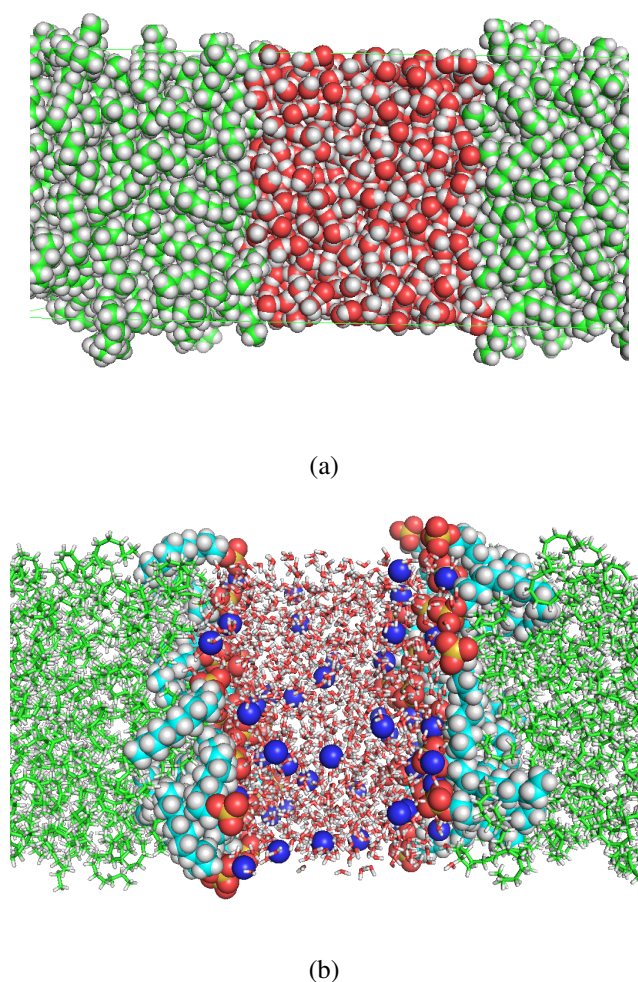


Figura 5.2. (a) Sistema agua/n-octano. (b) Sistema agua/SDS/n-octano. Ambos sistemas previamente relajados con el programa Gromacs-4.5.5.

Las dimensiones de las cajas de agua y n-octano fueron de $5 \times 5 \times 4 \text{ nm}^3$ y fueron unidas formando una caja rectangular de $5 \times 5 \times 8 \text{ nm}^3$. Los sistemas fueron periódicos en todas las direcciones. Las monocapas del surfactante SDS fueron construidas con la herramienta gen-conf. El número de moléculas de surfactantes en las monocapas fueron 9, 12, 16, 20, 25 y 36. El modelo de energía potencial GROMOS53A6 fue usado para describir las moléculas de SDS y las moléculas de n-octano. Para el caso del SDS, los parámetros fueron verificados y comparados con el modelo de Berkowitz^{96,97}. En cambio, el modelo SPC-E fue usado para

simular las moléculas de agua. Al final de las simulaciones, los sistemas estaban confinados en cajas rectangulares de $4 \times 4 \times 8.2 \text{ nm}^3$.

5.2.2. Condiciones de la simulaciones.

Las simulaciones de los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío y agua/SDS/vacío fueron realizadas con el programa Gromacs 4.5.5. Cada sistema fue tratado como una celda periódica en las coordenadas XYZ. La temperatura y presión usada fue de 300 K y 1 atm, respectivamente. El método de Berendsen fue utilizado para controlar la temperatura. La constante del tiempo para el termostato de Berendsen fue de 0.1 ps.

La dinámica molecular tipo NVT fue aplicada a todos los sistemas estudiados. Las velocidades iniciales de las partículas fueron generadas usando una distribución Maxwelliana a 300 K y las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo leapfrog con un paso del tiempo de 1 fs. Las interacciones de Lennard-Jones fueron calculadas usando un radio de interacción de 1.40 nm y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el procedimiento de mallado de Ewald (PME) con un radio de interacción de 1.30 nm.

En primer lugar, todos los sistemas fueron relajados usando el método de minimización gradiente conjugado. Luego, la configuración final obtenida fue la usada para comenzar la dinámica molecular. Las simulaciones fueron de un lapso de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión, seguida de una segunda simulación de 5 ns a las mismas condiciones. Con las trayectorias obtenidas de las segundas simulaciones tipo NVT de 5 ns, se estimó la tensión interfacial, la energía de formación de la interfaz (EFI) y usando el criterio 10-90 se determinó el espesor de la película interfacial de cada uno de los sistemas. El criterio 10-90 fue utilizado por ser el más simple. Las trayectorias fueron almacenadas cada 1000 fs y utilizadas para determinar los promedios de las propiedades.

Para los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano, los sistemas fueron relajados usando el método de minimización gradiente conjugado y steep descent. Las monocapas de surfactante fueron colocadas sobre las superficies del agua y estos sistemas SDS/agua/SDS fueron relajados usando una dinámica molecular tipo NVT de 500 ps. A las configuraciones finales

obtenidas, se le colocaron las capas de n-octano en ambos lados de la celda. Estos sistemas fueron relajados haciendo una minimización con el método steep descent. Luego, la configuración final obtenida fue la usada para comenzar la dinámica molecular. Después de la minimización de energía, se realizaron simulaciones por dinámica molecular tipo NPT de 10 ns a 300 K y posteriormente se realizó una segunda simulación tipo NVT de 10 ns a las mismas condiciones de temperatura. Finalmente, se almacenaron las trayectorias cada 1 ps. Los últimos 5 ns de la dinámica molecular tipo NVT se utilizaron para determinar el promedio de las propiedades.

La tensión interfacial fue determinada con el modelo de Kirwood-Buff usando los tensores de presión local y el espesor de película interfacial fue medido usando el criterio 10-90 y 90-90.

5.3. Discusión de resultados obtenidos.

Las propiedades interfaciales de los sistemas agua/SDS/vacío y vacío/SDS/agua/SDS/vacío fueron estudiadas usando dinámica molecular tipo NVT. Para ello, se midió el efecto de la concentración del SDS sobre el espesor de la película interfacial del sistema agua/SDS/vacío, la variación de la tensión interfacial y la energía de formación de la interfaz (EFI). Los sistemas agua/SDS/octano fueron estudiados utilizando dinámica molecular tipo NPT y NVT.

5.3.1. Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/vacío.

Inicialmente, con las trayectorias obtenidas de las dinámicas moleculares tipo NVT de 5 ns se determinaron los perfiles de densidad de los diferentes sistemas agua/SDS/vacío. En la figura 5.3, se muestran los perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/vacío simulados. El perfil de densidad del agua se muestra invariable en el seno del líquido. Sin embargo, en la región interfacial disminuye como era de esperarse. A su vez, el perfil de densidad del surfactante SDS aumenta en función del número de moléculas presentes en la monocapa.

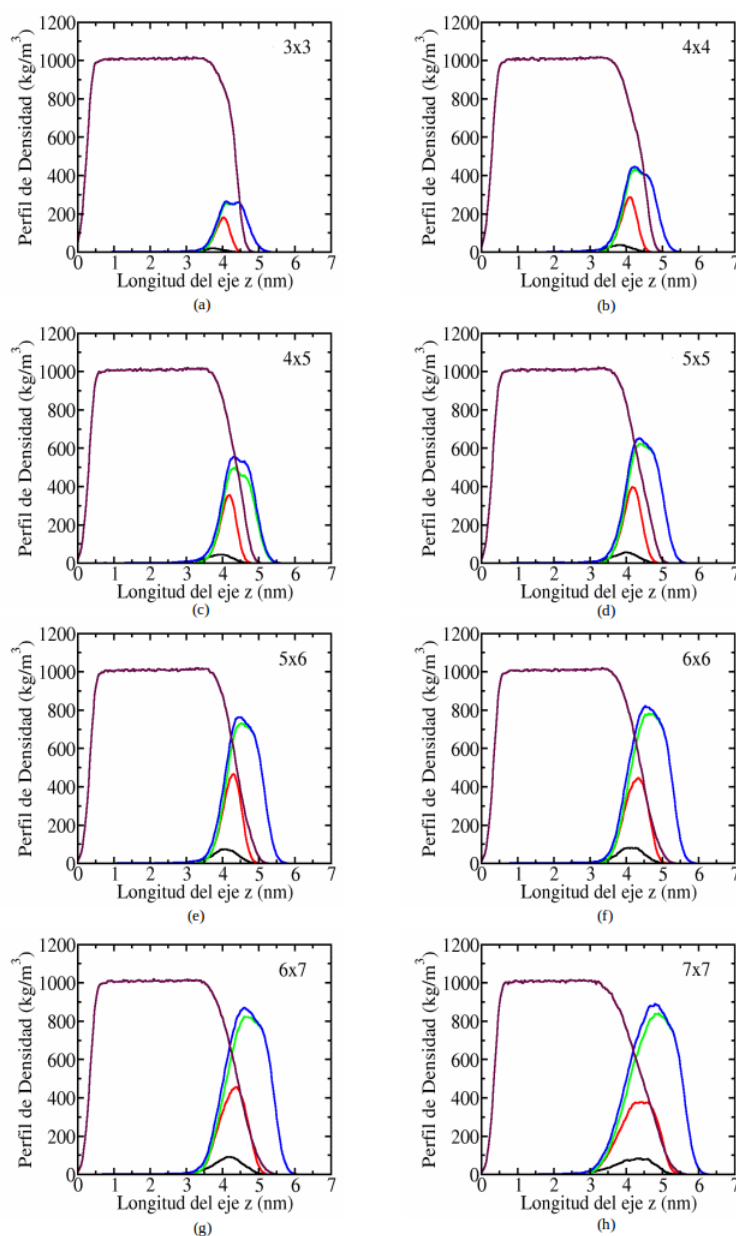


Figura 5.3. Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/vacío. La línea morada representa el agua, la azul el SDS, la negra el ión sodio, la roja el grupo hidrofílico y la verde la cadena lipofílica. Las siglas 3x3, 4x4, 4x5, 5x5, 6x6, 6x7 y 7x7 corresponden al número de moléculas de SDS presentes en la monocapa.

Tabla 5.1. Espesores de película interfacial de los sistemas agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.

Moléculas de SDS en la monocapa	Área por molécula en Å ²	Película interfacial en Å
16	100.00	8.54
20	80.00	8.57
25	64.00	9.27
30	53.33	9.35
36	44.44	10.39
42	38.10	11.64
49	32.65	14.56

Como era de esperarse, se obtuvo un incremento en el espesor del perfil de densidad del SDS en el vacío a medida que aumenta el número de moléculas de SDS en la monocapa. Este comportamiento se debe a la mayor presencia de cadenas lipofílicas en los sistemas estudiados.

También, se observa un solapamiento entre los perfiles de densidad del agua y el SDS lo cual es debido a las interacciones tipo ión-dipolo de los iones sodio y el grupo hidrofílico sulfato presente en el surfactante con las moléculas de agua ubicadas en la región interfacial.

Luego, a estos sistemas se le determinaron los espesores de película interfacial aplicando el criterio 10-90 a los perfiles de densidad del agua obtenidos en las simulaciones. Para la estimación de esta propiedad, se utilizó la región del agua en contacto con la monocapa de SDS. En la tabla 5.1, se muestran los valores de espesor película interfacial obtenidos en este trabajo.

Según los valores mostrados en dicha tabla 5.1, se puede establecer que el espesor de película interfacial aumenta a medida que el área por molécula disminuye. Este comportamiento es debido a la saturación de la región interfacial por la presencia de moléculas de SDS.

A su vez, para los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío, el comportamiento en los perfiles de densidad es similar a los sistemas vacío/SDS/agua. En la figura 5.4, se muestran los diferen-

tes perfiles de densidad obtenidos para estos sistemas con dinámica molecular tipo NVT a 300 K.

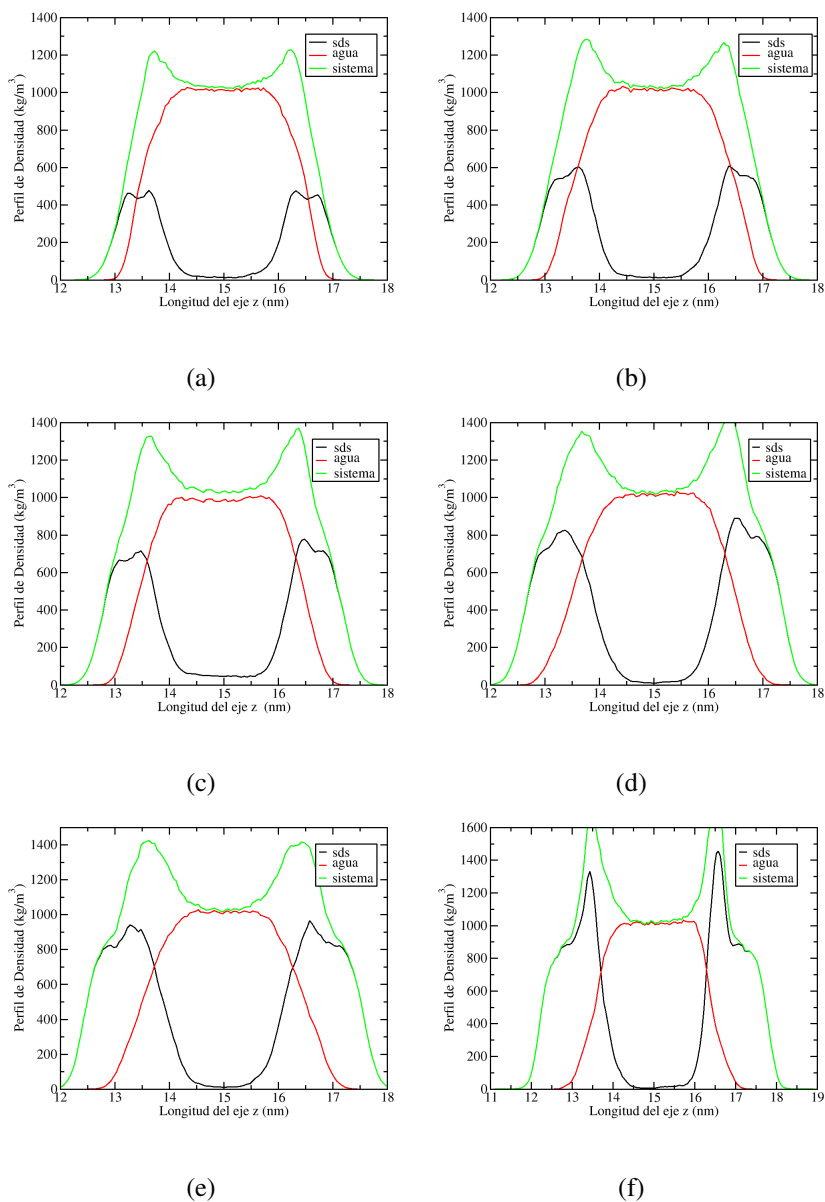


Figura 5.4. Sistemas SDS/agua/SDS simulados. (a) 9 moléculas de SDS. (b) 12 moléculas de SDS. (c) 16 moléculas de SDS. (d) 20 moléculas de SDS. (e) 25 moléculas de SDS. (f) 30 moléculas de SDS.

Experimentalmente, Rosen¹⁹ reportó un área por molécula para una interfaz aire/agua satura-

da con SDS de $50.3 \text{ \AA}^2$ por molécula. En este trabajo, el sistema vacío/SDS/agua/SDS/vacío constituido por monocapas de surfactantes con 20 moléculas de SDS, representa una superficie de agua saturada con dicho surfactante. De igual forma que los sistemas agua/SDS/vacío, el perfil de densidad del SDS aumenta en función del número de moléculas presentes en la monocapa. También, se observa que el perfil de densidad del agua se distorsiona a medida que aumenta la concentración de SDS. Este fenómeno ocurre en la región interfacial debido al aumento de las interacciones moleculares entre el SDS y el agua.

Luego, aplicando el criterio 10-90 sobre los perfiles de densidad del agua en los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío, se determinó el espesor de película interfacial de estos sistemas. En la tabla 5.2, se muestran los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 5.2. Espesores de película interfacial de los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.

Moléculas de SDS en la monocapa	Área por molécula en $\text{\AA}^2$	Película interfacial en $\text{\AA}$
9	100.00	7.42
12	75.00	7.88
16	56.25	8.45
20	45	9.45
25	36	10.46
30	30	11.12

En el punto de saturación de la región interfacial para los sistemas estudiados que corresponde a un área por molécula de $50 \text{ \AA}^2$, el espesor de película interfacial es equivalente. Para el sistema agua/SDS/vacío el valor de espesor fue de $9.35 \text{ \AA}$. En cambio, para el sistema vacío/SDS/agua/SDS/vacío fue de $9.45 \text{ \AA}$. La diferencia obtenida entre ambos métodos es de $0.1 \text{ \AA}$. Si suponemos que el espesor de película del agua pura es de $4.5 \text{ \AA}$, entonces el espacio ocupado por una monocapa de SDS en un sistema saturado es $4.85 \text{ \AA}$ para el sistema agua/SDS/vacío y $4.95 \text{ \AA}$ para el sistema vacío/SDS/agua/SDS/vacío, respectivamente. Estos

resultados sugieren que los sistemas simulados son equivalentes y se pueden determinar las propiedades estructurales usando ambos tipos de construcciones.

5.3.2. Tensión interfacial y energía de formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/vacío.

Para este trabajo se estimó la tensión interfacial del sistema agua/SDS/vacío en función de la concentración del surfactante. En la figura 5.5, se muestra la variación de la tensión interfacial en función del área por molécula en la monocapa.

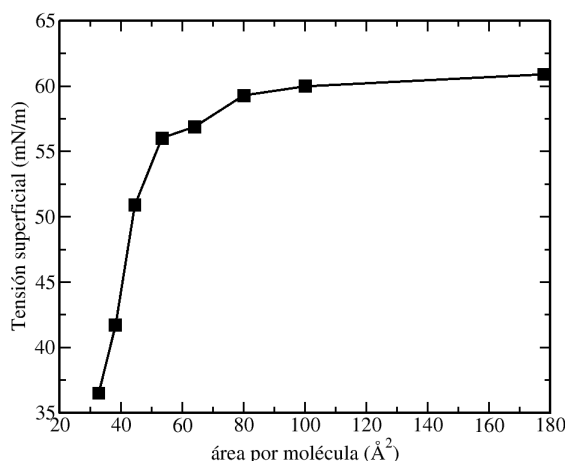


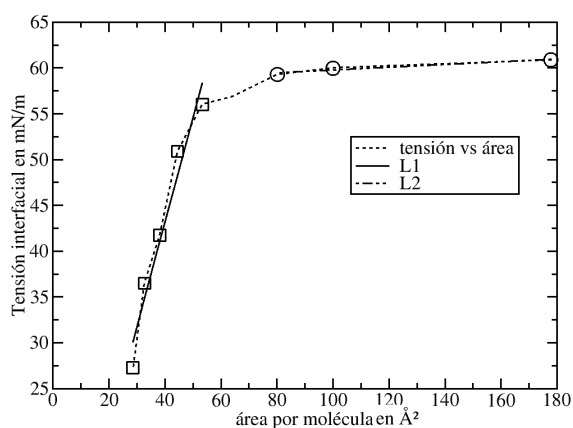
Figura 5.5. Valores de tensión interfacial en función del área por molécula de la monocapa de SDS.

Aquí, hemos encontrado que cuando el área por molécula para el SDS es mayor a 50 Å^2 , la tensión interfacial de los sistemas se hace constante. En cambio, cuando el área interfacial es menor a 50 Å^2 por molécula se encuentra un cambio de pendiente en la curva de tensión superficial en función del área por molécula. Estos resultados muestran que la saturación de la superficie del agua por el SDS se obtiene a este valor de área superficial. A su vez, cuando el área por molécula es muy grande, la tensión interfacial tiende al valor de tensión superficial del agua pura. Para calcular el área por molécula se utilizó el método de regresión

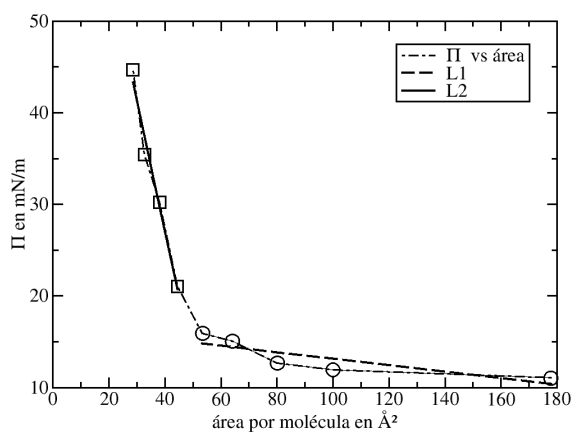
lineal aplicado sobre las curvas de tensión superficial y presión superficial de los sistemas vacío/sds/agua. Para calcular la presión superficial, Π , se utilizó la ecuación 5.1:

$$\Pi = \gamma_{\text{vacío/agua}} - \gamma_{\text{sistema}} \quad (5.1)$$

Donde $\gamma_{\text{vacío/agua}}$ es la tensión del agua pura y el término γ_{sistema} es la tensión del sistema agua/SDS/vacío.



(a)



(b)

Figura 5.6. a) Tensión interfacial de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula. b) Presión superficial de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula.

En las figuras 5.6(a) y 5.6(b), se muestran las curvas de tensión interfacial y presión superficial en función del área por molécula para el sistema agua/SDS/vacío. Sobre estas curvas fue aplicado el método de regresión lineal para estimar el área por molécula en el punto de saturación.

Es importante señalar que en este estudio usando dinámica molecular y el cambio de pendiente de la curva de presión superficial, se obtuvo un valor teórico de área por molécula de $53.3 \text{ \AA}^2$. En cambio, usando la curva de tensión superficial en función del área por molécula, el área de saturación de la interfaz que se obtuvo fue de $54.3 \text{ \AA}^2$. En cierto trabajo, Rosen, Rehfeld y Dahayanake^{7,19,53} usando medidas experimentales de tensión interfacial en agua reportaron un valor de área por molécula para el SDS de $50.3 \text{ \AA}^2$. Esto indica que la metodología aplicada en este estudio es consistente para predecir las propiedades interfaciales del surfactante SDS en agua. Aquí, es importante destacar que la selección de un modelo de energía potencial con buenos parámetros moleculares permite predecir las propiedades interfaciales de los sistemas simulados.

