



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIONES POR COMPUTADORA DE MOLÉCULAS
TENSOACTIVAS PARA LA FORMACIÓN DE AGREGADOS
MOLECULARES Y SU APLICACIÓN EN LA RETENCIÓN
DE CONTAMINANTES DE SALES DE ZINC**

PRESENTA

SOFÍA DEL CARMEN TORRES REVUELTA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

TUTOR

HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO

Ciudad Universitaria, CD.MX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: ALMA MIRIAM NOVELO TORRES**

VOCAL: **Profesor: HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO**

SECRETARIO: **Profesor: FERNANDO VEGA CALDERÓN**

1er. SUPLENTE: **Profesor: CARLOS JUÁREZ OSORNIO**

2° SUPLENTE: **Profesor: JOSÉ EDUARDO BARRIOS VARGAS**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES – UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Héctor Domínguez Castro

SUSTENTANTE (S):

Sofía del Carmen Torres Revuelta

Agradecimientos

Al doctor Héctor Domínguez Castro, por fomentar el estudio en esta rama no tan desarrollada en México, además de aceptarme como su alumna de servicio social y tesista; antes de conocerlo, yo no sabía que era esta rama de conocimiento, a la fecha no soy experta, pero me esfuerzo día a día para entender más. Gracias por los apoyos, como equipo de cómputo del instituto y la beca PAPIIT con la clave del proyecto IN105120, y la beca de Conacyt del proyecto A1-S-29587 mismos que me motivaron a desarrollar el presente trabajo.

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	RESUMEN	6
3.	OBJETIVOS	8
4.	HIPÓTESIS	8
5.	ANTECEDENTES.....	9
5.1.	FUERZAS INTERMOLECULARES.....	9
5.1.1.	<i>Fuerzas dipolo-dipolo.....</i>	9
5.1.2.	<i>Enlace de hidrógeno</i>	11
5.1.3.	<i>Fuerzas ion dipolo.....</i>	12
5.1.4.	<i>Fuerzas de dispersión (dipolo inducido-dipolo inducido).....</i>	12
5.1.5.	<i>Fuerzas de Van der Waals</i>	13
5.1.6.	<i>Fuerzas ion-ion (carga carga).....</i>	14
5.1.7.	<i>Fuerzas de repulsión</i>	14
5.2.	TENSIÓN SUPERFICIAL.....	15
5.3.	TENSOACTIVOS	16
5.3.1.	<i>Clasificación de tensoactivos</i>	16
5.3.2.	<i>Micelización.....</i>	18
5.3.3.	<i>Estructuras de autoensamblaje de tensoactivos</i>	19
5.3.3.1.	Aplicaciones micelas	20
5.3.4.	<i>Dodecil sulfato de sodio (SDS)</i>	21
5.4.	SIMULACIONES COMPUTACIONALES	22
5.5.	SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR.....	23
5.5.1.	<i>Dinámica.....</i>	23
5.5.2.	<i>Definición de Dinámica molecular</i>	24
5.5.3.	<i>Procedimiento para realizar una simulación</i>	25
5.5.3.1.	Potenciales de interacción y cálculo de las fuerzas.....	25
5.5.3.1.1.	Potenciales intramoleculares.....	26
5.5.3.1.1.1.	Distancia de enlace	26
5.5.3.1.1.2.	Ángulo de enlace.....	26
5.5.3.1.1.3.	Ángulo de torsión.....	27
5.5.3.1.2.	Potenciales Intermoleculares.....	28
5.5.3.1.2.1.	Potencial de Lennard-Jones	28
5.5.3.1.2.2.	Potencial de Coulomb	29
5.5.4.	<i>Algoritmos de integración</i>	31
5.5.5.	<i>Algoritmo de velocidad de Verlet</i>	31
5.5.6.	<i>Algoritmo de salto de rana</i>	34
5.5.7.	<i>Condiciones periódicas de frontera</i>	35
5.5.8.	<i>Convención de mínima imagen.....</i>	36
5.5.9.	<i>Radio de corte.....</i>	36
5.5.10.	<i>Función de distribución radial.....</i>	37
5.5.11.	<i>Radio de giro.....</i>	38
5.5.12.	<i>Excentricidad de una micela esférica.....</i>	38
6.	METODOLOGÍA.....	39
6.1.	CONSTRUCCIÓN Y PREPARACIÓN DE SISTEMAS	39
6.2.	REALIZACIÓN DE SIMULACIONES	41