Adicionalmente, se determinó la energía para la formación de la interfaz (EFI) de los sistemas agua/SDS/vacío. Para ello, se construyeron dos sistemas moleculares. El primer sistema fue construido con una molécula de SDS aislada en una celda periódica de dimensiones $4 \times 4 \times 30 \text{ nm}^3$. Luego, el segundo sistema consistía de una capa con 1600 moléculas de agua ubicada en el fondo de una celda periódica con las mismas dimensiones. A los dos sistemas se les realizaron dinámicas moleculares tipo NVT de 2ns a 300 K para calcular la energía total del surfactante SDS aislado, (E_{surf}), y la energía total de la capa de agua, (E_{agua}). A su vez, la energía total del sistema agua/SDS/vacío, ($E_{sistema}$), se calculó para las configuraciones obtenidas en cada tiempo t de la simulación. La ecuación 5.2 muestra como se calcula la energía necesaria para la formación de la interfaz por molécula de surfactante:

$$EFI = \frac{E_{sistema} - (n_{surf} \times E_{surf} + E_{agua})}{n_{surf}} \quad (5.2)$$

Esta energía de formación de la interfaz, se graficó en función del área por molécula de SDS. La figura 5.7, muestra la variación de dicha energía en función del área por molécula de SDS.

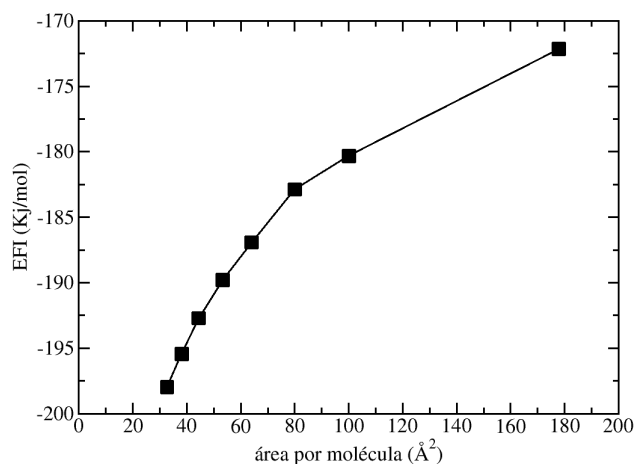


Figura 5.7. Energía para la formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/vacío en función del área por molécula.

Como se muestra en la figura 5.7, cuando la superficie de agua se satura con moléculas de SDS, el sistema agua/SDS/vacío se hace más estable. Por lo general, la energía de formación de la interfaz agua/SDS/vacío es una medida de las interacciones moleculares por surfactante que surge de la inserción de dichas moléculas en la región interfacial vacío/agua.

Para un área por molécula menor a $80 \text{ \AA}^2$, el sistema muestra un cambio de pendiente. Esto sugiere un aumento en las interacciones moleculares entre las moléculas de SDS que se acomodan sobre la superficie de agua. Dicha estabilización puede ser debida a las interacciones dispersivas entre las cadenas lipofílicas de los surfactantes que se acomodan sobre la superficie del líquido.

5.3.3. Interacción molecular entre el SDS y el agua.

En estos sistemas estudiados, es necesario entender el papel que juegan las interacciones moleculares entre el grupo hidrofílico y el agua en la reducción de la tensión superficial de los sistemas agua/SDS. Por tal motivo, usando la función de distribución radial entre átomos importantes del grupo hidrofílico y el agua, se estudio la interacción que existe entre la parte polar del surfactante SDS y las moléculas de agua. Para ello, se determinó la variación del

número de moléculas de hidratación en función de la concentración de SDS ubicado en la región interfacial vacío/agua. En la figura 5.8, se muestra un ejemplo de la función de distribución radial obtenida para los sistemas agua/SDS/vacío.

En la figura 5.8 (arriba), se muestra la función de distribución radial que corresponde a la interacción entre el grupo hidrofílico del surfactante SDS y las moléculas de agua. En este sistema hay 36 moléculas de SDS y el resto de agua en la caja que fue simulada. En este gráfico, se observa un primer pico que se presenta a una distancia r de 2.5 Å que corresponde a la primera capa de hidratación formada por las moléculas de agua. Seguidamente, se muestra otro pico con un máximo ubicado a una distancia r de 5 Å, el cual corresponde a la segunda capa de hidratación y sugiere que la diferencia de distancia entre los picos de la segunda y primera capa de hidratación corresponde a la de los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua. Entre los dos picos más grande, se presenta un pico de menor magnitud el cual descartamos en nuestro estudio.

El hecho de que aparezca un primer pico a una distancia r de 2.5 Å sugiere que se esta formando puentes de hidrógenos entre los oxígenos del grupo hidrofílico del surfactante y los átomos de hidrógeno que conforman a las moléculas de agua. Este fenómeno es lo que ocasiona la formación de la primera capa de hidratación alrededor del grupo hidrofílico del surfactante.

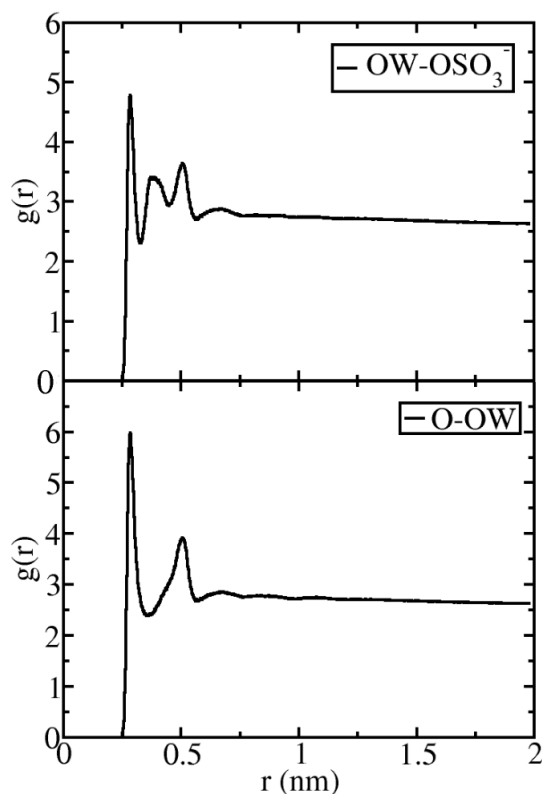


Figura 5.8. Función de distribución radial del sistema agua/SDS/vacío. Este sistema contiene 36 moléculas de SDS en la monocapa. Arriba, OW representa el átomo de oxígeno del agua y OSO3 el grupo hidrofílico del surfactante. Abajo, O representa los átomos de oxígenos del grupo hidrofílico y OW los del agua.

En la figura 5.8 (abajo), se muestra también la función de distribución radial obtenida usando la interacción de los oxígenos presentes en el grupo hidrofílico y el oxígeno de las moléculas de agua. El comportamiento obtenido es equivalente a la de la figura de arriba. La única diferencia que se presenta es que sólo aparecen dos picos en este gráfico. De igual manera, el primero y segundo pico corresponden a la primera y segunda capa de hidratación, respectivamente. Según esto, es indistinto hacer el análisis con cualquiera de los gráficos mostrados en la figura 5.8.

Generalmente, el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación es un parámetro efectivo para evaluar la interacción efectiva entre el grupo polar y el agua^{19,99}. A mayor cantidad de moléculas de agua en la primera capa de hidratación más grande es la interacción entre el agua y el grupo hidrofílico¹⁰⁰.

Para calcular el número de moléculas de agua presentes en la primera capa de hidratación se utilizó la ecuación 5.3:

$$n = \int_0^r 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (5.3)$$

Donde n denota el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación, r corresponde a la distancia hasta el primer pozo en la función de distribución radial y ρ es la densidad en número del agua en el bulk. En este trabajo, la densidad obtenida fue de 100 moléculas de agua por volumen en nm^3 .

En la tabla 5.3, se muestran los valores de n obtenidos en función del número de moléculas de SDS presente en la monocapa de los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío.

Tabla 5.3. Número de moléculas de agua por moléculas de surfactante presentes en la primera capa de hidratación para los sistemas vacío/SDS/agua/SDS/vacío obtenidos usando dinámica molecular tipo NVT a 300 K.

Moléculas de SDS en la monocapa	Área por molécula en $\text{\AA}^2$	moléculas de agua
9	100.00	16.92
12	75.00	19.54
16	56.25	19.09
20	45.00	19.74
25	36.00	21.78
30	30.00	22.13
36	25.00	24.33

Como el agua es una molécula netamente polar, la interacción entre el surfactante y el agua viene de la contribución de los átomos polares. En este caso, el número de moléculas aumenta

en función del número de moléculas de surfactantes presentes en la monocapa. Como hay 4 átomos de oxígeno presente en el grupo hidrofílico del surfactante se tiene que para la monocapa de 3x3 hay 4 moléculas de agua rodeando a cada átomo de oxígeno. En cambio, para el sistema 6x6 de surfactante se presentan 6 moléculas de agua por cada átomo de oxígeno presente en la monocapa.

En el punto de saturación de la superficie del agua con las moléculas de SDS, el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación corresponde a 19.74 moléculas. En ciertos trabajos se han reportado un total de 18.2 moléculas de agua en la primera capa de hidratación para un sistema saturado con el SDS^{100,101}, lo cual indica que nuestros resultados son consistentes con estos trabajos y el modelo de energía potencial con el cual fue descrito el SDS es adecuado para desarrollar las simulaciones.

5.3.4. Perfiles de densidad de los sistemas agua/SDS/n-octano y agua/n-octano

En esta parte, se determinaron los perfiles de densidad de los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano usando dinámica molecular tipo NPT a 300 K. Para la estimación de los espesores de película interfacial, se construyeron los perfiles de densidad usando 600 planos divisorios de la celda periódica a lo largo del eje z y la separación entre cada plano fue de 0,02 Å aproximadamente. En la figura 5.10(a) y 5.10(b), se muestran los perfiles de densidad promedios obtenidos después de la segunda simulación NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm del sistema agua/n-octano y agua/SDS/n-octano.

Usando este tipo de gráfico se determinaron los espesores de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90. Debemos recordar que el criterio 10-90 se refiere al aumento del perfil de densidad desde un 10 por ciento hasta un 90 por ciento y el criterio 90-90, corresponde al espesor medido entre los límites 90 por ciento y 90 por ciento de los perfiles de densidad de ambas capas inmiscibles. Usando el criterio 10-90, dos espesores de película interfacial fueron determinados usando las capas de agua y de hidrocarburo.

Para el sistema agua/n-octano, los perfiles de densidad a lo largo del eje z son consistentes

con las densidades experimentales de los líquidos puros. La densidad promedio obtenida para este sistema fue $(820,84 \pm 0,40) \text{Kg/m}^3$.

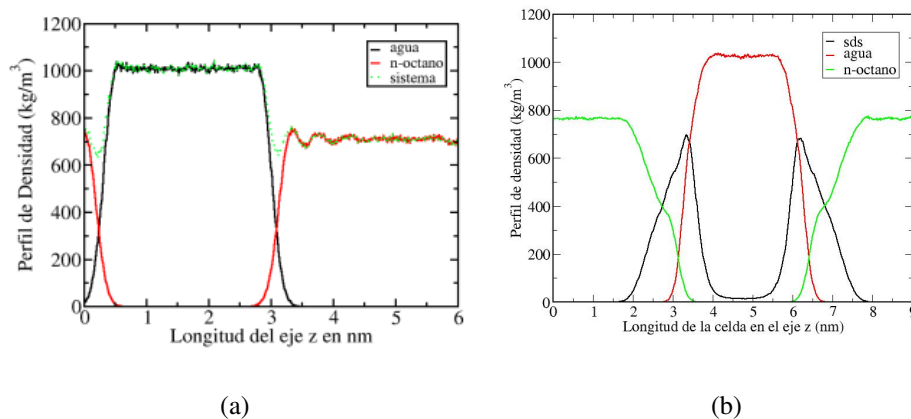


Figura 5.9. Perfiles de densidad de los sistemas obtenidos con GROMACS 4.5.5. a) Sistema agua/n-octano. b) Sistema agua/sds(5x5)/n-octano.

Generalmente, la densidad de los sistemas bifásicos oscila entre las densidades del agua y del hidrocarburo. En este trabajo, el modelo SPC-E usado para describir el agua, estima adecuadamente la densidad del sistema agua/n-octano estudiado.

Para el perfil del n-octano, se encuentran ciertas fluctuaciones de la densidad cerca de la región interfacial lo cual es debido al rearrreglo de las moléculas de n-octano debido a la repulsión con las moléculas de agua. En cambio, el perfil de densidad del agua se encuentra sin perturbaciones debido a que el modelo usado en la simulación es muy rígido.

Usando el criterio 10-90, se encuentran dos valores de espesores de película interfacial usando los perfiles de densidad del agua y del n-octano. Usando el perfil de densidad del agua, el espesor de película obtenido fue de 0.395 nm. A su vez, usando el perfil de densidad del n-octano, el espesor de película interfacial fue de 0.415 nm. Estos resultados son consistentes con valores reportados ya mencionados anteriormente. Por ejemplo, Mitrinovic y col.⁷⁹, reportaron un valor experimental de 0.350 nm para el sistema agua/n-hexano y Riedler y col.⁵⁴, reportaron una amplitud interfacial de 0.380 nm para el sistema agua/n-heptano usando el criterio 10-90. En base a esto, encontramos que usando este criterio, los espesores de película interfacial son de mayor magnitud usando los perfiles de los hidrocarburos. En

cambio, usando el criterio 90-90, se encuentra un único valor de espesor de película interfacial para los sistemas estudiados. En este caso para el sistema agua/n-octano, la magnitud fue de 0.495 nm. Generalmente, usando este criterio, los espesores de película interfacial son sobre-estimados. Luego, se colocaron monocapas de surfactantes SDS en la región interfacial agua/n-octano. En este caso, se estudio el efecto de la concentración de surfactante sobre esta propiedad interfacial denominada espesor de película. En la tabla 1, se muestran los valores obtenidos de espesor de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90.

Tabla 5.4. Espesores de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/SDS/n-octano usando los criterios 10-90 y 90-90

Moléculas de SDS	Criterio 10-90 en Å	Criterio 10-90 en Å	Criterio 90-90 en Å
	agua	n-octano	
9	4.37	9.30	11.04
12	5.01	10.46	13.01
16	5.43	11.71	14.77
20	5.77	11.90	15.49
25	6.24	12.38	16.69
36	8.55	12.34	19.22

En esta tabla 5.4, se muestra que a medida que adicionamos moléculas de surfactantes a la región interfacial se genera un aumento de espesor de película interfacial. Usando el criterio 10-90 sobre la capa de agua, encontramos magnitudes más coherentes de espesor de película interfacial. En cambio, usando la capa de n-octano hay un aumento considerable de los espesores de película. Lo mismo ocurre usando el criterio 90-90. Sin embargo, en todos los casos la película interfacial aumenta en función de la concentración de surfactante en la región interfacial. Desde el punto de vista teórico, este aumento de espesor de película, implica una mayor estabilidad del sistema agua/SDS/n-octano. Generalmente, el surfactante SDS adicionado forma una monocapa autoensamblada en la región interfacial n-octano/agua y la parte lipofílica de este penetra la capa de hidrocarburo. A su vez, la parte hidrofílica

interacciona fuertemente con el agua debido a la afinidad que presentan entre sí. Esto ocasiona la permeación del n-octano y el agua en la membrana de surfactante autoensamblada generando un aumento de los espesores de película medidos en las capas de n-octano y agua. De igual manera, esto indica que usando el criterio 90-90, tengamos altos valores de espesor de película interfacial. De hecho, el aumento en el espesor de película en la capa de agua es debido al grupo hidrofílico. En cambio para la capa de hidrocarburo es debido a la cadena lipofílica.

En la tabla 5.5, se muestra el aumento en la película debido al grupo hidrofílico y lipofílico presentes en el surfactante dodecil sulfato de sodio.

Tabla 5.5. Aumento de la película interfacial (σ) en nm obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90. El agua fue descrita usando el modelo SPC-E.

Moléculas de SDS	Grupo hidrofílico (10-90) Å	Grupo lipofílico (10-90) Å	Total (90-90) Å
9	0.42	5.15	6.09
12	1.06	6.31	8.06
16	1.48	7.56	9.82
20	1.82	7.75	10.54
25	2.29	8.23	11.74
36	4.6	8.19	14.27

Como se muestra en la tabla 5.5, la contribución al espesor de película interfacial total debido al grupo hidrofílico es menor en comparación a la contribución del grupo lipofílico. A su vez, a medida que la concentración de surfactante aumenta la contribución de cada parte del surfactante aumenta. Para el sistema completamente saturado con surfactante, el cual corresponde a 36 moléculas en la monocapa, es espesor de película obtenido fue de 14.27 Å.

5.3.5. Tensión interfacial de los sistemas agua/SDS/n-octano y agua/n-octano

Las tensiones interfaciales de los sistemas agua/SDS/n-octano estudiados fueron obtenidas usando el modelo de kirkwood-buff. En la tabla 5.6, se muestran los valores obtenidos de nuestras simulaciones.

Tabla 5.6. Tensión interfacial (σ) de los sistemas agua/SDS/n-octano. 10 ns de simulación NPT a 300 K fueron utilizados para estimar el promedio.

Moléculas de SDS	Tensión interfacial en mN/m	Error en mN/m
9	50.30	0.42
12	47.41	1.31
16	42.15	0.21
20	35.41	0.50
25	27.68	0.39
36	4.94	0.30

En este trabajo, para el sistema agua/n-octano, la tensión interfacial obtenida por la simulación fue de 52.20 mN/m. En comparación con el valor experimental de 54.05 mN/m, este resultado obtenido es consistente con el experimental.

Luego, al sistema agua/n-octano se le adicionaron monocapas de surfactantes en la región interfacial para medir la capacidad reductora de tensión interfacial que presenta el SDS y verificar que el modelo de energía potencial GROMOS53A6 describe adecuadamente a este tipo de moléculas.

Como era de esperarse, la tensión interfacial disminuye a medida que aumentamos la concentración de surfactante SDS en la región interfacial. En nuestro caso, se obtuvo un mínimo de tensión interfacial cuando en la monocapas estaban presentes 36 moléculas de SDS. Usando esta cantidad de moléculas de surfactante, el área por molécula obtenido fue de 45.60

$\text{\AA}^2/\text{molécula}$ el cual esta por debajo del valor experimental de $50.30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Esto garantizaba que la región interfacial de la capa de agua estuviese completamente saturada de surfactante y por ende se logró predecir la capacidad del SDS para reducir la tensión interfacial del sistema agua/n-octano usando dinámica molecular.

Capítulo 6

Efecto del SDS sobre las propiedades interfaciales de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol

6.1. Introducción.

Experimentalmente, se ha estudiado la adsorción de SDS en la región interfacial de macroemulsiones y microemulsiones determinando la concentración optima de SDS necesario para preparar estos sistemas^{83,84}. De hecho, el SDS ha sido usado en la preparación experimental de microemulsiones O/W, sistemas bicontinuos y microemulsiones W/O1 en donde existe la presencia de sistemas agua/n-pentanol y agua/n-hexanol^{102–104}.

A nivel molecular, las técnicas de modelaje molecular como Dinámica Molecular (DM), han sido utilizadas para investigar el comportamiento de sistemas complejos. En DM, las velocidades son calculadas en el tiempo usando las ecuaciones de movimiento de Newton controlandose la presión y la temperatura del sistema con un posible barostato y termostato⁴⁸. Para esta técnica, las fuerzas que actúan sobre cada átomo en un paso del tiempo dado son determinadas sobre la base de una función de energía potencial empírica denominado Force Field (FF por sus siglas en inglés). En efecto, el comportamiento del SDS en las regiones interfaciales líquido-vapor y líquido-líquido han sido estudiadas usando simulaciones DM.

En el caso del SDS, varias simulaciones en solución y regiones interfaciales han sido desarrolladas^{105–107}. Sin embargo, pocos estudios han considerado el papel del surfactante SDS en las regiones interfaciales agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. Por esta razón, en este capítulo 6, a través de las simulaciones de DM, hemos decidido estudiar el comportamiento de los sistemas parcialmente inmiscibles agua/1-pentanol y agua/1-hexanol y el efecto que tiene sobre las propiedades interfaciales de estos sistemas la adición de una monocapa de SDS en la región interfacial.

6.2. Parte experimental

6.2.1. Detalles Computacionales

Todas las simulaciones fueron realizadas con el software GROMACS-4.5.5^{69–72}. Las moléculas de SDS, 1-pentanol y 1-hexanol fueron descritas usando el modelo de energía potencial

GROMOS53A6^{42,43}. En este caso, los grupos CH₃ y CH₂ de las moléculas son representados por una sola partícula. En la figura 6.1, se muestra una representación de la molécula de SDS. Los parámetros de este force field fueron obtenidos del servidor Automated Topology Builder (ATB)¹⁰⁸. El ATB usa las geometrías derivadas de cálculos cuánticos a un nivel B3LYP/6-31G* para calcular las cargas parciales de las moléculas, y construye una topología la cual es compatible con GROMOS53A6. En cambio, las moléculas de agua fueron descritas usando el modelo de energía potencial SPC.



Figura 6.1. Representación de la molécula de SDS usada en las simulaciones de los sistemas agua/SDS/alcohol.

Inicialmente, cajas de dimensiones $L_x=L_y=L_z=4.00$ nm con 1600 moléculas de agua, 300 moléculas de 1-pentanol y 265 moléculas de 1-hexanol fueron construidas para describir los sistemas aislados. Para este trabajo, las densidades experimentales de estos compuestos a 300 K fueron usadas. Luego, la minimización de la energía fue desarrollada sobre la configuración inicial usando el método steepest descent. Seguidamente, simulaciones tipo NVT (ensamble canónico) a 300 K fueron desarrolladas para equilibrar los sistemas aislados. Los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol fueron contruidos usando los sistemas aislados equilibrados. Para ello, las cajas aisladas de alcohol y agua fueron colocadas en contacto en el centro de una caja de dimensiones $L_x=L_y=4$ nm y $L_z=30$ nm. Las herramientas genbox y editconf del programa GROMACS-4.5.5 fueron utilizadas para la construcción de los sistemas. La longitud del eje z es lo suficientemente grande para acomodar las capas de los líquidos y prevenir la formación de una segunda región interfacial agua/alcohol. Los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol que fueron contruidos sin tomar en cuenta la solubilidad de estos alcoholes en agua con la finalidad de hacer menos complejos los sistemas a simular. Las herramientas genbox y editconf del programa GROMACS-4.5.5 fueron utilizadas para

la construcción de los sistemas. El modelo de simulación agua/1-pentanol y agua/1-hexanol es mostrado en la figura 6.2.

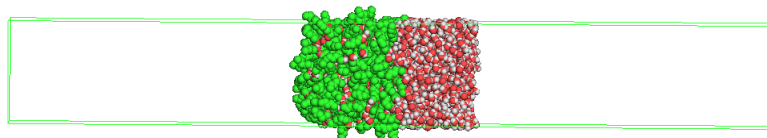


Figura 6.2. El modelo de simulación del sistema agua/1-alcohol. Las moléculas de agua son blanco y rojo y las cadenas de alcohol en verde.

Los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol fueron contruidos usando los sistemas aislados equilibrados. Las dimensiones de la cajas de simulación fueron $L_x=L_y=4\text{nm}$ y $L_z=30\text{ nm}$. A su vez, las monocapas de surfactante contenían 15, 20, 25, 30 y 36 moléculas de SDS y las dimensiones de la caja fueron de $4\times 4\text{ nm}^2$ en el plano xy. Estas monocapas fueron colocadas entre las capas de agua y alcohol. Después de la construcción, cada sistema fue optimizado usando el método steepest descent. En la figura 3, se muestra una representación del sistema agua/SDS/alcohol optimizado.

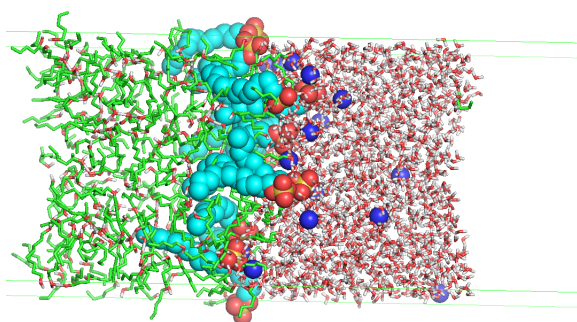


Figura 6.3. a) Representación de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol. Las moléculas de SDS se encuentran entre las dos capas.

Seguidamente, a todos los sistemas se le realizaron simulaciones de dinámica molecular tipo NVT a 300 K controlando la temperatura con el método de Berendsen⁴⁸. El algoritmo de

salto de rana³⁷ fue utilizado para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton con un paso del tiempo de 1 fs y donde las nuevas coordenadas fueron obtenidas cada 1 ps. Las condiciones periódicas fueron implementadas a lo largo de los ejes xyz. El método de Ewald⁷³ fue usado para calcular las interacciones electrostáticas y un radio de interacción de 1.4 nm fue utilizado para calcular las interacciones de vdW.

Las simulaciones de DM tipo NVT fueron iniciadas con una equilibración de 10 ns con velocidades iniciales que fueron calculadas usando una distribución maxweliana a 300 K. Este período de equilibración, fue seguido por una producción tipo NVT de 10 ns. Por último, las trayectorias obtenidas de la producción fueron almacenadas cada 1 ps para luego realizar el análisis de resultados.

6.3. Discusión de resultados

En esta parte, mencionaremos tres propiedades interfaciales fundamentales de los sistemas estudiados. Inicialmente, haremos referencia a la estimación de los espesores de película interfacial de los sistemas simulados. Luego, en la segunda parte mostraremos los resultados de tensión interfacial y por último, se muestra la orientación molecular del agua en la región interfacial de estos sistemas en estudio.

6.3.1. Perfiles de densidad de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol.

Por lo general, los perfiles de densidad dan información de la distribución de moléculas cerca de la región interfacial en sistemas inmiscibles y parcialmente inmiscibles. En este trabajo, se obtuvieron los perfiles de densidad de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol que fueron construidos sin tomar en cuenta la solubilidad de estos alcoholes en agua con la finalidad de hacer menos complejos los sistemas a simular. Los perfiles de densidad de algunos de los sistemas son mostrados en la figura 6.4.

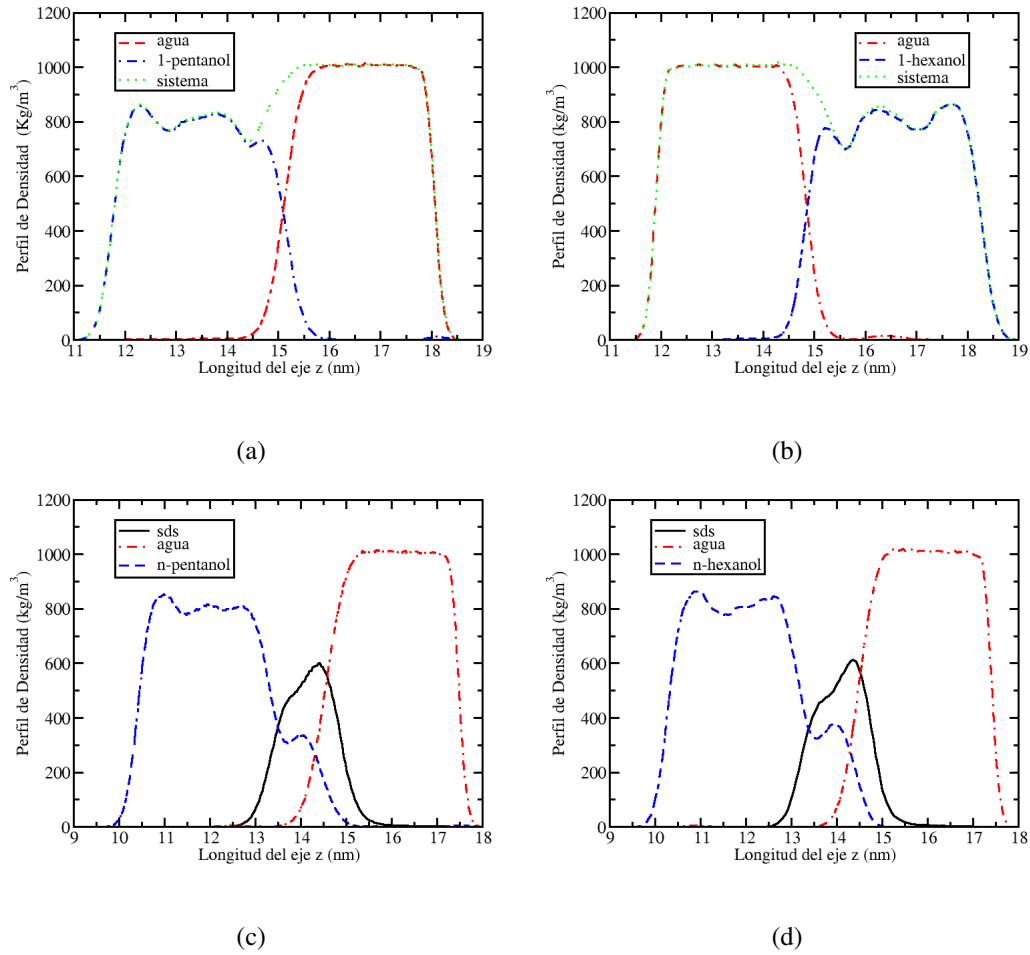


Figura 6.4. Perfiles de densidad de los sistemas obtenidos con GROMACS 4.5.5. a) agua/1-pentanol. b) agua/1-hexanol. c) agua/SDS/1-pentanol. d) agua/SDS/1-hexanol. 30 moléculas de SDS presentes en la región interfacial.

Estos perfiles de densidad son consistentes con las densidades de los líquidos utilizados (997 Kg/m^3 para el agua, 799 Kg/m^3 para el 1-pentanol y 806 Kg/m^3 para el 1-hexanol). A su vez, estos sistemas simulados por DM presentan una región interfacial variable en comparación con los sistemas hidrocarburo/agua. Sin embargo, a diferencia de los sistemas hidrocarburo/agua, los perfiles de densidad de las moléculas 1-pentanol y 1-hexanol presentan fluctuaciones considerables a lo largo del eje z. En cada uno de los sistemas estudiados, estos perfiles de densidad disminuyen a medida que nos acercamos a la región interfacial. Para el

1-pentanol, la disminución de la densidad fue del 20 por ciento y para el 1-hexanol fue del 10 por ciento. En cambio, el perfil de densidad del agua se mantiene uniforme a lo largo del eje z en cada uno de los sistemas estudiados.

Luego, usando estos perfiles de densidad se usaron los criterios 10-90 y 90-90 para estimar los espesores de película interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. Para calcular los espesores de película usando los perfiles de densidad de 1-pentanol y 1-hexanol, se utilizaron los máximos más cercanos a la región interfacial. En cambio, para los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol sólo se utilizó el criterio 90-90. En la tabla 6.1, se muestran los valores obtenidos.

Tabla 6.1. Espesores de película interfacial en Å de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol usando el criterio 10-90 y 90-90.

Sistema	Criterio 90-90	Criterio 10-90	
		Agua	Alcohol
agua/1-pentanol	7.77	7.31	7.91
agua/1-hexanol	6.39	5.92	6.57
agua/SDS(15)/1-pentanol	17.14	—	—
agua/SDS(20)/1-pentanol	19.01	—	—
agua/SDS(25)/1-pentanol	19.81	—	—
agua/SDS(30)/1-pentanol	19.65	—	—
agua/SDS(36)/1-pentanol	24.16	—	—
agua/SDS(15)/1-hexanol	17.00	—	—
agua/SDS(20)/1-hexanol	17.37	—	—
agua/SDS(25)/1-hexanol	20.28	—	—
agua/SDS(30)/1-hexanol	24.62	—	—
agua/SDS(36)/1-hexanol	27.61	—	—

En este trabajo, los espesores de película interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol usando el perfil de densidad del agua y el criterio 10-90 son 7.31 y 5.92 Å, res-

pectivamente. Estos valores de espesor de película interfacial son de mayor magnitud si lo comparamos con los sistemas agua/hidrocarburo (ver tabla 4.3).

Con este mismo criterio 10-90, la magnitud de los espesores de película interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol difieren en función del perfil de concentración que se utilice para ser calculado. Con el perfil de densidad del agua, los valores de espesor de película son menores en comparación con el obtenido usando el perfil de densidad de los alcoholes (ver tabla 6.1).

Es importante destacar que la naturaleza química de la moléculas simuladas influye considerablemente en la obtención de una región interfacial bien definida. Para el sistema agua/1-pentanol, la región interfacial es menos definida debido a la mayor solubilidad del 1-pentanol en agua ($S_{agua} = 4,50 \times 10^{-3}$ a 298.15 K)¹⁰⁹ en comparación con la solubilidad del 1-hexanol ($S_{agua} = 1,02 \times 10^{-3}$ a 298.15 K)¹¹⁰. Para los sistemas estudiados, podemos decir que el espesor de película interfacial obtenido para el sistema agua/1-hexanol es menor a la del sistema agua/1-pentanol debido a que la solubilidad del 1-hexanol en agua es menor a la solubilidad del 1-pentanol en agua. Por último, usando el criterio 90-90, el espesor de película interfacial presenta la misma tendencia que el criterio 10-90. En este caso, hemos encontrado una magnitud de 7.77 Å para el sistema agua/1-pentanol y 6.39 Å para el sistema agua/1-hexanol. Estos resultados son coherentes debido a que un sistema con miscibilidad parcial presenta altos valores de espesor de película interfacial.

De igual manera, para los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol se utilizó el criterio 90-90 para calcular los espesores de película. Los espesores de película obtenidos aumentan en función del tipo de alcohol utilizado. En este trabajo, hemos encontrado que los espesores de película interfacial de los sistemas agua/SDS/1-hexanol es de mayor magnitud en comparación con los sistemas agua/SDS/n-pentanol (ver tabla 6.1). Para este trabajo los espesores de película interfacial aumentan debido a la presencia de la monocapa auto-ensamblada de SDS ubicada en la región interfacial. También, en ambos sistemas la parte hidrofílica del surfactante penetra la capa de agua y la parte lipofílica del surfactante interacciona con un grupo de moléculas de alcohol presentes en la región interfacial (ver figura 6.4(c) y 6.4(d)). A su vez, la mayor magnitud del espesor de película interfacial del siste-

ma agua/SDS/1-hexanol sugiere una alta miscibilidad de las dos fases. Estos resultados son consistentes con la naturaleza química de las especies utilizadas.

6.3.2. Tensión interfacial y energía de formación de la interfaz de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol

En esta parte, se calcularon las tensiones interfaciales de los sistemas simulados usando el modelo de Kirwood-Buff. Para ello, se estimaron los promedios de los tensores de presión de los sistemas estudiados. En cada uno de los cálculos realizados, la longitud del eje z correspondía a las dimensiones de las capas que conformaban el sistema en estudio. Los sistemas simulados presentaban un espacio vacío a los extremos de la caja. En la tabla 6.2, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6.2. Tensión interfacial (σ) de los sistemas agua/SDS/alcohol. 10 ns de simulación NPT a 300 K fueron utilizados para estimar el promedio.

sistema estudiado	Tensión interfacial en mN/m	sistema estudiado	Tensión interfacial en mN/m
agua/1-pentanol	11.82	agua/1-hexanol	12.46
agua/SDS(15)/1-pentanol	11.47	agua/SDS(15)/1-hexanol	11.63
agua/SDS(20)/1-pentanol	10.07	agua/SDS(20)/1-hexanol	11.77
agua/SDS(25)/1-pentanol	9.77	agua/SDS(25)/1-hexanol	9.22
agua/SDS(30)/1-pentanol	9.28	agua/SDS(30)/1-hexanol	9.95
agua/SDS(36)/1-pentanol	7.23	agua/SDS(36)/1-hexanol	9.02

Las tensiones interfaciales de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol obtenidas en este trabajo son mayores en comparación con los valores experimentales reportados a 25 °C. Estos resultados indican que el uso de los modelos de energía potencial GROMOS53A6 tipo coarse grained y SPC en conjunto, no reproducen de forma adecuada las tensiones interfaciales de sistemas parcialmente inmiscibles usando el modelo de Kirwood-Buff. A su vez,

las configuraciones de los sistemas utilizadas para desarrollar las simulaciones permitieron estimar las tensiones interfaciales tomando en cuenta sólo la formación de una única región interfacial entre las capas de los líquidos parcialmente inmiscibles.

Seguidamente, se evaluó la capacidad del surfactante SDS para reducir la tensión interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. Para ello, se utilizó una monocapa de SDS que saturaba la superficie de la capa de agua en la región interfacial. Para este trabajo, el punto de saturación corresponde al sistema con 30 moléculas de SDS cuya área por molécula es $53 \text{ \AA}^2$.

El surfactante SDS redujo la tensión interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol en un 20.1 por ciento y 21.6 por ciento, respectivamente. Esta reducción es baja en comparación con sistemas agua/hidrocarburo saturados con SDS en donde la capacidad de reducción de la tensión interfacial fue del 85 por ciento. Por ejemplo, Xu et. al.⁹⁶ reportaron para un sistema n-dodecano/agua una tensión interfacial de 56.23 mN/m y luego para este sistema saturado con SDS reportaron una tensión interfacial de 8.79 mN/m. En este trabajo, para el sistema n-octano/SDS/agua/SDS/n-octano la tensión interfacial se redujo de 52.20 a 4.94 mN/m (ver tabla 5.6). Estos resultados nos permiten concluir que el surfactante SDS reduce en menor proporción la tensión interfacial de los sistemas parcialmente inmiscibles. Adicionalmente, se determinaron las energías de interacción (BE) de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol con la finalidad de determinar la estabilidad de los sistemas estudiados. En este estudio, las energías de interacción fueron estimadas con las ecuaciones 6.1 y 6.2.

$$BE_{\text{agua/alcohol}} = \frac{E_{\text{agua/alcohol}} - (E_{\text{agua}} + E_{\text{alcohol}})}{A} \quad (6.1)$$

$$BE_{\text{agua/SDS/alcohol}} = \frac{E_{\text{agua/alcohol}} - (E_{\text{SDS}} + E_{\text{agua/alcohol}})}{A} \quad (6.2)$$

Aquí, la ecuación 6.1 se utilizó para calcular la energía de interacción de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. En esta ecuación 6.1, los términos $E_{\text{agua/alcohol}}$, E_{agua} y E_{alcohol} corresponden a las energías totales del sistema agua/alcohol, la capa de agua y la capa de

alcohol, respectivamente. En cambio, para los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol se utilizó la ecuación 6.2 que incluye el término E_{SDS} , el cual corresponde a la energía total de la monocapa de surfactante. A su vez, las energías de interacción fueron divididas por el área del plano xy de la caja de simulación y la de los sistemas agua/SDS(30)/1-pentanol y agua/SDS(30)/1-hexanol fueron divididas por el número de moléculas de SDS presentes en la monocapa. En todo los casos se utilizaron las energías totales obtenidas de las trayectorias de la simulaciones. Los valores de energía de interacción para agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS(30)/1-pentanol y agua/SDS(30)/1-hexanol se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Energías de interacción (BE) en J/m^2 de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS(30)/1-pentanol y agua/SDS(30)/1-hexanol simulados en este trabajo.

sistema estudiado	BE en J/m^2	sistema estudiado	BE en J/m^2
agua/1-pentanol	-0.4580	agua/1-hexanol	-0.4608
agua/SDS(30)/1-pentanol	-0.8682	agua/SDS(30)/1-hexanol	-0.8638

Por lo general, la energía de interacción da una medida de la estabilidad de un sistema y siempre es negativa. Por lo tanto, el sistema agua/1-hexanol es ligeramente más estable que el sistema agua/1-pentanol. Este comportamiento coincide con la solubilidad que presentan el 1-pentanol y el 1-hexanol en agua. En este caso, el 1-hexanol es menos soluble en agua y genera un sistema parcialmente inmiscible más estable. En cambio, la adición de moléculas de SDS a la región interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol aumenta la estabilidad de estos sistemas en la misma proporción. Sin embargo, las energías de interacción obtenidas sugieren que el sistema agua/SDS/1-pentanol es más estable que el sistema agua/SDS/1-hexanol (ver tabla 6.3).

De igual manera, se determinó la energía de formación de la interfaz (EFI) de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol que permite medir también la estabilidad de estos sistemas. Para realizar este cálculo se utilizó la ecuación 6.3:

$$EFI_{\text{agua/SDS/alcohol}} = \frac{E_{\text{agua/alcohol}} - (n_{\text{surfactante}} \times E_{\text{SDS,aislado}} + E_{\text{agua/alcohol}})}{n_{\text{surfactante}}} \quad (6.3)$$

Aquí, los términos $E_{\text{agua/alcohol}}$, $E_{\text{agua/alcohol}}$ y $E_{\text{SDS,aislado}}$ son las energías totales del sistema agua/SDS/alcohol, del sistema agua/alcohol y de una molécula aislada de SDS. El término $n_{\text{surfactante}}$, corresponde al número de moléculas de SDS presentes en la monocapa. Los resultados se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Energías de formación de la interfaz (EFI) en kJ/mol de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol simulados por dinámica molecular.

sistema estudiado	EFI en kJ/mol	sistema estudiado	EFI en kJ/mol
agua/SDS(15)/1-pentanol	-282.41	agua/SDS(15)/1-hexanol	-281.65
agua/SDS(20)/1-pentanol	-282.68	agua/SDS(20)/1-hexanol	-279.73
agua/SDS(25)/1-pentanol	-282.40	agua/SDS(25)/1-hexanol	-278.46
agua/SDS(30)/1-pentanol	-278.77	agua/SDS(30)/1-hexanol	-277.34
agua/SDS(36)/1-pentanol	-275.05	agua/SDS(36)/1-hexanol	-273.88

Al igual que la energía de interacción, la energía de formación de la interfaz (EFI) es negativa. Esto significa que la adición de una molécula de surfactante a la región interfacial debe inducir la disminución de la energía del sistema y por ende hacerlo más estable.

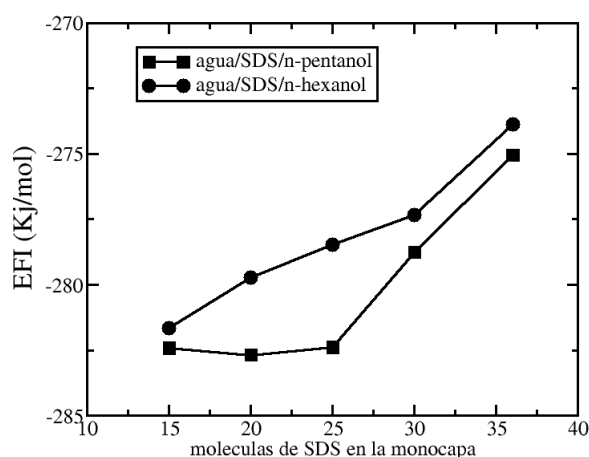


Figura 6.5. Energía de formación de la interfaz en función del número de moléculas de SDS presentes en la región interfacial.

Esta disminución de la energía es debida a las interacciones moleculares surfactante/agua y surfactante/alcohol que se presentan en el sistema. En la figura 6.5, se muestra el cambio de EFI en función del número de moléculas de surfactantes presentes en la región interfacial. En este caso, la energía de formación de la interfaz indica que el sistema agua/SDS/1-pentanol es más estable que el sistema agua/SDS/1-hexanol. Según la figura 6.5, el sistema agua/1-hexanol presenta dos cambios de inflexión en la curva IFE. La primera inflexión se presenta cuando la monocapa contiene 20 moléculas de SDS y la segunda con 30 moléculas de SDS. Para el caso del sistema agua/1-pentanol, la inflexión en la curva se presenta con 25 moléculas de SDS.

También se puede destacar que la energía de interacción y la energía de formación de la interfaz permiten predecir la estabilidad de los sistemas estudiados. En este caso, a menor concentración de SDS, los sistemas estudiados son más estables. Especialmente, en este estudio, el sistema agua/SDS/1-pentanol presenta una mayor estabilización a menores concentraciones de SDS ó por debajo del punto de saturación.

6.3.3. Orientación molecular del agua en la región interfacial de los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol.

La orientación de las moléculas de agua puede ser definida como el coseno del ángulo (θ_i) entre el vector unitario en la dirección del momento dipolar (μ) y el vector normal a la interfaz ($\vec{n}_z$):

$$\cos\theta_i = \mu \cdot \vec{n}_z \quad (6.4)$$

En la figura 6.6, se muestra la orientación de las moléculas de agua en la región interfacial de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol.