7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
7.1.	RADIO DE GIRO, RADIO DE MICELA, MOMENTO DE INERCIA Y EXCENTRICIDAD DE MICELA.....	51
7.2.	FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL	52
	<i>Comparación entre las funciones de distribución radial obtenidas con respecto al contra ion que acompaña al Zn.....</i>	<i>55</i>
7.2.1.	<i>Comparación entre los diferentes grupos polares en la caja de simulación por sistema</i>	<i>57</i>
7.3.	PERFILES DE DENSIDAD RADIAL	60
7.3.1.	<i>Sistemas con 30 ZnCl₂, 30 ZnS y micela de 30 moléculas de SDS.....</i>	<i>61</i>
7.3.2.	<i>Sistemas con 60 ZnCl₂, 60 ZnS y micela de 60 moléculas de SDS.....</i>	<i>62</i>
7.3.3.	<i>Sistemas con 90 ZnCl₂, 90 ZnS y micela de 90 moléculas de SDS.....</i>	<i>62</i>
7.3.4.	<i>Sistemas con 120 ZnCl₂, 120 ZnS y micela de 120 moléculas de SDS.....</i>	<i>63</i>
7.3.5.	<i>Perfiles de densidad radial de los grupos polares dentro de la simulación</i>	<i>63</i>
7.4.	PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE ZINC EN LAS MICELAS.....	65
7.4.1.	<i>Comparación entre los porcentajes de retención</i>	<i>71</i>
8.	CONCLUSIONES.....	72
9.	APÉNDICES.....	73
9.1.	PARÁMETROS INTERACCIONES INTRAMOLECULARES.....	73
9.2.	PARÁMETROS INTERACCIONES INTERMOLECULARES.....	76
9.3.	PARÁMETROS DE LENNARD JONES	76
9.4.	RADIO DE GIRO DE CADA MICELA, EXCENTRICIDAD DE LAS MICELAS POR SISTEMA	78
10.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	90

1. INTRODUCCIÓN

Una de las metas principales de la Organización Mundial de Salud (WHO, World Health Organization) es que, independientemente del estado de desarrollo y las condiciones económicas de un país, todas las personas tienen el derecho de tener acceso a una fuente segura y adecuada de agua potable.

De acuerdo con el informe del consejo mundial del agua, alrededor de 3,900 millones de personas sufrirán estrés hídrico para el 2030; el consumo del agua se resume a un aumento de las actividades urbanas e industriales, siendo de importancia vital la limpieza eficaz de este recurso natural indispensable para la vida en la tierra.

La contaminación es la introducción de materiales potencialmente dañinos al medio ambiente (Dunn, 1993). Estos materiales dañinos se llaman contaminantes y en su mayoría son generados debido a la actividad humana, pudiendo dañar la calidad del aire, agua y tierra.

Esta contaminación puede provenir por metales pesados la cual en su mayoría es por las actividades antropogénicas, como el desarrollo de recursos minerales, procesamiento y fundición de metales, así como las fábricas que son las principales fuentes de contaminación (Davies, 1983; Liu, 2005; Chen, 2014; Zhang, 2015; Yang, 2018).

Los metales pesados, se definen debido a su alto peso molecular o por su alta densidad (Briffa, 2020), En general, el término “metal pesado” aplica al grupo de metales y metaloides, además que tengan una densidad atómica mayor que 4000 kg/m³ (Vardhan, 2019).

Existen diferentes tecnologías de remediación del agua; y así como la remediación del suelo, hay una estrategia de dos pasos (Wuana, 2011) para remediar sedimento contaminado por metales pesados:

1. Inmovilizador in situ, técnica que estabiliza a los metales pesados en sedimento (Olivares, 2005).
2. Extracción ex situ, separa a los metales del sedimento, con técnicas como lavado, flotación (Peng, 2009), remediación electroquímica, extracción ultrasónica, e inmovilización.

Dentro de las tecnologías de remediación in situ se encuentran: intercambio catiónico; el cual disminuye la movilidad del metal por precipitación decreciendo su solubilidad (Shrestha, 2003), técnica que utiliza normalmente apatita. Al tener apatita en disolución, forma un complejo de iones metálicos y fosfato, obteniendo un nuevo sólido (Raicevic, 2006); mismos minerales de apatita pueden inmovilizar metales pesados de importancia clínica como: Pb, Mn, Co, Cu, Zn, Mg, Ba, U, y Th en sedimentos (Raicevic, 2005).