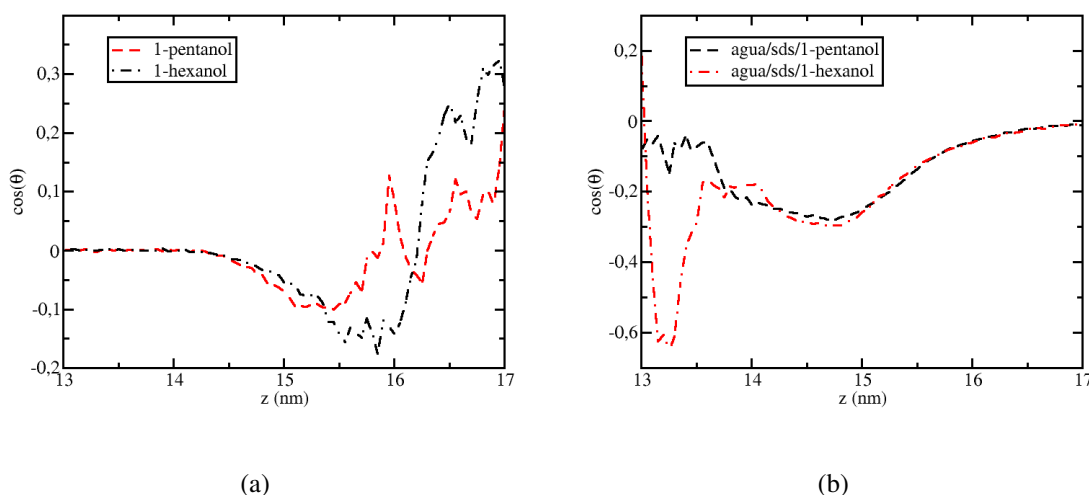


Figura 6.6. Orientación de las moléculas de agua en función de la longitud del eje z de la celda. Esta zona corresponde a la región interfacial. a) sistemas agua/alcohol. b) sistemas agua/SDS/alcohol.

Por lo general, el arreglo que presentan las moléculas de agua en la región interfacial son diferentes a la que presente en el seno del líquido. En el seno del agua líquida, las interacciones son equivalentes y las orientaciones de las moléculas de agua son isotrópicas. Esto significa que las moléculas de agua no deben ser orientadas de una forma especial para formar puentes de hidrógeno y el número de enlaces de este tipo debe ser muy alto en el seno

del agua líquida. Sin embargo, en una interfaz, el número de moléculas de agua es muy bajo y por ende se forman menos puentes de hidrógeno y las moléculas se ven obligadas a ser reorientadas.

En la figura 6.6 (a), se puede observar la orientación molecular del agua en los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol a lo largo del eje z de la caja de simulación. En el seno del agua líquida cuya región está comprendido entre 13 y 14 nm, la orientación molecular del agua no cambia y por eso el $\cos(\theta)$ es cero. Sin embargo, en la región interfacial que comienza en 14.5 nm se presenta una variación del $\cos(\theta)$ debido a la reorientación de las moléculas de agua para poder formar puentes de hidrógeno con el grupo OH de las moléculas de alcohol ubicadas en la región interfacial. Para el sistema agua/1-hexanol, el efecto de reorientación es más pronunciado por ser este el sistema más inmiscible.

Por último, en la figura 6.6 (b) se muestra la orientación molecular del agua en los sistemas agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol. En este caso, los cambios en la orientación del agua son de mayor magnitud en comparación con los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. Este comportamiento se debe a las interacciones de las moléculas de agua presente en la región interfacial con la parte hidrofílica de las moléculas de SDS y los grupos OH de las moléculas de alcohol ubicadas en dicha región interfacial.

Para el sistema agua/SDS/1-pentanol, el $\cos(\theta)$ cambia muy poco en la región interfacial comprendida entre 13 y 14 nm cercana a la capa de 1-pentanol. Sin embargo, a partir de los 14.5 nm los cambios de orientación molecular del agua son de mayor magnitud. En esta región se encuentra mayor presencia de moléculas de SDS.

También, para el sistema agua/SDS/1-hexanol, el $\cos(\theta)$ cambia considerablemente en la región interfacial ubicada entre 13 y 14 nm cercana a la capa de 1-hexanol. En cambio, a partir de los 14.5 nm presenta el mismo comportamiento que el sistema con 1-pentanol. Este comportamiento sugiere que la reorientación molecular del agua en la región interfacial entre 14.5 nm y 17 nm es debida al grupo hidrofílico de las moléculas de SDS.

Capítulo 7

Conclusiones generales

En este trabajo, se logró determinar las diferentes propiedades interfaciales de los sistemas bifásicos (sistemas con dos fases) y trifásicos (sistemas con tres fases: fase acuosa, fase orgánica y región interfacial) estudiados. Las conclusiones de los resultados obtenidos son presentadas por cada uno de los diferentes capítulos mostrados.

En el capítulo 3, se muestra que la metodología implementada en nuestro laboratorio usando la técnica de dinámica molecular clásica con los programas GROMACS-4.5.5 y DL-POLY 4.0 permite estimar las propiedades interfaciales de los sistemas agua/hidrocarburo estudiados. En particular, la combinación de los modelos de energía potencial OPLS-AA y SPC-E permiten estimar las propiedades interfaciales como la tensión superficial y el espesor de película interfacial de los sistemas simulados. A su vez, la combinación de los modelos OPLS-AA y TIP4P permiten de igual manera predecir la tendencia de las propiedades estudiadas de los sistemas agua/hidrocarburo.

El modelo mecánico, el cual usa los tensores de presión local, predice adecuadamente la tensión interfacial de los sistemas agua/hidrocarburo. Sin embargo, este método depende exclusivamente del tipo de modelo de energía potencial utilizado y la presencia de una interfaz plana.

Por lo general, los perfiles de densidad obtenidos para el agua fueron uniformes. En cambio, los perfiles de densidad de los hidrocarburos presentaron ciertas fluctuaciones en su valor especialmente cerca de la región interfacial. Este comportamiento es debido al rearrreglo de las cadenas hidrocarbonadas cerca de la región interfacial para minimizar la repulsión con las moléculas de agua ubicada en la región interfacial y el uso del potencial de Lennard-Jones usado para la descripción de las moléculas.

El uso de los modelos de energía potencial SPC y OPLS-AA predicen las magnitudes de las propiedades interfaciales como la tensión interfacial por debajo del valor experimental. De igual manera, las densidades obtenidas usando los modelos de energía potencial SPC y OPLS-AA difieren del valor experimental.

En cuanto a la energía de interacción obtenida, la estabilidad de los sistemas inmiscibles agua/hidrocarburo aumenta en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En el capítulo 4, los perfiles de densidad obtenidos para el agua y n-hexano fueron unifor-

mes. En cambio, los perfiles de densidad para el tolueno y ciclohexano presentaron ciertas fluctuaciones en su valor especialmente cerca de la región interfacial.

Cabe destacar que la tensión interfacial y el espesor de película obtenido para el sistema n-hexano/agua fueron de 52.03 mN/m y 0.403 nm usando el modelo SPC-E y el criterio 90-90. Para el caso del 1-butanol, se estimaron las concentraciones interfaciales en 29.28, 30.88 y 32.25 Å²/molécula en los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua usando el mismo modelo para el agua.

A su vez, se encontró que el 1-butanol tiene mayor capacidad para reducir la tensión interfacial de los sistemas estudiados. Sin embargo, se presenta una excepción para el sistema agua/ciclohexano donde el 2-butanol generó una mayor disminución en la tensión interfacial. En cuanto al área interfacial ocupada por el 1-butanol esta propiedad aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del 2-butanol, no se encontró dicha tendencia.

En el capítulo 5, se lograron determinar las propiedades interfaciales de los sistemas vacío /SDS/agua usando dinámica molecular. En el punto de saturación, el área por molécula de SDS en agua fue de 53.3 Å² y la energía necesaria para la formación de la interfaz fue de -189.79 kJ/mol. Estos resultados muestran que las interacciones del SDS con el agua son efectivas cuando la superficie está saturada con el SDS. Adicionalmente, la película interfacial aumenta en función de la concentración de surfactante SDS en la región interfacial.

Es importante señalar que se determinó que el número de moléculas de agua presentes en la primera capa de hidratación aumenta en función del número de moléculas de surfactante presentes en la región interfacial. En el punto de saturación de la superficie del agua, el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación corresponde a 19.74 moléculas.

También, se determinó la capacidad que tiene el SDS de reducir la tensión interfacial en un sistema agua/n-octano. Para los sistemas agua/n-octano y agua/sds/n-octano se encontró que los espesores de película interfacial aumentan en función del número de moléculas de surfactantes presentes en la región interfacial y se obtuvo un mínimo de tensión interfacial de 4.94 mN/m y un valor máximo de espesor de película de 19.22 Å usando el force field GRO-MOS53A6. Los resultados obtenidos de las simulaciones fueron consistentes con valores

obtenidos experimentalmente. Particularmente, estos valores son debidos a la buena interacción que existe entre el grupo hidrofílico del surfactante y las moléculas de agua, lo cual genera una disminución de la tensión interfacial y un aumento del espesor de película.

Para el capítulo 6, donde se realizaron simulaciones de dinámica molecular de los sistemas agua/1-pentanol, agua/1-hexanol, agua/SDS/1-pentanol y agua/SDS/1-hexanol con la finalidad de determinar las tensiones interfaciales, los perfiles de densidad y la orientación molecular del agua en la región interfacial de los sistemas simulados. Los modelos de energía potencial GROMOS53A6 y SPC utilizados para describir las moléculas de 1-pentanol, 1-hexanol, SDS y agua permitieron describir las propiedades interfaciales de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol. Las tensiones obtenidas para estos sistemas no fueron consistentes con los valores reportados experimentalmente. A su vez, los espesores de película interfacial de los sistemas agua/1-pentanol y agua/1-hexanol aumentaron en función de la solubilidad del alcohol en agua.

Adicionalmente, se estudio el efecto del surfactante SDS en las propiedades interfaciales de los sistemas agua/1-pentanol y agua 1-hexanol. La capacidad del SDS para disminuir la tensión interfacial de los sistemas fue baja en comparación con sistemas hidrocarburo/agua. Este comportamiento generalmente se presenta en sistemas de baja tensión interfacial. Por último, usando las energías de interacción y la energía de formación de la interfaz se logró determinar la estabilidad de los sistemas simulados. El sistema agua/1-hexanol es más estable que el sistema agua/1-pentanol. En cambio con la adición del surfactante SDS en la región interfacial, el sistema agua/SDS/1-pentanol fue el más estable.

Apéndices

Apéndice A

Ejemplo de algunas topologías usadas en este trabajo.

A.1. Topología del agua.

```
;Parameter level
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ  fudgeQQ
    1          3             yes          0.5000   0.5000

[ atomtypes ]
;type      mass      charge      ptype      param1      param2
OW         15.99900  -0.847600   A          0.316557    0.650194
HW         1.00800   0.423800   A          0.000000    0.000000

;Molecular level
[ moleculetype ]
; moleculename  nrexcl
                OH2      3

[ atoms ]
; atomnr  type  resnr  residue
    1     OW    1    OH2      OW      0    -0.8476    15.9990
    2     HW    1    OH2      HW      0     0.4238     1.0080
    3     HW    1    OH2      HW      0     0.4238     1.0080
```

```

[ bonds ]
;   ai      aj      func  param1  param2  param3

[ angles ]
;   ai      aj      ak      func  param1  param2  param3

[ dihedrals ]
;   ai      aj      ak      al      func  param1  param2  param3  param4

[ constraints ]
;   ai      aj      func  param1  param2  param3
    1        2        1      0.10000
    1        3        1      0.10000
    2        3        1      0.16240

```

A.2. Topología del n-hexano.

```

;Parameter level
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule  gen-pairs      fudgeLJ  fudgeQQ
    1                3              yes          0.5000  0.5000

[ atomtypes ]
;type      mass      charge  ptype      param1      param2
CT        12.01100  -0.180000  A          0.350000    0.276144
HC         1.00800   0.060000  A          0.250000    0.125520

[ moleculetype ]
; moleculename  nrexcl
      C6H14      3

[ atoms ]
; atomnr  type  resnr  residue
    1    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1800   12.0110
    2    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1200   12.0110
    3    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1200   12.0110
    4    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1200   12.0110
    5    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1200   12.0110
    6    CT    1    C6H14    CT      0   -0.1800   12.0110
    7    HC    1    C6H14    HC      0    0.0600    1.0080
    8    HC    1    C6H14    HC      0    0.0600    1.0080

```

9	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
10	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
11	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
12	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
13	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
14	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
15	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
16	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
17	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
18	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
19	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080
20	HC	1	C6H14	HC	0	0.0600	1.0080

[bonds]

;	ai	aj	func	param1	param2	param3
	1	2	1	0.15290	224262.40000	
	1	7	1	0.10900	284512.00000	
	1	8	1	0.10900	284512.00000	
	1	9	1	0.10900	284512.00000	
	2	3	1	0.15290	224262.40000	
	2	10	1	0.10900	284512.00000	
	2	11	1	0.10900	284512.00000	
	3	4	1	0.15290	224262.40000	
	3	12	1	0.10900	284512.00000	
	3	13	1	0.10900	284512.00000	
	4	5	1	0.15290	224262.40000	
	4	14	1	0.10900	284512.00000	
	4	15	1	0.10900	284512.00000	
	5	6	1	0.15290	224262.40000	
	5	16	1	0.10900	284512.00000	
	5	17	1	0.10900	284512.00000	
	6	18	1	0.10900	284512.00000	
	6	19	1	0.10900	284512.00000	
	6	20	1	0.10900	284512.00000	

[angles]

;	ai	aj	ak	func	param1	param2	param3
	2	1	7	1	110.70000	313.80000	
	2	1	8	1	110.70000	313.80000	
	2	1	9	1	110.70000	313.80000	
	7	1	8	1	107.80000	276.14400	
	7	1	9	1	107.80000	276.14400	
	8	1	9	1	107.80000	276.14400	

1	2	3	1	112.70000	488.27280
1	2	10	1	110.70000	313.80000
1	2	11	1	110.70000	313.80000
3	2	10	1	110.70000	313.80000
3	2	11	1	110.70000	313.80000
10	2	11	1	107.80000	276.14400
2	3	4	1	112.70000	488.27280
2	3	12	1	110.70000	313.80000
2	3	13	1	110.70000	313.80000
4	3	12	1	110.70000	313.80000
4	3	13	1	110.70000	313.80000
12	3	13	1	107.80000	276.14400
3	4	5	1	112.70000	488.27280
3	4	14	1	110.70000	313.80000
3	4	15	1	110.70000	313.80000
5	4	14	1	110.70000	313.80000
5	4	15	1	110.70000	313.80000
14	4	15	1	107.80000	276.14400
4	5	6	1	112.70000	488.27280
4	5	16	1	110.70000	313.80000
4	5	17	1	110.70000	313.80000
6	5	16	1	110.70000	313.80000
6	5	17	1	110.70000	313.80000
16	5	17	1	107.80000	276.14400
5	6	18	1	110.70000	313.80000
5	6	19	1	110.70000	313.80000
5	6	20	1	110.70000	313.80000
18	6	19	1	107.80000	276.14400
18	6	20	1	107.80000	276.14400
19	6	20	1	107.80000	276.14400

[dihedrals]

;	ai	aj	ak	al	func	param1	param2	param3	param4
	7	1	2	3	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	7	1	2	10	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	7	1	2	11	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	8	1	2	3	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	8	1	2	10	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	8	1	2	11	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	9	1	2	3	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	9	1	2	10	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	9	1	2	11	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
	1	2	3	4	5	5.43920	-0.20920	0.83680	0.0

1	2	3	12	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
1	2	3	13	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
10	2	3	4	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
10	2	3	12	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
10	2	3	13	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
11	2	3	4	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
11	2	3	12	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
11	2	3	13	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
2	3	4	5	5	5.43920	-0.20920	0.83680	0.0
2	3	4	14	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
2	3	4	15	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
12	3	4	5	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
12	3	4	14	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
12	3	4	15	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
13	3	4	5	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
13	3	4	14	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
13	3	4	15	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
3	4	5	6	5	5.43920	-0.20920	0.83680	0.0
3	4	5	16	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
3	4	5	17	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
14	4	5	6	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
14	4	5	16	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
14	4	5	17	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
15	4	5	6	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
15	4	5	16	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
15	4	5	17	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
4	5	6	18	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
4	5	6	19	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
4	5	6	20	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
16	5	6	18	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
16	5	6	19	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
16	5	6	20	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
17	5	6	18	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
17	5	6	19	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0
17	5	6	20	5	0.00000	0.00000	1.25520	0.0

A.3. Topología del SDS.

```
; Include forcefield parameters
#include "gromos53a6.ff/forcefield.itp"
```

```

[ moleculetype ]
; Name      nrexcl
SDS         3
[ atoms ]
;  nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass  total_charge
   1    C     1     SDS    C     0    0.063  12.0110
   2   HC     1     SDS    H     0    0.004   1.0080
   3   HC     1     SDS    H     0    0.004   1.0080
   4    C     1     SDS    C     1   -0.188  12.0110
   5   HC     1     SDS    H     1    0.039   1.0080
   6   HC     1     SDS    H     1    0.039   1.0080
   7   HC     1     SDS    H     1    0.039   1.0080      ;  0.000
   8    C     1     SDS    C     2   -0.054  12.0110
   9   HC     1     SDS    H     2    0.027   1.0080
  10   HC     1     SDS    H     2    0.027   1.0080      ;  0.000
  11    C     1     SDS    C     3   -0.054  12.0110
  12   HC     1     SDS    H     3    0.027   1.0080
  13   HC     1     SDS    H     3    0.027   1.0080      ;  0.000
  14    C     1     SDS    C     4   -0.054  12.0110
  15   HC     1     SDS    H     4    0.027   1.0080
  16   HC     1     SDS    H     4    0.027   1.0080      ;  0.000
  17    C     1     SDS    C     5   -0.054  12.0110
  18   HC     1     SDS    H     5    0.027   1.0080
  19   HC     1     SDS    H     5    0.027   1.0080      ;  0.000
  20    C     1     SDS    C     6   -0.054  12.0110
  21   HC     1     SDS    H     6    0.027   1.0080
  22   HC     1     SDS    H     6    0.027   1.0080      ;  0.000
  23    C     1     SDS    C     7   -0.054  12.0110
  24   HC     1     SDS    H     7    0.027   1.0080
  25   HC     1     SDS    H     7    0.027   1.0080      ;  0.000
  26    C     1     SDS    C     8   -0.054  12.0110
  27   HC     1     SDS    H     8    0.027   1.0080
  28   HC     1     SDS    H     8    0.027   1.0080      ;  0.000
  29    C     1     SDS    C     9   -0.054  12.0110
  30   HC     1     SDS    H     9    0.027   1.0080
  31   HC     1     SDS    H     9    0.027   1.0080      ;  0.000
  32    C     1     SDS    C    10   -0.012  12.0110
  33   HC     1     SDS    H    10    0.006   1.0080
  34   HC     1     SDS    H    10    0.006   1.0080      ;  0.000
  35    C     1     SDS    C    11    0.204  12.0110
  36   HC     1     SDS    H    11    0.029   1.0080
  37   HC     1     SDS    H    11    0.029   1.0080

```

```

38   OA      1   SDS      O    12   -0.445  15.9994
39 SDmso     1   SDS      S    13    0.950  32.0600
40   OM      1   SDS      O    14   -0.589  15.9994
41   OM      1   SDS      O    15   -0.589  15.9994
42   OM      1   SDS      O    16   -0.589  15.9994      ; -1.000
43  NA+      1   SDS      Na   17    1.000  22.9898      ;  0.000
; total charge of the molecule:  0.000

```

[bonds]

```

;  ai  aj  funct  c0      c1
   1   2    2  0.1100  1.2100e+07
   1   3    2  0.1100  1.2100e+07
   1   4    2  0.1530  7.1500e+06
   1   8    2  0.1530  7.1500e+06
   4   5    2  0.1100  1.2100e+07
   4   6    2  0.1100  1.2100e+07
   4   7    2  0.1090  1.2300e+07
   8   9    2  0.1100  1.2100e+07
   8  10    2  0.1100  1.2100e+07
   8  11    2  0.1530  7.1500e+06
  11  12    2  0.1100  1.2100e+07
  11  13    2  0.1100  1.2100e+07
  11  14    2  0.1530  7.1500e+06
  14  15    2  0.1100  1.2100e+07
  14  16    2  0.1100  1.2100e+07
  14  17    2  0.1530  7.1500e+06
  17  18    2  0.1100  1.2100e+07
  17  19    2  0.1100  1.2100e+07
  17  20    2  0.1530  7.1500e+06
  20  21    2  0.1100  1.2100e+07
  20  22    2  0.1100  1.2100e+07
  20  23    2  0.1530  7.1500e+06
  23  24    2  0.1100  1.2100e+07
  23  25    2  0.1100  1.2100e+07
  23  26    2  0.1530  7.1500e+06
  26  27    2  0.1100  1.2100e+07
  26  28    2  0.1100  1.2100e+07
  26  29    2  0.1530  7.1500e+06
  29  30    2  0.1100  1.2100e+07
  29  31    2  0.1100  1.2100e+07
  29  32    2  0.1530  7.1500e+06
  32  33    2  0.1100  1.2100e+07
  32  34    2  0.1100  1.2100e+07

```

32	35	2	0.1520	5.4300e+06
35	36	2	0.1100	1.2100e+07
35	37	2	0.1100	1.2100e+07
35	38	2	0.1435	6.1000e+06
38	39	2	0.1640	3.3800e+06
39	40	2	0.1500	8.3700e+06
39	41	2	0.1500	8.3700e+06
39	42	2	0.1500	8.3700e+06

[pairs]

; ai aj funct ; all 1-4 pairs but the ones excluded in GROMOS itp

1	12	1
1	13	1
1	14	1
2	5	1
2	6	1
2	7	1
2	9	1
2	10	1
2	11	1
3	5	1
3	6	1
3	7	1
3	9	1
3	10	1
3	11	1
4	9	1
4	10	1
4	11	1
5	8	1
6	8	1
7	8	1
8	15	1
8	16	1
8	17	1
9	12	1
9	13	1
9	14	1
10	12	1
10	13	1
10	14	1
11	18	1
11	19	1

11	20	1
12	15	1
12	16	1
12	17	1
13	15	1
13	16	1
13	17	1
14	21	1
14	22	1
14	23	1
15	18	1
15	19	1
15	20	1
16	18	1
16	19	1
16	20	1
17	24	1
17	25	1
17	26	1
18	21	1
18	22	1
18	23	1
19	21	1
19	22	1
19	23	1
20	27	1
20	28	1
20	29	1
21	24	1
21	25	1
21	26	1
22	24	1
22	25	1
22	26	1
23	30	1
23	31	1
23	32	1
24	27	1
24	28	1
24	29	1
25	27	1
25	28	1
25	29	1

26	33	1
26	34	1
26	35	1
27	30	1
27	31	1
27	32	1
28	30	1
28	31	1
28	32	1
29	36	1
29	37	1
29	38	1
30	33	1
30	34	1
30	35	1
31	33	1
31	34	1
31	35	1
32	39	1
33	36	1
33	37	1
33	38	1
34	36	1
34	37	1
34	38	1
35	40	1
35	41	1
35	42	1
36	39	1
37	39	1

[angles]

;	ai	aj	ak	funct	angle	fc
	2	1	3	2	107.00	987.00
	2	1	4	2	109.00	842.00
	2	1	8	2	109.00	842.00
	3	1	4	2	109.00	842.00
	3	1	8	2	109.00	842.00
	4	1	8	2	111.00	530.00
	1	4	5	2	109.00	842.00
	1	4	6	2	109.00	842.00
	1	4	7	2	114.00	928.00
	5	4	6	2	107.00	987.00