Posteriormente al intercambio catiónico, se disminuye el área de contacto entre el agua y el sedimento contaminado con arena. Los materiales arenosos utilizados comúnmente son sedimento limpio, arena o grava, siendo este un aislamiento físico (Theofanis, 2001; Huang, 2011). Además, como tratamiento alternativo esta la fitorremediación (uso de plantas para desintoxicar agua de contaminantes) (Meagher, 2000; Peng, 2009).

También existen las tecnologías de remediación ex situ, siendo entre estas “washing”, el cual consiste en el lavado de sedimento adicionando agua y aditivos, como agentes ácidos (H_2SO_4 y HNO_3), agentes quelantes (EDTA, DTPA y EDDS) y surfactantes. Estos aditivos pueden ayudar en la solubilización, dispersión y desorción de metales de sedimentos. Esta es la tecnología más apropiada para los metales ligados más débiles en forma de hidróxidos, carbonatos y óxidos (Mulligan, 2001; Aydeniz, 2013).

Otro método de remediación es el uso de tensoactivos, que son moléculas de carácter anfifílicas capaces de interactuar en un medio polar y no polar de forma simultánea. Su mecanismo de acción consiste en la adsorción en la interfase de dos compuestos inmiscibles reduciendo la tensión superficial e interfacial (γ) (Atwood, 2016). El mecanismo de los tensoactivos en la remediación del agua es adsorber

sobre la superficie del sedimento; es decir, el metal se desprende del sedimento quedando libre en el agua intersticial y se asocia a micelas de tensoactivo, el cual, forma complejos con el metal (Dahrazma, 2007).

Otra tecnología ex situ es la remediación electroquímica, en la cual se aplica una corriente directa baja a electrones insertados en el sedimento abarcando la zona contaminada (Virkuvt, 2002).

En la técnica ex situ “flotación”, es un método de separación de sistemas hetero fásicos, en la cual utiliza burbujas de gas unidas a la fase dispersa (Ives, 1982; Cauwenberg, 1998);

Entre otras técnicas ex situ, la extracción ultrasónica combinada con presión a vacío es utilizada para la remediación del agua (Meegoda, 2001); e inmovilización, técnica más popular por su efecto rápido, pero no se puede remover el metal del sedimento final (Peng, 2009).

Los metales pesados no solo causan contaminación ambiental (Kan, 2021), si no también dañan considerablemente al cuerpo humano, y entran de cuatro maneras a este: ingestión de comida contaminada, inhalación de la atmosfera, consumo de agua contaminada y por contacto con la piel, proveniente de actividades como agricultura, farmacéutico, manufactura y básicamente, por el área industrial (Masindi, 2018; Walker, 2012).

Entre los metales pesados contaminantes de agua se encuentra el zinc. El principal mineral de zinc es el sulfuro de zinc (ZnS) y está disponible en todo el mundo junto con los depósitos de plomo. A raíz de la extracción y el procesamiento del mineral ZnS, los concentrados de sulfuro de zinc se transforman en Zn metálico mediante operaciones pirometalúrgicas o una combinación de pirometalurgia y electrolítica (Vardhan, 2019).

El zinc se encuentra naturalmente en el aire, agua y tierra, pero las concentraciones de este están aumentando de forma no natural, debido a las actividades con zinc del ser humano. En el medio ambiente el zinc se descarga como desecho de operaciones industriales, como la industria de fabricación de acero, operaciones de

minería, quema de carbón y de residuos (Li, 2016; Teng, 2016; Alebrahim, 2017; Osifo, 2017).

Aunque el zinc es considerado un metal pesado necesario para la vida, esencial para más de 300 enzimas. Una enzima es un catalizador biológico que no se consume durante una reacción específica, las metaloenzimas son enzimas que contienen un ion metálico como cofactor para funcionar. Las metaloenzimas más destacables que contienen un ión zinc son la alcohol deshidrogenasa (Festa, 1985), la fosfatasa alcalina, superóxido dismutasa, anhidrasa carbónica (Mann, 2002), DNA polimerasa, RNA transcriptasa y la carboxipeptidasa (Briffa, 2020), el consumo excesivo de zinc en el cuerpo humano desnaturaliza estas enzimas, además de la formación de complejos con el sustrato de la enzima, disminuyendo la actividad de estas enzimas debido a la falta de nutrientes a causa de la acumulación de zinc a largo plazo (Ciarkowska, 2018).