5	4	7	2	107.00	987.00
6	4	7	2	107.00	987.00
1	8	9	2	109.00	842.00
1	8	10	2	109.00	842.00
1	8	11	2	120.00	560.00
9	8	10	2	107.00	987.00
9	8	11	2	109.00	842.00
10	8	11	2	109.00	842.00
8	11	12	2	109.00	842.00
8	11	13	2	109.00	842.00
8	11	14	2	120.00	560.00
12	11	13	2	107.00	987.00
12	11	14	2	109.00	842.00
13	11	14	2	109.00	842.00
11	14	15	2	109.00	842.00
11	14	16	2	109.00	842.00
11	14	17	2	111.00	530.00
15	14	16	2	107.00	987.00
15	14	17	2	109.00	842.00
16	14	17	2	109.00	842.00
14	17	18	2	109.00	842.00
14	17	19	2	109.00	842.00
14	17	20	2	111.00	530.00
18	17	19	2	107.00	987.00
18	17	20	2	109.00	842.00
19	17	20	2	109.00	842.00
17	20	21	2	109.00	842.00
17	20	22	2	109.00	842.00
17	20	23	2	111.00	530.00
21	20	22	2	107.00	987.00
21	20	23	2	109.00	842.00
22	20	23	2	109.00	842.00
20	23	24	2	109.00	842.00
20	23	25	2	109.00	842.00
20	23	26	2	111.00	530.00
24	23	25	2	107.00	987.00
24	23	26	2	109.00	842.00
25	23	26	2	109.00	842.00
23	26	27	2	109.00	842.00
23	26	28	2	109.00	842.00
23	26	29	2	111.00	530.00
27	26	28	2	107.00	987.00
27	26	29	2	109.00	842.00

28	26	29	2	109.00	842.00
26	29	30	2	109.00	842.00
26	29	31	2	109.00	842.00
26	29	32	2	111.00	530.00
30	29	31	2	107.00	987.00
30	29	32	2	109.00	842.00
31	29	32	2	109.00	842.00
29	32	33	2	109.00	842.00
29	32	34	2	109.00	842.00
29	32	35	2	111.00	530.00
33	32	34	2	107.00	987.00
33	32	35	2	109.00	842.00
34	32	35	2	109.00	842.00
32	35	36	2	109.00	842.00
32	35	37	2	109.00	842.00
32	35	38	2	109.50	320.00
36	35	37	2	107.00	987.00
36	35	38	2	110.00	739.00
37	35	38	2	110.00	739.00
35	38	39	2	115.00	50.00
38	39	40	2	105.00	1320.00
38	39	41	2	105.00	1320.00
38	39	42	2	105.00	1320.00
40	39	41	2	113.00	2120.00
40	39	42	2	113.00	2120.00
41	39	42	2	113.00	2120.00

[dihedrals]

; GROMOS improper dihedrals

; ai	aj	ak	al	funct	angle	fc
------	----	----	----	-------	-------	----

[dihedrals]

; ai	aj	ak	al	funct	ph0	cp	mult
8	1	4	5	1	0.00	3.77	3
4	1	8	11	1	0.00	3.77	3
1	8	11	14	1	0.00	3.77	3
8	11	14	17	1	0.00	3.77	3
11	14	17	20	1	0.00	3.77	3
14	17	20	23	1	0.00	3.77	3
17	20	23	26	1	0.00	3.77	3
20	23	26	29	1	0.00	3.77	3
23	26	29	32	1	0.00	3.77	3
26	29	32	35	1	0.00	3.77	3
29	32	35	38	1	0.00	3.77	3

32	35	38	39	1	0.00	1.26	3
35	38	39	40	1	0.00	1.05	3

[exclusions]

; ai aj funct ; GROMOS 1-4 exclusions

Apéndice B

Ejemplos de algunas curvas de tensores de presión local obtenidos para calcular la tensión interfacial.

B.1. Sistema n-octano/agua/n-octano

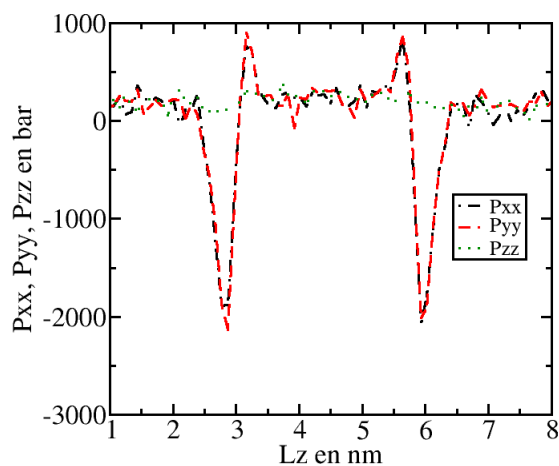


Figura B.1. Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema n-octano/agua/n-octano.

B.2. Sistema agua/1-pentanol

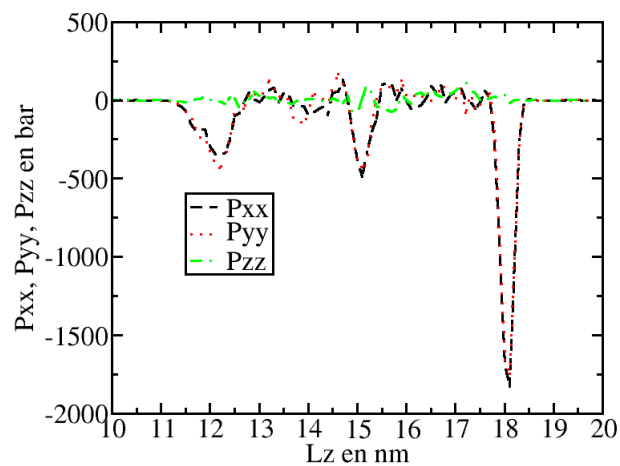


Figura B.2. Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema agua/1-pentanol.

B.3. Sistema agua/1-hexanol

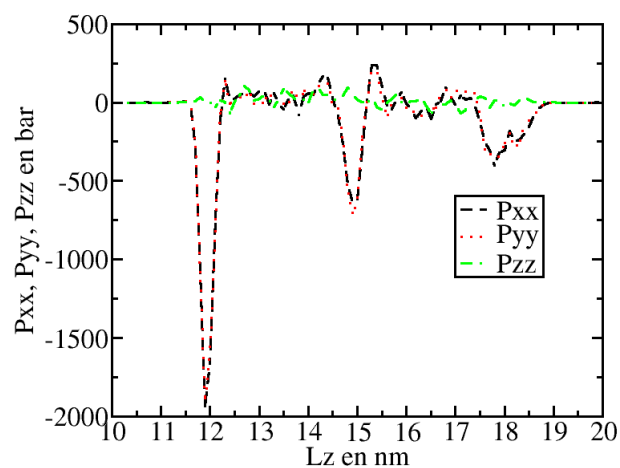


Figura B.3. Tensores de presión local obtenidos con gromacs-4.5.5 para el sistema agua/1-hexanol.

Apéndice C

Tutoriales para desarrollar cálculos en gromacs.

C.1. Construcción de un sistema bifásico

En este tutorial vamos a construir un sistema n-heptano/agua usando las herramientas *genbox*, *editconf* y *g_x2top* del programa Gromacs 4.5.5. Usaremos las coordenadas xyz de las moléculas agua y n-heptano construídas con el programa *avogadro* y la convertiremos en el formato *.gro usando el programa *openbabel*.

1. Construcción de las moléculas de agua y n-heptano usando Avogadro.

Con el programa *Avogadro* podemos construir las moléculas de agua y n-heptano las cuales sus geometrías pueden ser optimizadas usando el modelo de energía potencial *mmff94*. A continuación se muestran las coordenadas de estas moléculas:

a) molécula de agua.

3			
O	-0.00232	1.98208	0.01651
H	0.96557	1.95596	-0.02187
H	-0.28117	1.45993	-0.75067

b) molécula de n-heptano

23			
C	-7.43671	-0.76413	-0.00572
C	-6.13259	0.01608	0.03968
C	-4.92119	-0.91386	-0.02316

C	-3.61138	-0.12665	0.04273
C	-2.39908	-1.05688	-0.02542
C	-1.09026	-0.27083	0.04764
C	0.11724	-1.19284	-0.01035
H	-8.28963	-0.07935	0.03314
H	-7.51288	-1.44982	0.84427
H	-7.51237	-1.34947	-0.92761
H	-6.10057	0.60891	0.96115
H	-6.10498	0.72001	-0.80028
H	-4.95384	-1.49688	-0.95159
H	-4.96232	-1.62805	0.80836
H	-3.57799	0.45242	0.97359
H	-3.57117	0.59072	-0.78604
H	-2.42993	-1.63316	-0.95811
H	-2.44169	-1.77707	0.80083
H	-1.05519	0.30903	0.97724
H	-1.03790	0.44326	-0.78251
H	0.11194	-1.89901	0.82614
H	1.04209	-0.61000	0.04323
H	0.12968	-1.76507	-0.94342

Luego usando el programa openbabel podemos obtener las coordenadas en el formato de gromacs. Para ello usamos las siguientes líneas de comandos en un terminal:

Para el agua:

```
$ obabel agua.xyz -O agua.gro
```

Para el n-heptano:

```
$ obabel heptano.xyz -O heptano.gro
```

Los archivos *.gro tienen la siguiente forma luego de haber sido modificado:

a) Para la molécula del agua:

```
agua
3
  1HOH      O      1 -0.000  0.198  0.002
  1HOH      H      2  0.097  0.196 -0.002
  1HOH      H      3 -0.028  0.146 -0.075
0.00000  0.00000  0.00000
```

b) Para el n-heptano:

```
heptano
23
```

1LIG	C	1	-0.744	-0.076	-0.001
1LIG	C	2	-0.613	0.002	0.004
1LIG	C	3	-0.492	-0.091	-0.002
1LIG	C	4	-0.361	-0.013	0.004
1LIG	C	5	-0.240	-0.106	-0.003
1LIG	C	6	-0.109	-0.027	0.005
1LIG	C	7	0.012	-0.119	-0.001
1LIG	H	8	-0.829	-0.008	0.003
1LIG	H	9	-0.751	-0.145	0.084
1LIG	H	10	-0.751	-0.135	-0.093
1LIG	H	11	-0.610	0.061	0.096
1LIG	H	12	-0.610	0.072	-0.080
1LIG	H	13	-0.495	-0.150	-0.095
1LIG	H	14	-0.496	-0.163	0.081
1LIG	H	15	-0.358	0.045	0.097
1LIG	H	16	-0.357	0.059	-0.079
1LIG	H	17	-0.243	-0.163	-0.096
1LIG	H	18	-0.244	-0.178	0.080
1LIG	H	19	-0.106	0.031	0.098
1LIG	H	20	-0.104	0.044	-0.078
1LIG	H	21	0.011	-0.190	0.083
1LIG	H	22	0.104	-0.061	0.004
1LIG	H	23	0.013	-0.177	-0.094
0.00000	0.00000	0.00000			

Con estos dos archivos procedemos a construir los sistemas de agua y n-heptano.

2. Construcción de las celdas de agua y n-heptano usando la herramienta genbox.

Vamos a construir dos celdas de dimensiones $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ usando las densidades del agua y del n-heptano, respectivamente. La densidad que vamos a utilizar para el agua es 0.997 g/cm^3 y la del n-heptano es 0.682 g/cm^3 .

Para la construcción de la celda del agua usamos el siguiente comando:

```
$ genbox -ci agua.gro -nmol 900 -box 3 3 3
-o aguabox.gro
```

La celda contiene un total de 900 moléculas de agua distribuidas de manera aleatoria. La salida final de gromacs en el terminal expresa lo siguiente:

```
Output configuration contains 2700 atoms in 900 residues
Volume                :          27 (nm^3)
Density                :       997.165 (g/l)
Number of SOL molecules:       900
```

Para la celda de n-heptano debemos modificar un archivo denominado vdwradii.dat contenido en la carpeta top de gromacs. Este archivo contiene los radios de vdw de diferentes átomos utilizados para construir las celdas con moléculas usando la herramienta genbox. En este caso, el radio de vdw para el carbono es 0.15 y lo reduciremos hasta 0.08 y para el hidrógeno el radio de vdw es 0.04 y lo reducimos hasta 0.02.

Para una celda de $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ se necesitan de 111 moléculas de n-heptano para obtener la densidad de este compuesto. Usamos el siguiente comando:

```
$ genbox -ci heptano.gro -nmol 111 -box 3 3 3
-o heptanobox.gro
```

La salida final de gromacs en el terminal expresa lo siguiente:

```
Output configuration contains 2553 atoms in 111 residues
Volume                :          27 (nm^3)
Density                :       684.041 (g/l)
Number of SOL molecules:          0
```

3. Construcción del sistema bifásico agua/n-heptano usando la herramienta genbox y editconf.

Inicialmente, se deben modificar las cajas de agua y de n-heptano a lo largo del eje z. Vamos a considerar que las nuevas dimensiones xyz de la celda del sistema bifásico serán $3 \times 3 \times 6.2 \text{ nm}^3$.

Usando la herramienta editconf modificamos las cajas de agua y de n-heptano que vamos a unir.

El comando para modificar la caja de agua es el siguiente:

```
$ editconf -f aguabox.gro -box 3 3 6.2 -center 1.5 1.5 1.5
-o aguabox1.gro
```

Como las dimensiones de la caja de agua es $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$, el centro en los ejes xy debe ser 1.5, que es la mitad de la longitud en dichos ejes. El desplazamiento a lo largo del eje z es 1.5.

Para el caso de la celda de n-heptano usamos el siguiente comando:

```
$ editconf -f heptanobox.gro -box 3 3 6.2 -center 1.5 1.5 3.1
-o heptanobox1.gro
```

De la misma forma, la caja de n-heptano es centrada en los ejes xy y desplazada a lo largo del eje z en la posición 4.6 nm. Ahora en el siguiente paso vamos a unir ambas celdas para que tengan las capas de agua y n-heptano.

El siguiente comando permite unir ambas celdas y formar el sistema bifásico:

```
$ genbox -cp heptanobox1.gro -cs aguabox1.gro
-o sistemabifasico.gro
```

La salida en el terminal imprime la siguiente información:

```
Added 900 molecules
Generated solvent containing 2700 atoms in 900 residues
Writing generated configuration to sistemabifasico.gro
heptano

Output configuration contains 5253 atoms in 1011 residues
Volume           :      55.8 (nm^3)
Density           :      813.487 (g/l)
Number of SOL molecules:    900
```

En este caso el soluto es la celda de n-heptano y se identifica con el comando -cp. La celda de agua es identificada como el disolvente y se identifica con el comando -cs. El comando -o imprime el archivo de configuración en el formato de gromacs. Este sistema contiene 111 moléculas de n-heptano y 900 moléculas de agua dentro de la celda.

C.2. Estimación de la energía de interacción.

En este tutorial nos centraremos en el paquete Gromacs 4.6.5. Usaremos las herramientas de trabajo grommcpp, mdrun y *g - energy*. A su vez, es importante crear nuevos archivos de topologías y nuevos parámetros de corrida. El sistema que vamos a utilizar en este tutorial es un sistema n-hexanol/agua y la corrida es de tipo NPT de 5 ns en total.

1. Simulación a realizar.

El sistema simulado corresponde a una caja rectangular de dimensiones $a = 4,87886nm$, $b = 4,87886nm$ y $c = 8,00133nm$. Las condiciones de la simulación están en el archivo md.mdp que se muestra en resumen a continuación.

```
define           = -DFLEXIBLE
integrator       = md
tinit            = 0.0
dt               = 0.001
nsteps           = 5000000
nstcomm          = 1000
nstxout          = 1000
nstvout          = 1000
nstfout          = 1000
```

```

nstlog          = 1000
nstenergy       = 1000
nstlist         = 5
energygrps     = P73Y SOL
ns_type        = grid
pbc             = xyz

; Constraints
constraints      = none
constraint_algorithm = lincs

;Treatment of Vdw and Elctrostatics
vdwtype         = cut-off
rlist           = 1.40
rvdw            = 1.50
coulombtype     = PME
rcoulomb        = 1.40
fourierspacing  = 0.10
pme_order       = 6
ewald_rtol      = 1e-06
optimize_fft    = yes
DispCorr        = EnerPres

; Temperature coupling is on
Tcoupl          = berendsen
tau_t           = 0.1 0.1
tc-grps         = P73Y SOL
ref_t           = 300 300
V-rescale

; Pressure coupling is on
Pcoupl          = berendsen
pcoupltype      = isotropic
tau_p           = 2
compressibility  = 4.5e-5
ref_p           = 1.0

; Generate velocites is on at 298K
gen_vel         = yes
gen_temp        = 298.15
gen_seed        = 173529

```

Esta simulación usa los siguientes archivos de topología y de configuración hex-agua.gro y hex-agua.top. Después de la simulación se obtienen los archivos de trayectoria traj.trr, ener.edr y md.log. Estos archivos son fundamentales para hacer el binding energy.

2. Creación de los archivos de energía potencial de cada sistema.

Inicialmente vamos a crear un archivo *.pdb usando el archivo de trayectoria que contiene la configuración a tiempo t de cada capa de moléculas.

Para el caso del agua sería lo siguiente:

```
trjconv -s topol.tpr -f traj.trr -o agua.pdb
```

de la lista que aparece le dan a sol y esto crea un archivo con todas las configuraciones para el agua en la simulación.

Para el caso del hexanol sería lo siguiente:

```
trjconv -s topol.tpr -f traj.trr -o hexanol.pdb
```

Ahora debemos crear archivos de topología para el agua y el hexanol. Es importante usar el mismo que se utilizó en el sistema bifásico. El archivo de topología original es el siguiente:

```
; Include forcefield parameters
#include "gromos53a6.ff/forcefield.itp"

[ moleculetype ]
; Name      nrexcl
P73Y        3
[ atoms ]
;  nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass  total_charge
   1   OA    1     P73Y    O1    1   -0.694  15.9994
   2    H    1     P73Y   H14    1    0.416   1.0080
   3    C    1     P73Y    C1    2    0.256  12.0110
   4   HC    1     P73Y    H1    2    0.011   1.0080
   5   HC    1     P73Y    H2    2    0.011   1.0080      ; 0.000
   6    C    1     P73Y    C2    3   -0.018  12.0110
   7   HC    1     P73Y    H3    3    0.016   1.0080
   8   HC    1     P73Y    H4    3    0.016   1.0080
   9    C    1     P73Y    C3    4   -0.109  12.0110
  10   HC    1     P73Y    H5    4    0.016   1.0080
  11   HC    1     P73Y    H6    4    0.016   1.0080
  12    C    1     P73Y    C4    5    0.085  12.0110
  13   HC    1     P73Y    H7    5   -0.011   1.0080
```

```

14   HC   1   P73Y   H8   5   -0.011   1.0080   ; 0.000
15   C    1   P73Y   C5   6    0.133  12.0110
16   HC   1   P73Y   H9   6   -0.018   1.0080
17   HC   1   P73Y   H10  6   -0.018   1.0080
18   C    1   P73Y   C6   7   -0.310  12.0110
19   HC   1   P73Y   H11  7    0.071   1.0080
20   HC   1   P73Y   H12  7    0.071   1.0080
21   HC   1   P73Y   H13  7    0.071   1.0080   ; -0.000
; total charge of the molecule: 0.000
[ bonds ]
; ai  aj  funct  c0      c1
  1   2    2   0.1000  1.5700e+07
  1   3    2   0.1430  8.1800e+06
  3   4    2   0.1100  1.2100e+07
  3   5    2   0.1100  1.2100e+07
  3   6    2   0.1530  7.1500e+06
  6   7    2   0.1100  1.2100e+07
  6   8    2   0.1100  1.2100e+07
  6   9    2   0.1530  7.1500e+06
  9  10    2   0.1100  1.2100e+07
  9  11    2   0.1100  1.2100e+07
  9  12    2   0.1530  7.1500e+06
 12  13    2   0.1100  1.2100e+07
 12  14    2   0.1100  1.2100e+07
 12  15    2   0.1530  7.1500e+06
 15  16    2   0.1100  1.2100e+07
 15  17    2   0.1100  1.2100e+07
 15  18    2   0.1530  7.1500e+06
 18  19    2   0.1100  1.2100e+07
 18  20    2   0.1100  1.2100e+07
 18  21    2   0.1100  1.2100e+07
[ pairs ]
; ai  aj  funct ; all 1-4 pairs but the ones excluded in GROMOS itp
  1   7    1
  1   8    1
  1   9    1
  2   4    1
  2   5    1
  2   6    1
  3  10    1
  3  11    1
  3  12    1
  4   7    1

```

```

4      8      1
4      9      1
5      7      1
5      8      1
5      9      1
6     13      1
6     14      1
6     15      1
7     10      1
7     11      1
7     12      1
8     10      1
8     11      1
8     12      1
9     16      1
9     17      1
9     18      1
10    13      1
10    14      1
10    15      1
11    13      1
11    14      1
11    15      1
12    19      1
12    20      1
12    21      1
13    16      1
13    17      1
13    18      1
14    16      1
14    17      1
14    18      1
16    19      1
16    20      1
16    21      1
17    19      1
17    20      1
17    21      1
[ angles ]
;  ai   aj   ak  funct   angle    fc
    2    1    3     2   108.53   443.00
    1    3    4     2   108.00   740.00
    1    3    5     2   106.00   848.00

```

1	3	6	2	111.00	530.00
4	3	5	2	103.00	741.00
4	3	6	2	110.30	524.00
5	3	6	2	109.50	618.00
3	6	7	2	108.53	443.00
3	6	8	2	108.00	740.00
3	6	9	2	111.00	530.00
7	6	8	2	109.50	285.00
7	6	9	2	109.50	425.00
8	6	9	2	109.50	618.00
6	9	10	2	108.00	740.00
6	9	11	2	109.50	618.00
6	9	12	2	111.00	530.00
10	9	11	2	102.00	969.00
10	9	12	2	108.00	740.00
11	9	12	2	109.50	618.00
9	12	13	2	109.50	618.00
9	12	14	2	108.00	740.00
9	12	15	2	111.00	530.00
13	12	14	2	103.00	741.00
13	12	15	2	109.50	618.00
14	12	15	2	108.00	740.00
12	15	16	2	108.00	740.00
12	15	17	2	109.50	618.00
12	15	18	2	111.00	530.00
16	15	17	2	102.00	969.00
16	15	18	2	109.50	425.00
17	15	18	2	108.00	740.00
15	18	19	2	110.30	524.00
15	18	20	2	108.00	1040.00
15	18	21	2	109.60	450.00
19	18	20	2	107.60	507.00
19	18	21	2	107.57	484.00
20	18	21	2	107.60	507.00

```

[ dihedrals ]
; GROMOS improper dihedrals
; ai  aj  ak  al  funct  angle  fc
[ dihedrals ]
; ai  aj  ak  al  funct  ph0  cp  mult
  2   1   3   6   1     0.00  1.26  3
  1   3   6   9   1     0.00  5.92  3
  3   6   9  12   1     0.00  5.92  3
  6   9  12  15   1     0.00  5.92  3