De acuerdo con la secretaria de economía, en el apartado de minería; el zinc es uno de los 6 metales que produce México para exportación y uso interno, siendo los estados productores Zacatecas, Chihuahua y Durango (secretaria de economía, 2022).

Las sales de zinc al ser ingeridas, que reaccionan con el agua y jugo gástrico en el estómago, libera el gas fosfina, el cual puede entrar a la circulación sanguínea, afectando pulmones, hígado, riñón, corazón y sistema nervioso central (ATSDR, 1993).

En México existen diferentes normas establecidas por la Comisión Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, las cuales establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SAMARNAT-1996), estos límites también se encuentran delimitados en documentos como las normas oficiales mexicanas: NOM-002-SEMARNAT-1996 límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal; la NOM-003-SEMARNAT-1997 límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público, la NOM-004-

SEMARNAT-2002 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes de lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final; finalmente, la norma más importante, que establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a someter al agua para su potabilización, NOM-127-SSA1-1994.

El envenenamiento por zinc, debido a la exposición en fuentes ambientales, es raro; pero, la concentración de zinc en agua potable debe exceder 15 mg/L para producir náuseas, vómito y diarrea en humanos (Nriagu, 2007).

Dentro de la normatividad mexicana, en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 especifica los límites permisibles de diferentes sustancias en agua potable, la cual el límite máximo de concentración de zinc (Zn^{2+}) en agua potable es de 5mg/L.

2. RESUMEN

Considerando las propiedades aniónicas del surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), se puede usar para retener iones zinc (Zn^{2+}) en un sistema acuoso. Mediante el uso de simulaciones por computadora, se lleva a cabo la preparación de micelas de diferentes tamaños para estudiar la retención de iones zinc. También se varía la cantidad de átomos de zinc en cada sistema de simulación para observar y determinar la relación de zinc retenido, así como la cantidad óptima de moléculas de SDS.

Se realizaron varias simulaciones con diferentes contraiones de zinc como son el sulfuro de zinc (ZnS) y el cloruro de zinc ($ZnCl_2$) en diferentes concentraciones, y variando la cantidad de moléculas de surfactante SDS en la micela para determinar la relación entre la retención del zinc con respecto a las diferentes concentraciones del surfactante.

Las retenciones obtenidas sugieren la tendencia de que, al aumentar la cantidad de zinc en solución con una cantidad de SDS constante, decrecerá el porcentaje de retención de zinc; por lo cual, la mayor retención se observa a menores concentraciones de zinc.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar mediante un estudio computacional si los tensoactivos aniónicos como el SDS, en agregados micelares, son capaces de retener o atrapar iones de zinc en una fase acuosa.

Objetivo particular

Obtener resultados a nivel molecular de la interacción entre el metal pesado zinc y el surfactante SDS para analizar la variación de los diferentes sistemas con respecto al número de SDS y de zinc.

Estudiar la influencia de los contraiones de las sales metálicas de zinc (S^{2-} y Cl^{-1}) para encontrar las posibles concentraciones de surfactante con mayor porcentaje de retención del metal problema, zinc.

4. HIPÓTESIS

Dado que el dodecil sulfato de sodio (SDS) es un surfactante aniónico, se espera que por su naturaleza aniónica sea un buen retenedor los iones zinc (Zn^{2+}) en una disolución acuosa.

5. ANTECEDENTES

5.1. Fuerzas Intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son las fuerzas de atracción entre las moléculas, las cuales son las responsables de formar los diversos estados condensados de la materia y responsable también de todas las propiedades macroscópicas de la materia (punto de fusión, ebullición; en general estos aumentan con respecto a la magnitud de fuerza intermolecular).

Las fuerzas intermoleculares son más débiles que las fuerzas intramoleculares (enlace químico). Como se ve en la figura 1, las fuerzas intramoleculares se ejemplifican como enlaces iónicos netos, y las fuerzas intermoleculares como puentes de hidrógeno; mismos que son abordados más adelante a profundidad.

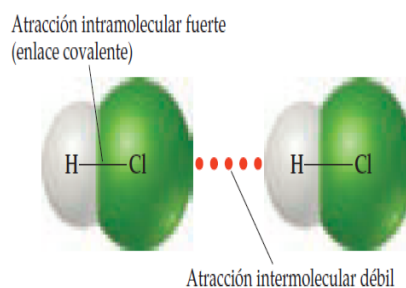


FIGURA 1. Fuerza intermolecular e intramolecular (BROWN, 2014)

Dependiendo del estado físico de una sustancia (gas, líquido o sólido) y la naturaleza de las moléculas, más de un tipo de interacción puede jugar un papel en la atracción total entre moléculas (CHANG, 1992).

5.1.1. Fuerzas dipolo-dipolo

Para explicar en sí las fuerzas dipolo-dipolo, es necesario mencionar que los átomos tienen una electronegatividad asociada al elemento, la cual indica la habilidad de un átomo para atraer electrones de un enlace químico (Chang, 1992).

Al existir un enlace químico entre dos átomos, uno más electronegativo que el otro, genera que exista un deslizamiento en la densidad electrónica del átomo menos electronegativo al más electronegativo, generando una separación de carga en la molécula, ejemplificado en la figura 2 (Chang, 1992).

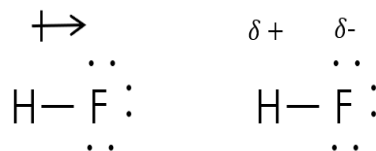


FIGURA 2. Deslizamiento de densidad electrónica del H al F

Para mantener neutralidad eléctrica, en una molécula diatómica eléctricamente neutra, debe tener cargas en ambas terminales de la molécula iguales en magnitud y de signo opuesto (Chang, 1992).

Las fuerzas dipolo-dipolo son fuerzas que actúan entre moléculas polares, esto es entre moléculas que tienen momento dipolar (μ), Q refiere a la magnitud de la carga, siendo siempre positiva y r a la distancia de separación del enlace (Chang, 1992).

$$\mu = Q \cdot r \quad (1)$$

Su origen es a partir de atracciones electrostáticas entre el extremo parcialmente positivo de una molécula y el extremo parcialmente negativo de una molécula vecina (son efectivas las fuerzas dipolo-dipolo si las moléculas tienen mutua cercanía), como se aprecia en la figura 3.

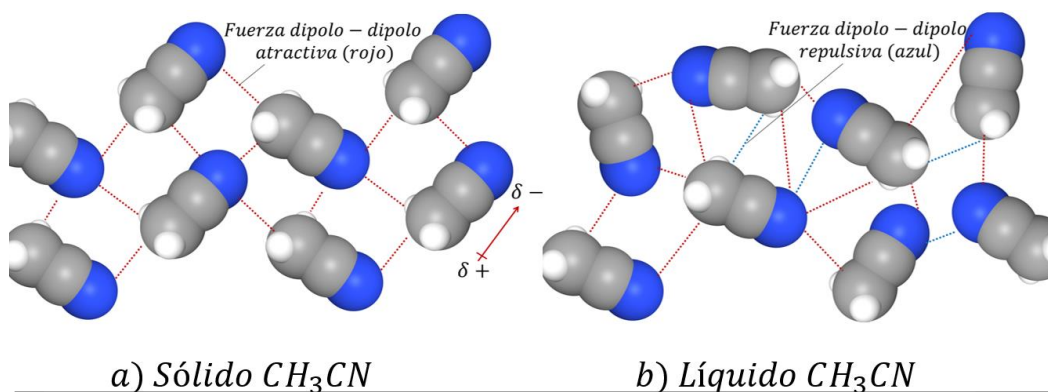


FIGURA 3. Interacciones dipolo-dipolo.
a) interacciones dipolo dipolo atractivas (esto porque ambos extremos de las moléculas vecinas poseen diferente carga parcial); y en b) interacciones dipolo dipolo repulsivas (las cargas parciales de las moléculas vecinas son la misma, entonces se repelen) (Brown, 2014).

En un sólido, las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse para hacer máxima la atracción, en cambio, en líquidos las moléculas no

están enlazadas rígidamente, pero se alinean de manera en la que el promedio de las interacciones atractivas sean las máximas (Chang, 1992).