```

```

    9   12   15   18    1    0.00    5.92    3
    12   15   18   19    1    0.00    5.92    3
[ exclusions ]
; ai  aj  funct  ; GROMOS 1-4 exclusions

[ moleculetype ]
; molname nrexcl
SOL 2

[ atoms ]
; nr  type  resnr  residue  atom  cgnr      charge      mass
#ifdef HEAVY_H
    1    OW    1    SOL    OW    1      -0.82    15.99940
    2    H     1    SOL    HW1   1       0.41     1.00800
    3    H     1    SOL    HW2   1       0.41     1.00800
#else
    1    OW    1    SOL    OW    1      -0.82     9.95140
    2    H     1    SOL    HW1   1       0.41     4.03200
    3    H     1    SOL    HW2   1       0.41     4.03200
#endif

#ifdef FLEXIBLE
[ settles ]
; OW funct doh dhh
1 1 0.1 0.16330

[ exclusions ]
1 2 3
2 1 3
3 1 2
#else
[ bonds ]
; i j funct length force.c.
1 2 1 0.1 345000 0.1    345000
1 3 1 0.1 345000 0.1    345000

[ angles ]
; i j k funct angle force.c.
2 1 3 1 109.47 383 109.47 383
#endif

[ system ]
; Name

```

aguahexanolAA

```
[ molecules ]
; Compound      #mols
P73Y             479
SOL              3265
```

Para hacer la nueva topología para el agua solo borramos la de hexanol y nos queda como agua.top:

```
; Include forcefield parameters
#include "gromos53a6.ff/forcefield.itp"
```

```
[ moleculetype ]
; molname nrexcl
SOL 2
```

```
[ atoms ]
;  nr   type  resnr residue  atom   cgnr      charge      mass
#ifdef HEAVY_H
    1     OW    1     SOL     OW      1      -0.82     15.99940
    2     H     1     SOL     HW1     1       0.41      1.00800
    3     H     1     SOL     HW2     1       0.41      1.00800
#else
    1     OW    1     SOL     OW      1      -0.82      9.95140
    2     H     1     SOL     HW1     1       0.41      4.03200
    3     H     1     SOL     HW2     1       0.41      4.03200
#endif
```

```
#ifndef FLEXIBLE
[ settles ]
; OW funct doh dhh
1 1 0.1 0.16330
```

```
[ exclusions ]
1 2 3
2 1 3
3 1 2
#else
[ bonds ]
; i j funct length force.c.
1 2 1 0.1 345000 0.1      345000
1 3 1 0.1 345000 0.1      345000
```

```
[ angles ]
; i j k funct angle force.c.
2 1 3 1 109.47 383 109.47 383
#endif
```

```
[ system ]
; Name
aguahexanolAA
```

```
[ molecules ]
; Compound      #mols
SOL              3265
```

Para hacer la nueva topología para el hexanol solo borramos la de agua y nos queda como hexanol.top:

```
; Include forcefield parameters
#include "gromos53a6.ff/forcefield.itp"
```

```
[ moleculetype ]
; Name      nrexcl
P73Y       3
```

```
[ atoms ]
;  nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass  total_charge
   1   OA    1    P73Y    O1    1   -0.694  15.9994
   2    H    1    P73Y   H14    1    0.416   1.0080
   3    C    1    P73Y    C1    2    0.256  12.0110
   4   HC    1    P73Y    H1    2    0.011   1.0080
   5   HC    1    P73Y    H2    2    0.011   1.0080      ;  0.000
   6    C    1    P73Y    C2    3   -0.018  12.0110
   7   HC    1    P73Y    H3    3    0.016   1.0080
   8   HC    1    P73Y    H4    3    0.016   1.0080
   9    C    1    P73Y    C3    4   -0.109  12.0110
  10   HC    1    P73Y    H5    4    0.016   1.0080
  11   HC    1    P73Y    H6    4    0.016   1.0080
  12    C    1    P73Y    C4    5    0.085  12.0110
  13   HC    1    P73Y    H7    5   -0.011   1.0080
  14   HC    1    P73Y    H8    5   -0.011   1.0080      ;  0.000
  15    C    1    P73Y    C5    6    0.133  12.0110
  16   HC    1    P73Y    H9    6   -0.018   1.0080
  17   HC    1    P73Y   H10    6   -0.018   1.0080
  18    C    1    P73Y    C6    7   -0.310  12.0110
  19   HC    1    P73Y   H11    7    0.071   1.0080
  20   HC    1    P73Y   H12    7    0.071   1.0080
```

```

    21    HC    1    P73Y    H13    7    0.071    1.0080    ; -0.000
; total charge of the molecule:    0.000
[ bonds ]
; ai    aj    funct    c0            c1
    1     2     2    0.1000    1.5700e+07
    1     3     2    0.1430    8.1800e+06
    3     4     2    0.1100    1.2100e+07
    3     5     2    0.1100    1.2100e+07
    3     6     2    0.1530    7.1500e+06
    6     7     2    0.1100    1.2100e+07
    6     8     2    0.1100    1.2100e+07
    6     9     2    0.1530    7.1500e+06
    9    10     2    0.1100    1.2100e+07
    9    11     2    0.1100    1.2100e+07
    9    12     2    0.1530    7.1500e+06
   12    13     2    0.1100    1.2100e+07
   12    14     2    0.1100    1.2100e+07
   12    15     2    0.1530    7.1500e+06
   15    16     2    0.1100    1.2100e+07
   15    17     2    0.1100    1.2100e+07
   15    18     2    0.1530    7.1500e+06
   18    19     2    0.1100    1.2100e+07
   18    20     2    0.1100    1.2100e+07
   18    21     2    0.1100    1.2100e+07
[ pairs ]
; ai    aj    funct    ; all 1-4 pairs but the ones excluded in GROMOS itp
    1     7     1
    1     8     1
    1     9     1
    2     4     1
    2     5     1
    2     6     1
    3    10     1
    3    11     1
    3    12     1
    4     7     1
    4     8     1
    4     9     1
    5     7     1
    5     8     1
    5     9     1
    6    13     1
    6    14     1

```

```

6    15    1
7    10    1
7    11    1
7    12    1
8    10    1
8    11    1
8    12    1
9    16    1
9    17    1
9    18    1
10   13    1
10   14    1
10   15    1
11   13    1
11   14    1
11   15    1
12   19    1
12   20    1
12   21    1
13   16    1
13   17    1
13   18    1
14   16    1
14   17    1
14   18    1
16   19    1
16   20    1
16   21    1
17   19    1
17   20    1
17   21    1
[ angles ]
;  ai   aj   ak  funct   angle   fc
   2    1    3    2   108.53  443.00
   1    3    4    2   108.00  740.00
   1    3    5    2   106.00  848.00
   1    3    6    2   111.00  530.00
   4    3    5    2   103.00  741.00
   4    3    6    2   110.30  524.00
   5    3    6    2   109.50  618.00
   3    6    7    2   108.53  443.00
   3    6    8    2   108.00  740.00
   3    6    9    2   111.00  530.00

```

```

7      6      8      2      109.50    285.00
7      6      9      2      109.50    425.00
8      6      9      2      109.50    618.00
6      9     10      2      108.00    740.00
6      9     11      2      109.50    618.00
6      9     12      2      111.00    530.00
10     9     11      2      102.00    969.00
10     9     12      2      108.00    740.00
11     9     12      2      109.50    618.00
9     12     13      2      109.50    618.00
9     12     14      2      108.00    740.00
9     12     15      2      111.00    530.00
13     12     14      2      103.00    741.00
13     12     15      2      109.50    618.00
14     12     15      2      108.00    740.00
12     15     16      2      108.00    740.00
12     15     17      2      109.50    618.00
12     15     18      2      111.00    530.00
16     15     17      2      102.00    969.00
16     15     18      2      109.50    425.00
17     15     18      2      108.00    740.00
15     18     19      2      110.30    524.00
15     18     20      2      108.00   1040.00
15     18     21      2      109.60    450.00
19     18     20      2      107.60    507.00
19     18     21      2      107.57    484.00
20     18     21      2      107.60    507.00
[ dihedrals ]
; GROMOS improper dihedrals
; ai  aj  ak  al  funct  angle  fc
[ dihedrals ]
; ai  aj  ak  al  funct  ph0  cp  mult
  2   1   3   6   1     0.00  1.26  3
  1   3   6   9   1     0.00  5.92  3
  3   6   9  12   1     0.00  5.92  3
  6   9  12  15   1     0.00  5.92  3
  9  12  15  18   1     0.00  5.92  3
 12  15  18  19   1     0.00  5.92  3
[ exclusions ]
; ai  aj  funct ; GROMOS 1-4 exclusions

[ system ]
; Name

```

aguahexanolAA

```
[ molecules ]
; Compound      #mols
P73Y             479
```

Ya tenemos los archivos de topología del agua y del hexanol que vamos a utilizar para calcular la energía de cada configuración. Debemos modificar ahora el archivo md.mdp de la siguiente forma y lo guardamos como md1.mdp:

```
define                = -DFLEXIBLE
integrator            = md
tinit                 = 0.0
dt                    = 0.001
nsteps                = 0
nstcomm               = 1000
nstxout               = 1000
nstvout               = 1000
nstfout               = 1000
nstlog                = 1000
nstenergy             = 1000
nstlist               = 5
energygrps            = P73Y SOL
ns_type               = grid
pbc                   = xyz
; Constraints
constraints           = none
constraint_algorithm   = lincs
;Treatment of Vdw and Elctrostatics
vdwtype               = cut-off
rlist                 = 1.40
rvdw                  = 1.50
coulombtype           = PME
rcoulomb              = 1.40
fourierspacing        = 0.10
pme_order              = 6
ewald_rtol             = 1e-06
optimize_fft          = yes
DispCorr              = EnerPres
; Temperature coupling is on
Tcoupl                = berendsen
tau_t                 = 0.1 0.1
tc-grps               = P73Y SOL
ref_t                 = 300 300
```

```

; Pressure coupling is on
Pcoupl          = berendsen
pcoupltype       = isotropic
tau_p            = 2
compressibility  = 4.5e-5
ref_p            = 1.0
; Generate velocities is on at 298K
gen_vel          = no
gen_temp         = 298.15
gen_seed         = 173529

```

Donde el número de pasos es 5000000 ponemos 0. Además, Si el md.mdp lo usamos para el agua borramos los grupos de hexanol y si es para hexanol borramos los grupos agua. Seguidamente, hacemos un grompp para calcular las energías del de las capas de agua y de hexanol. De la siguiente forma, empezando primero con el agua:

```
grompp -f md1.mdp -c agua.pdb -p agua.top -o agua.tpr -t agua.trr
```

y luego para el hexanol

```
grompp -f md1.mdp -c hexanol.pdb -p hexanol.top
-o hexanol.tpr -t hexanol.trr
```

Ahora procedemos a calcular las energías usando la corrida previa con un rerun. El comando es el siguiente:

Primero lo hacemos para el agua:

```
mdrun -s agua.tpr -rerun agua.pdb -o traj1.trr
-e ener1.edr -g md1.log
```

Y luego para el hexanol:

```
mdrun -s hexanol.tpr -rerun hexanol.pdb -o traj2.trr
-e ener2.edr -g md2.log
```

traten de guardar los archivos agua.pdb, traj1.trr, ener1.edr y md1.log en una carpeta para el agua y hexanol.pdb, traj2.trr, ener2.edr y md2.log.

El archivo *.log contiene las energías potenciales de las capas como tal.

Luego, con el comando *genergy* pueden sacar la energía potencial promedio. Y después aplican el binding energy.

Bibliografía

- [1] Da Rocha, S.R.P.; Johnston, K.P.; Westacott, R.E.; Rossky, P. J. J. Phys. Chem. B, **2001**, 105 (48), 12092-12104.
- [2] Pohorille, A.; Wilson, M.A. J. Mol. Structure (THEOCHEM), **1993**, 284, 271-298.
- [3] Rivera, J.L.; Alejandre, J. Colloids and Surfaces A. Physiochem. and Eng. Aspects, **2002**, 207 (1-3), 223-228.
- [4] Yoshizuka, K. Analytical Sciences, **2004**, 20 (5), 761-765.
- [5] Pratt, L.R.; Pohorille, A. Chemical Reviews, **2002**, 102 (8), 2671-2692.
- [6] Watarai, H.; Gotoh, M.; Gotoh, N. Bull. Chem. Soc. Japan, **1997**, 70 (5), 957-964.
- [7] Benjamin, I. Chem. Rev., **1996**, 96 (4), 1449-1476.
- [8] Benjamin, I. Annu. Rev. Phys. Chem., **1997**, 48, 407-451.
- [9] A. Gorak, Z. Olujic, Distillation: Equipment and Processes, Academic Press, 2014.
- [10] J.T. Davies, E. K. Rideal, Interfacial Phenomena, Academic Press, New York, 1961.
- [11] A. Dandekar, Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [12] Cárdenas, H.; Cartes, M.; Mejía, A. Fluid Phase Equilibria, **2015**, 396, 88-97.
- [13] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett, Surface Tension and Adsorption, Longman, London, 1966.

- [14] A. Danesh, PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [15] K.S. Pedersen, P.L. Christensen, Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [16] Landmeyer, L. E.; Bradley, P. M.; Trego, D. A.; Hale, K. G.; Haas, J. E. Ground Water, 2010, 48, 30-41.
- [17] Myers, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition. John Wiley & Sons: New York, 1999.
- [18] Israelachvili, J. Intermolecular and Surface Forces, Second Edition. Academic Press: San Diego, 1991.
- [19] Rosen, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons: New York, 2004.
- [20] Adamson, A. W. and Gast, A. P. Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition. John Wiley & Sons: New York, 1997.
- [21] Butt, H.; Graf, K.; Kappl, M. Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
- [22] Myers, D. Surfactant Science and Technology. Third Edition. John Wiley & Sons: New York, 2006.
- [23] Holmberg, K., Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry Vol. I. John Wiley and Sons: New York, 2002.
- [24] Salager, J. L.; Forgiarini, A.; Márquez, L.; Manchego, L.; Bullón, J. J Surfact Deterg. DOI 10.1007/s11743-013-1485-x.
- [25] Zhou, J. S.; Dupeyrat, M. Journal of Colloid and Interface Science, **1990**, 134(2), 320-336.

- [26] Aguiar, H.; Strader, M.; de Beer, A.; Roke, S. J. Phys. Chem. B, **2011**, 115, 2970-2978.
- [27] Mysels, K. J. Langmuir, **1986**, 2, 423.
- [28] Rehfeld, S. J. Phys. Chem. ,**1967**, 71, 738.
- [29] Dahanayake, M.; Cohen, A.; Rosen, M. The Journal of Physical Chemistry, **1986**, 90(11), 2418-2421.
- [30] Gurkov, T.; Dimitrova, D.; Marinova, K.; Bilke-Crause, K.; Gerber, K.; Ivanov, I. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **2005**, 261, 29-38.
- [31] Chai, J.; Wu, Y.; Li, X.; Yang, B.; Lu, J. J. Solution Chem., **2011**, 40, 1889-1898.
- [32] James-Smith, M.; Alford, K.; Shah, D. Journal of colloid and interface science, **2007**, 315, 307-312.
- [33] Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science III: Liquid-Fluid Interfaces; Academic Press: San Diego, 2000.
- [34] Kuhn, H.; Forsterling, H.; Waldeck, D. Principles of Physical Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 2009.
- [35] Hiemenz, P. and Rajagopalan, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker: New York, 1997.
- [36] Frenkel, D.; Smith, B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Academic Press, Inc: San Diego, 1996.
- [37] Allen, M. Q. y Tildesley, D. Computer Simulations of Liquids. Clarendon Press: Oxford, 1987.
- [38] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry. Second Edition. John Wiley & Sons: New York, 2006.

- [39] Lewars, E. Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers: New York, 2004.
- [40] Jorgensen, W.; Madura, J.; Swenson, C., J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 6638-6646.
- [41] Jorgensen, W.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, T., J. Am. Chem. Soc., **1996**, 118(45), 11225-11236.
- [42] van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual; Biomos: Groningen, 1987.
- [43] van Gunsteren, W. F.; Mark, A.; Villa, A.; Oostenbrink, C., J. Comput. Chem., **2004**, 25, 1656-1676.
- [44] Berendsen, H.; Postma, J.; van Gunsteren, W. and Hermans, J. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration, in Intermolecular Forces. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1981.
- [45] Berendsen, H.; Grigera, J. and Straatsma, T. J. Phys. Chem., **1987**, 91, 6269.
- [46] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. J. Chem. Phys., **1983**, 79, 926.
- [47] Bernal, J. D.; Fowler, R. W. J. Chem. Phys., **1933**, 1, 515.
- [48] Berendsen, H.; Postma, J.; DiNola, A.; Haak, J. Molecular dynamics with coupling to an external bath. J. Chem. Phys. **1984**, 81, 3684.
- [49] Kirkwood, J.; Buff, F. J. Chem. Phys., **1949**, 17, 338.
- [50] Irving, J. H.; Kirkwood, J. G. J. Chem. Phys., **1950**, 18, 817.
- [51] Laird, B.; Davidchack, R. J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 17802.
- [52] Bahadur, R.; Russell, L.; Alavi, S., J. Phys. Chem. B, **2007**, 111, 11989.
- [53] Benjamin, I. Chem. Rev., **2006**, 106 (4), 1212-1233.

- [54] Riedleder, A.; Kentish, S.; Perera, J.; Stevens, G. Solvent Extraction and Ion Exchange, **2007**, 25(1), 41-52.
- [55] Mendoza, F. ; Alendre, J.; López-Rendón, R.; López-Lemus, J.; Cruz, J. Molecular Physics, **2008**, 106(8), 1055-1059.
- [56] Gloor, G.; Jackson, G.; Blas, F.; de Miguel, E., the Journal of Chemical Physics, **2005**, 123, 134703-134719.
- [57] Van Buuren, A.; Marrink, S.; Berendsen, H. J. Phys. Chem., **1993**, 97, 9206-9212.
- [58] Benjamin, I.; Michael, D. J. Phys. Chem., **1995**, 99, 1530-1536.
- [59] Carpenter, I.; Hehre, W. J. Phys. Chem., **1990**, 94, 531-536.
- [60] Zhang, Y.; Feller S.; Brooks B.; Pastor R., J. Chem. Phys., **1995**, 103, 10252-10266.
- [61] Cordeiro, D.; Natália, M. Molecular Simulation, **2002**, 29(12), 817-827.
- [62] Xiao, H. ; Zhen, Z. ; Sun, H. ; Cao, X. ; Li, Z. ; Song, X. ; Cui, X. ; Lui, X. Science China Chemistry, **2010**, 53(4), 945-949.
- [63] Foloppe, N.; MacKerell, A. D. J., J. Comput. Chem., **2000**, 21, 86-104.
- [64] MacKerell, A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dunbrack, R. L.; Evanseck, J. D.; Field, M. J.; Fischer, S.; Gao, J.; Guo, H.; Ha, S.; Joseph-McCarthy, D.; Kuchnir, L.; Kuczera, K.; Lau, F. T. K.; Mattos, C.; Michnick, S.; Ngo, T.; Nguyen, D. T.; Prodhom, B.; Reiher, W. E.; Roux, B.; Schlenkrich, M.; Smith, J. C.; Stote, R.; Straub, J.; Watanabe, M.; Wiorkiewicz-Kuczera, J.; Yin, D.; Karplus, M., J. Phys. Chem. B, **1998**, 102, 3586-3616.
- [65] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A., J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 5179-5197.
- [66] Wang, J.; Hou, T. J. Chem. Theory Comput., **2011**, 7, 2151-2165.

- [67] Caleman, C.; van Maaren, P.; Hong, M.; Hub, J.; Costa, L.; van der Spoel, V., J. Chem. Theory Comput., **2012**, 8, 61-74.
- [68] Zubillaga, R.; Labastida, A.; Cruz, B.; Martínez, J. C.; Sánchez, E.; Alejandre, J., J. Chem. Theory Comput., **2013**, 9, 1611-1615.
- [69] B. Hess and C. Kutzner and D. van der Spoel and E. Lindahl. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation, J. Chem. Theory Comput., **2008**, 4, 435-447.
- [70] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark and H. J. C. Berendsen GROMACS: Fast, Flexible and Free J. Comp. Chem., **2005**, 26, 1701-1719.
- [71] E. Lindahl and B. Hess and D. van der Spoel GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis J. Mol. Mod., **2001**, 7, 306-317.
- [72] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel and R. van Drunen GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation, Comp. Phys. Comm., **1995**, 91, 43-56.
- [73] Essman, U.; Perera, L.; Berkowitz, M.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. J. Chem. Phys., **1995**, 103, 8577-8594.
- [74] Kunieda, M.; Nakaoka, K.; Liang, Y.; Miranda, C.; Ueda, A.; Takahashi, S.; Okabe, H.; Matsuoka, T., J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 18281-18286.
- [75] Rivera, J. L.; McCabe, C.; Cummings, P. T. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water-n-alkane and water-methanol-n-alkane systems. Phys. Rev. E 2003, 67, 011603.
- [76] Carpenter, I. L.; Hehre, W. J. A Molecular Dynamics Study of the Hexane/water Interface. J. Phys. Chem., **1990**, 94, 531-536.

- [77] Patel, S. A.; Brooks, C. L. Revisiting the hexane-water interface via molecular dynamics simulations using nonadditive alkane-water potentials. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 204706.
- [78] Neyt, J.; Wender, A.; Lachet, V.; Ghoufi, A.; Malfreyt, P. Quantitative Predictions of the Interfacial Tensions of Liquid-Liquid Interfaces through Atomistic and Coarse Grained Models. *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, 10, 1887-1899.
- [79] Mitrinovic, D.; Tikhonov, A.; Li, M.; Huang, Z.; Schlossman, M. Physical review letters., **2000**, 85(3), 582-585.
- [80] Wick, C.; Chang, T.; Slocum, J.; Cummings, O. *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 783-790.
- [81] Smith, W.; Forester, T. R., *J. Molec. Graphics*, **1996**, 14(3), 136-141.
- [82] Smith, W.; Yong, C. W.; Rodger, P. M. *Molecular Simulation*, **2002**, 28(5), 385-471.
- [83] Goebel, A.; Lunkenheimer, K. *Langmuir*, **1997**, 13(2), 369-372.
- [84] Sabatini, D.; Salager, J.; Antón, R.; Harwell, J.; Acosta, E.; Tolosa, L. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2005, 8(1), 3-21.
- [85] Chen, B.; Siepmann, J.; Klein, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12232-12237.
- [86] Bauer, B.; Zhong, Y.; Meninger, D.; Davis, J.; Patel, S. *J. Mol. Graphics and Model.*, **2011**, 29, 876-887(2011).
- [87] Hanwell, M.; Curtis, D.; Lonie, D.; Vandermeersch, T.; Zure, E.; Hutchison, G. *Journal of Cheminformatics*, 2012, 4(17), 1-17.
- [88] Tikhonov, A.; Venkatesh Pingali, S.; Schlossman, M. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120(24), 11822-11838.
- [89] Tummala, N.; Striolo, A. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 1987-2000.

- [90] Watry, M.; Richmond, G. J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 875-883.
- [91] Zhao, T.; Xu, G.; Yuan, S.; Chen, Y.; Yan, H. J. Phys. Chem. B., **2010**, 114, 5025-5033.
- [92] Shi, L.; Rajesh, N.; Striolo, A. Langmiur, **2010**, 26(8), 5462-5474.
- [93] Yan, H.; Guo, X.; Yuan, S.; Liu, C. Langmuir, **2010**, 27, 5762-5771.
- [94] Shi, L.; Rajesh, N.; Striolo, A. Langmiur, **2010**, 26(8), 5462-5474.
- [95] Martínez, H.; Chacón, E.; Tarazona, P.; Bresme, F. Proc. R. Soc. A. **2011**, 1, 1-21.
- [96] Seung Soon Jang, S.; Goddard, W. A. III. J. Phys. Chem. B, **2006**, 110, 7992-8001.
- [97] Bruce, C.; Senapati, S.; Berkowitz, M.; Perera, L.; Forbes, M. J. Phys. Chem. B, **2002**, 106, 10902-10907.
- [98] Bruce, C.; Berkowitz, M.; Perera, L.; Forbes, M. J. Phys. Chem. B, **2002**, 106, 3788-3793.
- [99] T.T. Zhao, G.Y. Xu, S.L. Yuan, et al., J. Phys. Chem. B, **2010**, 114, 5025-5033.
- [100] Xu, J.; Zhang, Y.; Chen, H.; Wang, P.; Xie, Z.; Yao, Y.; Yan, Y.; Zhang, J. Journal of Molecular Structure, **2013**, 1052, 50-56.
- [101] Chen, Y.; Xu, G. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **2013**, 424, 26-32.
- [102] Szymula, M. and Radzki, S., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2004**, 35, 249.
- [103] Szymula, M., J. Cosmet. Sci., **2005**, 56, 267.
- [104] Dutt, G., ChemPhysChem, **2010**, 11, 1646.
- [105] Bresme, F. and Faraudo, J., Langmuir, **2004**, 20, 5127.
- [106] Sammalkorpi, M. et. al, Chem. Phys. B, **2007**, 111, 11722.

- [107] Shi, W. and Guo, H., J. Chem. Phys. B, **2010**, 114, 6365.
- [108] Alpeshkumar K. Malde, Le Zuo, Matthew Breeze, Martin Stroet, David Poger, Pramod C. Nair, Chris Oostenbrink and Alan E. Mark. J. Chem. Theory Comput., **2011**, 7, 4026-4037.
- [109] Maczynski, A.; Shaw, D. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82: Alcohols with Water-Revised and Updated: Part 2. C5 Alcohols with Water. J. Phys. Chem. Ref. Data, **2007**, 36, 1, 133-190.
- [110] Maczynski, A.; Shaw, D. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82. Alcohols with Water-Revised and Updated: Part 3. C6 Alcohols with Water. J. Phys. Chem. Ref. Data, **2007**, 36, 2, 399-443.

Anexo 1. Publicaciones



Explorando el comportamiento de los alcoholes 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua mediante dinámica molecular

José G. Parra^{1*}, Yosslen R. Aray²

1) Universidad de Carabobo, Facultad experimental de Ciencias y Tecnología, Dpto. De Química, Laboratorio de Química Computacional. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Ciencias. Caracas-Venezuela.

2) Centro de Química, IVIC. Laboratorio de Química Computacional. Edo. Miranda-Venezuela.

(*) jgparra2@uc.edu.ve; varay@ivic.gob.ve

Recibido: 28/04/2014

Revisado: 17/11/2014

Aceptado: 20/11/2014

Resumen

Usando dinámica molecular con el programa Gromacs 4.5.4, se estimaron las propiedades interfaciales (espesor de película, tensión interfacial y concentración interfacial) de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua, tolueno/agua, agua/1-butanol/hidrocarburo y agua/2-butanol/hidrocarburo con la finalidad de diseñar una metodología en nuestro laboratorio para determinar las propiedades macroscópicas de sistemas complejos. En este trabajo, se utilizaron los modelos de energía potencial SPC, SPC-E y OPLS-AA para describir las moléculas de agua y los compuestos orgánicos, respectivamente. Entre los resultados más importantes tenemos que la tensión interfacial y el espesor de película obtenido para el sistema n-hexano/agua fueron de 52,03 mN/m y 0,403 nm usando el modelo SPC-E y el criterio 90-90. Para el caso del 1-butanol, se estimaron las concentraciones interfaciales en 29,28; 30,88 y 32,25 Å²/molécula en los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua usando el mismo modelo para el agua.

Palabras claves: Dinámica molecular; tensión interfacial; concentración interfacial; espesor de película

Abstract

Macroscopic interfacial properties (film thickness, interfacial tension and concentration) of the n-hexane/water, cyclohexane/water, toluene/water, water/1-butanol/hydrocarbons and water/2-butanol/hydrocarbons systems have been estimated through molecular dynamics simulations by using Gromacs 4.5.4 software. SPC, SPC-E and OPLS-AA potential energy models were used to describe water molecules and organic compounds, respectively. The interfacial tension obtained for n-hexane/water system was 52.03 mN/m. Also, the interfacial thickness obtained in this system using 90-90 criteria was 0.403 nm. For the 1-butanol, surface concentrations were 29.28, 30.88 and 32.25 Å²/molecule in the n-hexane/water, cyclohexane/water and toluene/water systems, respectively.

Keywords: Molecular dynamic; interfacial tension; interfacial concentration; film thickness

Introducción

El estudio de las interfaces líquido-líquido a nivel molecular es fundamental para el entendimiento de muchos fenómenos en el área de la química, ingeniería y biofísica. La presencia de una interface influye directamente en todas las propiedades termodinámicas de un sistema. Por lo general, dos líquidos inmiscibles o parcialmente inmiscibles tienen aplicaciones en procesos de extracción con disolventes, cromatografía líquida HPLC, separación por membrana líquida, electroquímica y farmacología¹⁻³.

A diferencia de las propiedades de un líquido puro, el medio ambiente no homogéneo de una interfaz es

caracterizado por diferentes propiedades termodinámicas no uniformes como la tensión interfacial, la densidad, la viscosidad y la respuesta dieléctrica^{4,5}. La asimetría de las fuerzas intermoleculares, la estructura molecular única y el comportamiento dinámico de la región interfacial la hacen significativamente diferente con respecto al comportamiento de un líquido puro o una fase gaseosa⁶.

Actualmente, en la formulación de las emulsiones se han utilizado una serie de alcoholes lineales de cadena corta para aumentar la miscibilidad de las fases aceite y agua que coexisten en equilibrio⁷.

Por otra parte, las técnicas como dinámica molecular y dinámica Montecarlo han sido muy útiles en el estudio de los

detalles a nivel molecular de las interfaces líquido-líquido. Así, usando dinámica molecular y dinámica Montecarlo, se han estimado las propiedades interfaciales de sistemas inmiscibles n-hexano/agua, isoctano/agua, n-octano/agua, n-nonano/agua, n-decano/agua con diferentes modelos de energía potencial que describen desde el punto de vista atómico las estructuras e interacciones moleculares⁸⁻¹⁵. A su vez, utilizando los modelos de energía potencial CHARMM^{16,17} (Chemistry at Harvard Molecular Mechanics), GAFF¹⁸ (Generalized Amber force field) y OPLS/AA¹⁹ (All Atom Optimized Potential for Liquids Simulation), se han determinado las propiedades termodinámicas como la tensión superficial, la entalpía de vaporización, la densidad de líquidos, la constante dieléctrica y la capacidad calorífica de líquidos orgánicos puros evaluando diferentes parámetros asociados a la simulación molecular²⁰⁻²². En otros trabajos, se ha estudiado el comportamiento del 1-butanol en las interfaces vapor-agua y vapor-solución salina a partir de la estimación de la tensión interfacial y la distribución de las moléculas de 1-butanol en la región interfacial²³. También, con modelos de energía potencial polarizables, se han determinado las energías de transferencias de alcoholes lineales de cadena corta a través de la región interfacial n-hexano/agua usando dinámica molecular²⁴.

Por lo general, en sistemas inmiscibles de dos componentes, la presencia de una interfaz influye en todas las propiedades termodinámicas de un sistema³. Para considerar la termodinámica de un sistema con una región interfacial, es necesario dividir el sistema en tres partes: las dos fases líquidas inmiscibles α y β de volumen V^α y V^β y la interface σ ubicada entre los dos líquidos.

Con esta convención, Las dos fases líquidas α y β están separadas por una película infinitamente delgada conocida como plano divisorio de Gibbs. En este modelo, el volumen de la interfaz es cero $V^\sigma = 0$ y el volumen total del sistema se describe usando la ecuación 1:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (1)$$

En cambio, en el modelo de Guggenheim la región interfacial se define como un plano extendido, donde su volumen se incluye en el balance de masa del sistema. Por lo general, la constitución molecular en una interfaz cambia constantemente y si es representada por el modelo de Gibbs, se generan problemas en la ubicación del plano interfacial en el sistema de dos fases líquidas inmiscibles.

A su vez, conociendo la concentración de moléculas en las dos fases, las cuales vienen dadas por c_i^α y c_i^β , se puede calcular la cantidad de moléculas que están presentes en la región interfacial usando la ecuación 2:

$$N_i^\sigma = N_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta \quad (2)$$

donde N_i^σ es el número de moléculas presentes en la región interfacial y N_i es el número de moléculas totales.

Con el número de moléculas presentes en la interfaz calculadas con el uso de la ecuación 2, se puede definir una nueva propiedad asociada a la concentración de moléculas en dicha zona denominada exceso interfacial Γ_i descrita por la ecuación 3:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (3)$$

Aquí A es el área de la región interfacial. El exceso interfacial es definido como el número de moléculas por unidad de área en mol/m².

Termodinámicamente, la tensión superficial γ es definida como el aumento de energía libre de Gibbs (dG) ó de Helmholtz (dF) del sistema cuando el área interfacial aumenta reversiblemente una cierta cantidad infinitesimal dA a presión, volumen y temperatura constante, respectivamente. Estas relaciones se muestran en las ecuaciones 4 y 5:

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{n,P,T} \quad (4)$$

$$\gamma = \left(\frac{dF}{dA} \right)_{n,V,T} \quad (5)$$

donde n, P, V y T son las cantidades en moles, la presión, el volumen y la temperatura, respectivamente.

Desde el punto de vista mecánico, la tensión interfacial es determinada por la diferencia entre los tensores de presión tangencial P_{xx} y P_{yy} y el tensor normal P_{zz} asociados al plano interfacial que es perpendicular al eje z . Este modelo propuesto por Kirkwood y Buff²⁵, es muy utilizado en dinámica molecular donde se utiliza un modelo de energía potencial para describir sistemas con líquidos inmiscibles. En la ausencia de un campo externo y asumiendo interacciones entre pares atómicos como elementos de la fuerza central, los componentes tensoriales de un sistema homogéneo pueden ser definidos como:

$$P_{uv} = \rho k_B T \delta_{uv} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij}^u f_{ij}^v \right\rangle \quad (6)$$

donde δ_{uv} , es el delta de Kronecker, los brackets corresponden al promedio de las configuraciones, r_{ij}^u es el componente u del vector intermolecular r_{ij} , f_{ij}^v es el componente v de la fuerza intermolecular f_{ij} , k_B es la

constante de Boltzmann y ρ es la densidad en número de partículas.

La ecuación 7, muestra la relación entre los tensores de presión y la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (7)$$

donde L_z , es la longitud del eje z de la celda periódica usada en la simulación molecular. Los términos $\langle P_{xx} \rangle$, $\langle P_{yy} \rangle$ y $\langle P_{zz} \rangle$ son los tensores promedios obtenidos de una simulación usando dinámica molecular clásica.

Adicionalmente, debido a los altos costos de los programas comerciales fue necesario el uso de programas bajo licencia GNU en nuestro laboratorio y la implementación de técnicas como dinámica molecular para el estudio de sistemas complejos.

Por tal motivo, en este trabajo usando dinámica molecular y los modelos de energía potencial OPLS-AA¹⁹, SPC²⁶ y SPC-E²⁷, se implementa una metodología para estimar las propiedades estructurales e interfaciales (perfiles de densidad, espesores de película interfacial, las áreas por molécula y las tensiones interfaciales) de sistemas líquido-líquido inmiscibles y sistemas construidos con 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua con el fin de profundizar en la comprensión de la naturaleza del efecto de los alcoholes en la interfaz hidrocarburo/agua.

Parte experimental

Modelos de energía potencial utilizados en las simulaciones

El modelo de energía potencial OPLS-AA propuesto por Jorgensen y col. fue utilizado para describir las moléculas de n-hexano, ciclohexano, tolueno, 1-butanol y 2-butanol en los sistemas simulados. La expresión general para la energía total E_T en este modelo tiene la forma de la ecuación 8:

$$E_T = E_{\text{enlace}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{noenlace}} \quad (8)$$

Los términos E_{enlace} , E_{angular} y E_{dihedral} corresponden a la energía de enlace, la energía angular y la energía del ángulo dihedral. A su vez, el término E_{noenlace} corresponde a la energía no enlazante (energías de van der Waals y Coulomb). De forma desglosada, la energía total para el modelo OPLS-AA viene dada por la ecuación 9:

$$E_T = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} k_b (r - r_o)^2 + \sum_{\text{ángulos}} k_\theta (\theta - \theta_o)^2 +$$

$$\sum_{\text{torsionales}} \left\{ \frac{k_1}{2} [1 + \cos(\varphi)] + \frac{k_2}{2} [1 - \cos(2\varphi)] + \frac{k_3}{2} [1 + \cos(3\varphi)] + \frac{k_4}{2} [1 - \cos(4\varphi)] \right\} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} \quad (9)$$

donde r y r_o , corresponden a las longitudes de enlace variable y de equilibrio entre dos átomos. A su vez, tenemos que θ y θ_o , son los ángulos de enlace variable y de equilibrio entre tres grupos de átomos. Por último, El ángulo φ , corresponde al ángulo dihedral formado entre cuatro átomos. Para los términos no enlazantes, tenemos que σ_{ij} y ϵ_{ij} corresponden a la distancia y la energía de interacción de átomos no enlazados. La regla de combinación que se utiliza en este modelo se muestra en las ecuaciones 10 y 11:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (10)$$

$$(\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (11)$$

Todos los sitios de interacción son centrados sobre los átomos. Para el modelo OPLS-AA, los ángulos y enlaces son definidos por potenciales armónicos los cuales fluctúan muy poco alrededor de los valores en equilibrio.

Los modelos SPC (Single Point Charge) y SPC-E (Single Point Charge Extend) fueron utilizados para describir las moléculas de agua^{26,27} en los sistemas de dos componentes. En cambio, en los sistemas con tres componentes sólo el modelo SPC-E fue usado para describir el agua. En estos potenciales las cargas positivas son colocadas en los átomos de hidrógeno, la carga puntual negativa es colocada sobre el átomo de oxígeno y el potencial de interacción de Lennard-Jones es usado para describir sólo las interacciones de los átomos de oxígeno. El modelo de energía total E_{ab} , es representado por la siguiente ecuación:

$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \frac{k_c q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (12)$$

donde k_c , es la constante electrostática. Los términos q_i y q_j , son las cargas de los átomos y r_{ij} es la distancia entre las cargas. Los términos ϵ y σ_{oo} , son los parámetros de interacción tipo Lennard-Jones asociados a los átomos de oxígeno. En el modelo de energía potencial SPC-E, los enlaces O-H y el ángulo H-O-H son restringidos. En este modelo, un término de corrección de la energía de polarización es incluido.

Sistemas simulados en este trabajo

En general, se utilizó el siguiente procedimiento. En primer lugar, se construyeron celdas periódicas de longitud $L_x = L_y = L_z$ con 250 moléculas de los compuestos puros con la finalidad de estimar su densidad a una temperatura de 298,15 K y 1 atm de presión. En la construcción de la celda de agua se utilizaron 1000 moléculas en total. Seguidamente, para la construcción de los sistemas bifásicos se utilizaron las celdas periódicas optimizadas que contenían 250 moléculas de hidrocarburo y 1000 moléculas de agua y luego fueron unidas en una celda periódica rectangular de longitudes $L_x = L_y = 3 \text{ nm}$ y $L_z = 6 \text{ nm}$. Cada sistema bifásico estaba formado por una capa orgánica y una capa acuosa. A estos sistemas, se les determinó la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial.

Luego, los sistemas con tres componentes se construyeron usando monocapas que contenían 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol. Cada sistema estaba constituido por dos capas orgánicas que contenían 125 moléculas de n-hexano, una capa acuosa con 1000 moléculas de agua y dos monocapas con 25 moléculas de alcohol. Los sistemas con tres componentes consistían de una celda periódica de longitudes $L_x = L_y = 3 \text{ nm}$ y $L_z \approx 13 \text{ nm}$. Los sistemas simulados estaban constituidos de la siguiente forma: capa orgánica/alcohol/agua/alcohol/capa orgánica. Todos los sistemas fueron construidos con el programa Gromacs 4.5.4²⁸⁻³⁰. En la figura 1, se muestra un sistema de tres componentes previamente relajado.

La construcción de los sistemas puros, bifásicos y de tres componentes fueron realizadas usando los módulos genbox y editconf del programa Gromacs 4.5.4 y las coordenadas xyz de las moléculas obtenidas con el programa Avogadro³¹.

Condiciones de la simulaciones

Las simulaciones computacionales de los sistemas puros, sistemas bifásicos y sistemas con tres componentes fueron realizadas usando la versión en paralelo del programa Gromacs 4.5.4 instalada en pc de escritorios con procesadores Intel core i7 formando un cluster.

Cada sistema fue tratado como una celda periódica en todas las coordenadas. La temperatura usada en las simulaciones fue de 300 K y la presión de 1 atm. El método de Berendsen³² fue utilizado para controlar la temperatura y la presión en todas las simulaciones. La constante del tiempo para el termostato fue de 0,1 ps y para el barostato fue de 1,0 ps.

La dinámica molecular tipo NPT fue aplicada a todos los sistemas moleculares. Las velocidades iniciales de las partículas fueron generadas usando una distribución Maxwelliana a 300 K y las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo de Verlet con un paso del

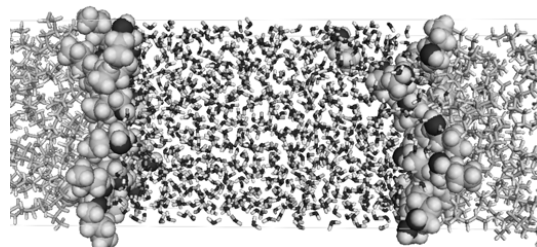


Fig. 1: Sistema n-hexano/1-butanol/agua/1-butanol/n-hexano previamente relajado con el programa Gromacs 4.5.4.

tiempo de 1 fs. Las interacciones de Lennard-Jones fueron calculadas usando un radio de interacción de 1.40 nm y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el procedimiento de malla de Ewald³³ con un radio de interacción de 1,30 nm y una precisión de 10^{-6} kJ/nm^3 .

Inicialmente, todos los sistemas fueron relajados usando el método de gradiente conjugado. Luego, la configuración final obtenida fue la usada para comenzar la dinámica molecular. Para determinar las densidades de los sistemas puros, se realizó una dinámica molecular tipo NPT de 2 ns a 300 K y 1 atm de presión, seguida de una segunda simulación de 2 ns a las mismas condiciones. A su vez, los sistemas bifásicos y trifásicos fueron relajados usando una dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión. Luego, con la configuración final obtenida de esta simulación se realizó una segunda dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a las mismas condiciones para estimar la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial usando el criterio 90-90. Las trayectorias de la segunda corrida fueron almacenadas cada 1000 fs y utilizadas para determinar los promedios de las propiedades.

Determinación de las tensiones interfaciales

Usando los promedios de los tensores de presión local y el modelo de Kirkwood-Buff²⁵, las tensiones interfaciales fueron calculadas. La tensión interfacial γ , es definida como una integral de la diferencia entre los tensores de la presión normal y la presión tangencial $P_N(z)$ y $P_T(z)$, como se muestra en la ecuación 8:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} P_N(z) - P_T(z) dz \quad (8)$$

Aquí, el término z indica la dirección normal a la interface. En el seno del líquido, los tensores $P_N(z)$ y $P_T(z)$ son iguales y las integrales se cancelan entre sí. Por lo tanto, las contribuciones no nulas a la integral vienen sólo de la región interfacial. En un ensamblaje promedio tipo NPT ó NVT, la integral de los tensores de presión puede ser sustituida por la ecuación 7.

Tabla 1: Densidades (ρ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm.

Disolventes	ρ Kg/m ³	Error estimado	ρ Exp. Kg/m ³
n-pentano	616,89	1,20	623
n-hexano	656,98	1,10	656
n-heptano	676,04	3,20	682
n-octano	699,21	3,75	699
n-nonano	717,33	2,30	715
n-decano	727,22	2,05	728
tolueno	872,04	2,40	865
ciclohexano	766,91	4,40	773
agua(SPC)	951,43	3,50	997
agua(SPC-E)	1000,63	0,18	----
1-butanol	813,09	0,28	806
2-butanol	826,98	1,20	805

Tabla 2: Tensiones interfaciales en sistemas inmiscibles obtenidas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC para modelar las moléculas de agua.

Sistema bifásico	Densidad Kg/m ³	Error estimado	γ mN/m	Error estimado	$\gamma_{Exp.}$ mN/m
n-hexano/agua	771,63	0,40	38,45	0,98	51,10
n-heptano/agua	795,75	0,45	40,62	0,87	50,20
n-octano/agua	802,58	0,51	41,51	1,44	50,80
n-nonano/agua	809,76	0,55	42,03	1,54	50,90
n-decano/agua	814,01	0,28	45,06	1,54	51,20
n-dodecano/agua	818,21	0,29	45,57	1,69	52,80
tolueno/agua	902,68	0,46	27,74	0,72	36,10
ciclohexano/agua	834,48	0,47	41,08	0,82	50,20

Tabla 3: Tensiones interfaciales de sistemas inmiscibles obtenidas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC-E para modelar las moléculas de agua.

Sistema bifásico	Densidad Kg/m ³	Error estimado	γ mN/m	Error estimado	$\gamma_{Exp.}$ mN/m
n-hexano/agua	750,11	0,34	52,03	1,32	51,10
n-heptano/agua	791,64	0,71	53,74	1,64	50,20
n-octano/agua	820,84	0,40	54,05	1,28	50,80
n-nonano/agua	823,92	0,57	54,76	0,87	50,90
n-decano/agua	825,38	0,47	55,47	1,47	51,20
n-dodecano/agua	837,28	0,53	56,56	1,18	52,80
tolueno/agua	857,98	0,51	36,81	0,76	36,10
ciclohexano/agua	925,27	0,20	54,63	1,62	50,20

Resultados y discusión

Estimación de las densidades de los líquidos y la tensión interfacial de sistemas bifásicos hidrocarburo/agua

Para determinar las limitaciones de los modelos de energía potencial utilizados en este trabajo, se estimaron las densidades de los compuestos orgánicos usados y la tensión interfacial de los sistemas bifásicos hidrocarburo/agua. En la tabla 1, se muestra los valores obtenidos para las densidades. En este estudio, hemos encontrado que el modelo OPLS-AA

estima correctamente las densidades de los compuestos orgánicos y para el caso del agua se obtuvo la mejor densidad usando el modelo de energía potencial SPC-E. Adicionalmente, las densidades y tensiones interfaciales de los sistemas bifásicos fueron calculadas usando los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua. Los resultados son mostrados en la tabla 2 y 3.

Sin embargo, la tensión interfacial del sistema ciclohexano/agua se desvía del valor reportado experimentalmente.

En otros trabajos, Matsuoka y col.³⁴, usando el modelo CHARMM para modelar los hidrocarburos, reportaron valores de tensiones interfaciales de 50,73; 49,53 y 37,69 mN/m para los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua. A su vez, la tensión interfacial obtenida usando los modelos OPLS-AA y SPC-E para describir los sistemas inmiscibles aumenta en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Perfiles de densidad y películas interfaciales de los sistemas bifásicos n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua.

El método más simple para determinar el espesor de la película interfacial es medir la distancia sobre la cual la densidad de uno de los componentes disminuye un porcentaje de la densidad del líquido puro. Para los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua, se determinaron los perfiles de densidad y los espesores de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90. El criterio 10-90, se refiere al aumento del perfil de densidad desde un 10% hasta un 90% y el criterio 90-90, corresponde al espesor medido entre los límites 90% y 90% de los perfiles de densidad de ambas capas inmiscibles. Usando el criterio 10-90, dos espesores de película interfacial fueron determinados usando las capas de agua y de hidrocarburo. Para la estimación de los espesores de película interfacial se construyeron los perfiles de densidad usando 200 planos divisorios de la celda periódica a lo largo del eje z y la separación entre cada plano fue de 0,03 Å aproximadamente. En la figura 2, se muestran los diferentes perfiles de densidad determinados después de la segunda simulación NPT de 5 ns a 298,15 K y 1 atm de presión. En todos los sistemas bifásicos, los perfiles son consistentes con los valores de densidad experimental de cada una de las especies involucradas.

Para la fase acuosa, los perfiles de densidad obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E presentan diferentes magnitudes. Los perfiles de densidad usando el modelo SPC para describir el agua están por debajo de la densidad reportada experimentalmente. En cambio, los perfiles de densidad del agua obtenidos usando el modelo SPC-E son consistentes con la densidad experimental.

Cabe destacar que en los sistemas bifásicos estudiados se encontraron considerables fluctuaciones en los perfiles de densidad del ciclohexano y tolueno cerca de la región interfacial cuando el agua se describe con los modelos SPC y SPC-E.

Con los resultados obtenidos de la simulación, encontramos que el modelo de energía potencial OPLS-AA describe adecuadamente a las moléculas de ciclohexano, tolueno y n-hexano.

Tabla 4 Espesores de película interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua usando el criterio 10-90 y 90-90. (a) El agua es descrita usando el modelo SPC. (b) El agua es descrita usando el modelo SPC-E.

Sistema bifásico	Perfil usado	Criterio 10-90 (nm)	Criterio 90-90 (nm)
n-hexano/agua ^(a)	Capa agua	0,412	0,459
	Capa n-hexano	0,385	
ciclohexano/agua ^(a)	Capa agua	0,396	0,456
	Capa ciclohexano	0,389	
tolueno/agua ^(a)	Capa agua	0,515	0,520
	Capa tolueno	0,475	
n-hexano/agua ^(b)	Capa agua	0,357	0,403
	Capa n-hexano	0,339	
ciclohexano/agua ^(b)	Capa agua	0,333	0,375
	Capa ciclohexano	0,321	
tolueno/agua ^(b)	Capa agua	0,412	0,407
	Capa tolueno	0,373	

Estas fluctuaciones son causadas por la dificultad que presentan las moléculas de ciclohexano y tolueno para ser ubicadas en la región interfacial. En el caso de la fase n-hexano, el perfil de densidad obtenido es uniforme.

Los espesores de película interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua fueron obtenidos usando el criterio 10-90 y 90-90. Los valores son mostrados en la tabla 4. Estos espesores de película interfacial son consistentes con los valores reportados en la literatura.

En efecto, Mitrinovic y col.³⁵ reportaron un espesor de película experimental de 0,350 nm para el sistema n-hexano/agua. Cabe destacar que Riedler y col.³⁶ reportaron un valor de espesor interfacial de 0,380 nm para el sistema n-heptano/agua usando el criterio 10-90. A su vez, Wick y colaboradores³⁷ ajustaron los perfiles de densidad de los hidrocarburos y del agua a una función tangente hiperbólica para determinar los espesores de película interfacial de los sistemas hidrocarburo/agua. Los valores obtenidos por Wick y colaboradores fueron 0,300 y 0,346 nm para los perfiles de densidad del n-hexano y agua, respectivamente. En este trabajo, nosotros hemos obtenido espesores de película interfacial de 0,412 y 0,385 nm usando los perfiles de densidad del agua y n-hexano.

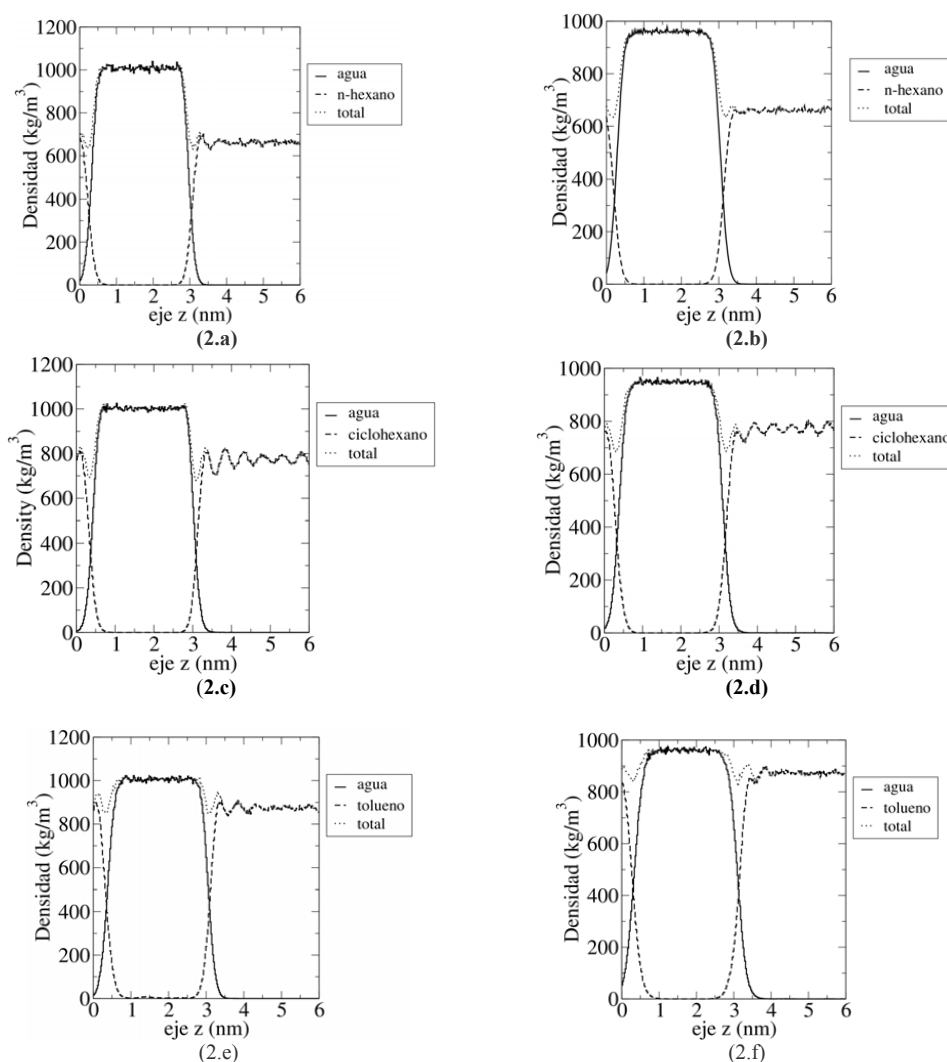


Fig. 2: Perfiles de densidad en Kg/m^3 de los sistemas bifásicos n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua. En los perfiles de densidad (2.a), (2.c) y (2.e), el agua fue descrita usando el modelo SPC. En los perfiles de densidad (2.b), (2.d) y (2.f), el agua fue descrita usando el modelo SPC-E.

El sistema tolueno/agua, presenta altos valores de película interfacial cuando el agua es descrita por los modelos de energía potencial SPC y SPC-E. Sin embargo, cuando el modelo SPC-E es usado para describir el agua en los sistemas bifásicos, los valores de espesor de película interfacial son consistentes con valores reportados en otros trabajos.

Espesores de película interfacial de los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo usando el modelo SPC-E para describir el agua

Usando monocapas de 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol, se construyeron los diferentes sistemas de tres

componentes con la finalidad de estudiar el comportamiento de las moléculas de alcohol en la región interfacial.

Por los buenos resultados de tensión y espesor de película interfacial obtenidos usando el modelo SPC-E para la descripción de las moléculas de agua en los sistemas inmiscibles, se utilizó este mismo modelo para realizar las simulaciones de los sistemas de tres componentes. En la tabla 5, se muestran los valores de espesor de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/alcohol/ hidrocarburo estudiados.

Usando el criterio 10-90, encontramos un aumento en el espesor de película interfacial oscila entre 0.1 y 0.2 nm debido a la presencia de las capas de 1-butanol y 2-butanol. Para el criterio 90-90, el espesor de la película interfacial aumentó alrededor de 0,5 nm para los sistemas trifásicos estudiados. Según este criterio, el sistema tolueno/1-butanol/agua presenta el mayor espesor de película interfacial y para todos los sistemas donde se usa 2-butanol, los espesores de película interfacial son menores en comparación a los obtenidos con el 1-butanol.

Estos resultados permiten establecer que el 2-butanol ocupa menos espacio al ubicarse en la región interfacial. En cambio, el 1-butanol presenta las películas interfaciales de mayor magnitud. Estructuralmente, estos valores están acordes a las geometrías que presentan el 1-butanol lineal y el 2-butanol no lineal.

Tensiones y áreas interfaciales obtenidas para los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo estudiados

En la tabla 6, se muestran los valores obtenidos para las tensiones interfaciales y las áreas interfaciales de las

moléculas 1-butanol y 2-butanol en los sistemas que fueron estudiados.

Las tensiones interfaciales fueron calculadas con los tensores de presión promedio obtenidos cada 1000 fs, y las áreas interfaciales se calcularon con el promedio obtenido cada 1000 fs del producto de las longitudes de los ejes xy de la celda periódica del sistema en estudio.

Según los resultados obtenidos, se demuestra que el 1-butanol tiene mayor capacidad para la reducción de la tensión interfacial en los sistemas estudiados. Sin embargo, se presenta una excepción para el sistema agua/ciclohexano donde el 2-butanol generó una mayor disminución en la tensión interfacial. A su vez, el área interfacial ocupada por el 1-butanol aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del sistema agua/tolueno, las moléculas de 1-butanol ocupan mayor área interfacial que para el sistema agua/n-hexano, lo cual indica una menor concentración de moléculas de 1-butanol en la región interfacial agua/tolueno. Adicionalmente, las áreas por molécula para

Tabla 5: Espesores de películas interfaciales de los sistemas n-hexano/1-butanol/agua, ciclohexano/1-butanol/agua, tolueno/1-butanol/agua, n-hexano/2-butanol/agua, ciclohexano/2-butanol/agua y tolueno/2-butanol/agua obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90.

Sistemas agua/alcohol/ hidrocarburo	Perfil de densidad usado	Criterio 10-90 (nm)	Criterio 90-90 (nm)
n-hexano/1-butanol/agua	Capa agua	0,513±0,072	1,016±0,104
	Capa n-hexano	0,516±0,007	
ciclohexano/1-butanol/agua	Capa agua	0,467±0,043	0,956±0,017
	Capa ciclohexano	0,505±0,017	
tolueno/1-butanol/agua	Capa agua	0,531±0,010	1,020±0,017
	Capa tolueno	0,758±0,038	
n-hexano/2-butanol/agua	Capa agua	0,510±0,074	0,940±0,090
	Capa n-hexano	0,507±0,002	
ciclohexano/2-butanol/agua	Capa agua	0,495±0,026	0,914±0,033
	Capa ciclohexano	0,494±0,019	
tolueno/2-butanol/agua	Capa agua	0,546±0,032	0,923±0,069
	Capa tolueno	0,628±0,020	

Tabla 6: Tensiones interfaciales y áreas por molécula de 1-butanol y 2-butanol obtenidos de las simulaciones por dinámica molecular NPT a 298,15 K y 1 atm de presión,

Sistemas agua/alcohol/ hidrocarburo	γ mN/m	Error estimado	Área Å ² /molécula	Error estimado
Agua/1-butanol/n-hexano	20,51	1,75	29,28	0,08
Agua/1-butanol/ciclohexano	37,54	1,95	30,88	0,09
Agua/1-butanol/tolueno	16,74	0,49	32,25	0,08
Agua/2-butanol/n-hexano	28,07	0,49	31,26	0,08
Agua/2-butanol/ciclohexano	24,52	1,64	32,67	0,10
Agua/2-butanol/tolueno	25,57	3,03	31,29	0,08

el 2-butanol en los diferentes sistemas son de mayor magnitud que los determinados para el 1-butanol, lo cual indica la baja afinidad del 2-butanol de estar ubicado en la región interfacial. De los tres sistemas trifásicos estudiados, el 2-butanol tiene la más baja afinidad por la interfaz del sistema ciclohexano/agua.

Conclusiones

En este trabajo se logró implementar en nuestro laboratorio una metodología usando dinámica molecular clásica tipo NPT y el programa Gromacs 4.5.4 de licencia GNU para estimar las propiedades interfaciales de los sistemas inmiscibles hidrocarburo/agua y los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo. Según los resultados obtenidos, los modelos de energía potencial OPLS-AA y SPC-E permiten describir adecuadamente a las moléculas orgánicas y de agua utilizadas en las simulaciones.

Los perfiles de densidad obtenidos para el agua y n-hexano fueron uniformes. En cambio, los perfiles de densidad del tolueno y ciclohexano presentaron grandes fluctuaciones en su valor, especialmente cerca de la región interfacial.

A su vez, el 1-butanol tiene mayor capacidad para la reducción de la tensión interfacial de los sistemas estudiados. Sin embargo, se presenta una excepción para el sistema agua/ciclohexano donde el 2-butanol generó una mayor disminución en la tensión interfacial. En cuanto al área interfacial ocupada por el 1-butanol esta propiedad aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del 2-butanol, no se encontró dicha tendencia.

Referencias

1. K Holmberg. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry Vol. I. John Wiley & Sons: New York. (2002).
2. I Benjamin. Static and Dynamic Electronic Spectroscopy at Liquid Interfaces. **Chem. Rev.**, 106 (4), 1212-1233 (2006).
3. H Butt, K Graf, M Kappl. Physics and Chemistry of Interfaces; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim. (2003).
4. I Benjamin. Chemical Reactions and Solvation at Liquid Interfaces: A Microscopic Perspective. **Chem. Rev.**, 96(4), 1449-1476 (1996).
5. I Benjamin. Structure and Dynamics at Interfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 48, 407-451 (1997).
6. A Riedleder, S Kentish, J Perera, G Stevens. Structural Investigation of a Water/n-Heptane Interface: A Molecular Dynamics Study. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 25(1), 41-52 (2007).
7. D Sabatini, J Salager, R Antón, J Harwell, E Acosta, L Tolosa. Enhancing Solubilization in Microemulsions-state of the Art and Current Trends. **Journal of Surfactants and Detergents**, 8(1), 3-21 (2005).
8. F Mendoza, J Alexandre, R López-Rendón, J López-Lemus, J Cruz. Surface tension of hydrocarbon chains at the liquid-vapour interface. **Molecular Physics**, 106(8), 1055-1059 (2008).
9. G Gloor, G Jackson, F Blas, E de Miguel. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials. **J. Chem. Phys.**, 123, 134703-134719 (2005).
10. A Van Buuren, S Marrink, H Berendsen. A Molecular Dynamics Study of the Decane/Water Interface. **J. Phys. Chem.**, 97, 9206-9212 (1997).
11. I Benjamin, D Michael. Solute Orientational Dynamics and Surface Roughness of Water/Hydrocarbon Interfaces. **J. Phys. Chem.**, 99, 1530-1536 (1995).
12. I Carpenter, W Hehre. A Molecular Dynamics Study of the Hexane/Water Interface. **J. Phys. Chem.**, 94, 531-536 (1996).
13. Y Zhang, S Feller, B Brooks, R Pastor. Computer Simulation of Liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water. **J. Chem. Phys.**, 103, 10252-10266 (1995).
14. D Cordeiro, M Natália. Interfacial Tension Behavior of Water/Hydrocarbon Liquid-Liquid Interfaces: A Molecular Dynamics Simulation. **Molecular Simulation**, 29(12), 817-827 (2002).
15. H Xiao, Z Zhen, H Sun, X Cao, Z Li, X Song, X Cui, X Lui. Molecular Dynamics Study of the Water/n-alkane Interface. **Science China Chemistry**, 53(4), 945-949 (2010).
16. N Foloppe, A MacKerell. All-atom empirical force field for nucleic acids. 1) Parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data. **J. Comput. Chem.**, 21, 86-104 (2000).
17. A MacKerell, D Bashford, M Bellott, R Dunbrack, J Evanseck, M Field, S Fischer, J Gao, H Guo, S Ha, D Joseph-McCarthy, L Kuchnir, K Kuczera, F Lau, C Mattos, S Michnick, T Ngo, D Nguyen, B Prodhom, W Reiher, B Roux, M Schlenkrich, J Smith, R Stote, J Straub, M Watanabe, J Wiorcikiewicz-Kuczera, D Yin, M Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **J. Phys. Chem. B**, 102, 3586-3616 (1998).
18. W Cornell, P Cieplak, C Bayly, I Gould, K Merz, D Ferguson, D Spellmeyer, T Fox, J Caldwell, P Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 5179-5197 (1995).
19. W Jorgensen, D Maxwell, J TiradoRives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 11225-11236 (1996).
20. J Wang, T Hou. Application of Molecular Dynamics Simulations in Molecular Property Prediction. 1. Density and Heat of Vaporization. **J. Chem. Theory Comput.**, 7, 2151-2165 (2011).
21. C Coleman, P van Maaren, M Hong, J Hub, L Costa, V van der Spoel. Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density,

- Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant. **J. Chem. Theory Comput.**, **8**, 61-74 (2012).
22. R Zubillaga, A Labastida, B Cruz, J Martínez, E Sánchez, J Alejandro. Surface Tension of Organic Liquids Using the OPLS/AA Force Field. **J. Chem. Theory Comput.**, **9**, 1611-1615 (2013).
23. B Chen, J Siepmann, M Klein. Vapor-liquid properties of mutually saturated water/1-butanol solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, **124**, 12232-12237 (2002).
24. B Bauer, Y Zhong, D Meninger, J Davis, S Patel. Phase-transfer energetics of small-molecule alcohols across the water-hexane interface: Molecular dynamics simulations using charge equilibration models. **J. Mol. Graphics and Model.**, **29**, 876-887 (2011).
25. J Kirkwood, F Buff. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. **J. Chem. Phys.**, **17**(3), 338-343 (1949).
26. H Berendsen, J Postma, J Gunsteren, J Hermans. Intermolecular Forces: Reidel, Dordrecht. (1981).
27. W Jorgensen, J Chandrasekhar, J Madura, R Impey, M Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **J. Chem. Phys.**, **79**, 926-935 (1983).
28. E Lindahl, B Hess, D van der Spoel. **J. Mol. Model.**, **7**, 306-317 (2001).
29. D van der Spoel, E Lindahl, B Hess, G Groenhof, A Mark, H Berendsen. **J. Comput. Chem.**, **26**, 1701-1718 (2005).
30. B Hess, C Kutzner, D van der Spoel, E Lindahl. **J. Chem. Theory Comput.**, **4**, 435-447 (2008).
31. M Hanwell, D Curtis, D Lonie, T Vandermeersch, E Zure, G Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemicals editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, **4**(17), 1-17 (2012).
32. H Berendsen, J Postma, W van Gunsteren, A DiNola, J Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **J. Chem. Phys.**, **81**, 3684 (1984).
33. U Essman, L Perera, M Berkowitz, T Darden, H Lee, L Pedersen. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. **J. Chem. Phys.**, **103**, 8577-8594 (1995).
34. M Kunieda, K Nakaoka, Y Liang, C Miranda, A Ueda, S Takahashi, H Okabe, T Matsuoka. Self-Accumulation of Aromatics at the Oil-Water Interface through Weak Hydrogen Bonding. **J. Am. Chem. Soc.**, **132**, 18281-18286 (2010).
35. D Mitrović, A Tikhonov, M Li, Z Huang, M Schlossman. Noncapillary-Wave Structure at the Water-Alkane Interface. **Physical review letters.**, **85**(3), 582-585 (2000).
36. A Riedleder, S Kentish, J Perera, G Stevens. Structural Investigation of a Water/n-Heptane Interface: A Molecular Dynamics Study. **Solvent Extraction and Ion Exchange.**, **25**(1), 41-52 (2007).
37. C Wick, T Chang, J Slocum, O Cummings. Computational investigation of the n-alkane/water interface with many-body potentials: The effect of Cahn length and ion distributions. **Journal of Physical Chemistry C.**, **116**, 783-790 (2012).