5.1.2. Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno en un enlace polar, como el O-H y un par de electrones de no enlace de un ión o un átomo electronegativo, particularmente H-F, H-O y H-N. La interacción se escribe como:

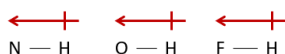


FIGURA 4. Enlace de hidrogeno N-H, O-H, F-H

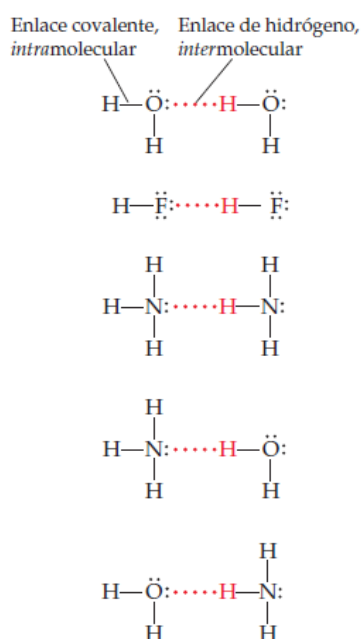


FIGURA 5. Enlaces de hidrógeno intermoleculares (Brown, 2014)

El átomo de hidrógeno no tiene electrones internos, por lo que el lado positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada en el núcleo de hidrogeno. Esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa del átomo electronegativo de una molécula vecina. Otros ejemplos de enlaces de hidrogeno intermoleculares se ven en la figura 5.

El hidrógeno siendo pequeño y deficiente de electrones, puede acercarse a un átomo electronegativo e interactuar fuertemente con él. La energía promedio del enlace de hidrógeno es bastante mayor que la de la interacción dipolo-dipolo (más de 40kJ/mol). Así los enlaces de

hidrógeno constituyen una poderosa fuerza en la determinación de la estructura y propiedades de muchos compuestos (Chang, 1992).

5.1.3. Fuerzas ion dipolo

La ley de coulomb también explica las fuerzas ion-dipolo que ocurren entre un ión, ya sea un catión o un anión y un dipolo, la fuerza de esta interacción depende de la carga, el tamaño del ión y de la magnitud del dipolo. Las cargas en los cationes están generalmente más concentradas dado que los cationes suelen ser menores que los aniones. En consecuencia, a cargas iguales un catión interactúa más fuertemente con los dipolos que un anión (Chang, 1992).

La hidratación es un ejemplo de interacción ion-dipolo. En una disolución acuosa de cloruro de zinc, los iones zinc y cloro se rodean de moléculas de agua que tienen un momento dipolar grande (1.87D) de esta forma las moléculas de agua actúan como un aislante eléctrico que mantiene a los iones separados. Este proceso explica lo que ocurre cuando un compuesto iónico se disuelve en agua (Chang, 1992).

5.1.4. Fuerzas de dispersión (dipolo inducido-dipolo inducido)

Las fuerzas de dispersión son fuerzas que ocurren en especies no polares. Son interacciones electrostáticas entre átomos y moléculas no polares, lo que significa que son eléctricamente neutras.

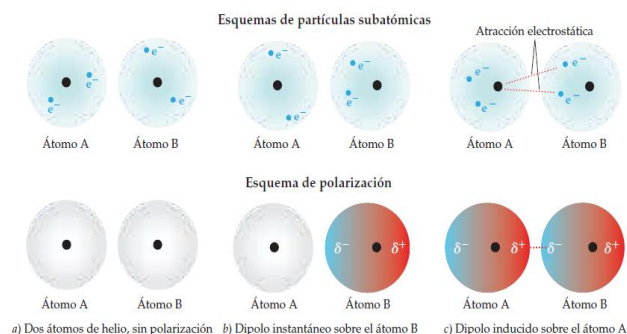


FIGURA 6. Fuerzas de dispersión instantáneas de la distribución de carga de un par de átomos de helio en tres instantes (Brown, 2014).

Al ser átomos no polares, significa que carecen de un

momento dipolar permanente, pero, la distribución instantánea de los electrones puede ser diferente a la distribución promedio. Los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de electrones de sus átomos cercanos. Pueden existir tres momentos diferentes, que se ejemplifican en la figura 6.

El primer momento (incisos b y c) es el momento dipolar instantáneo, en este instante ambos electrones de un átomo de helio quedan en un lado del núcleo; por

lo cual, el dipolo instantáneo de un átomo puede inducir un dipolo temporal en un átomo adyacente, ocasionando que los átomos se atraigan. Las fuerzas de dispersión (o fuerzas de dispersión de London) solo son significativas cuando las moléculas están muy cerca entre sí.

La facilidad con la que la distribución de carga se distorsiona se conoce como polarizabilidad. Las fuerzas de dispersión comúnmente aumentan con la masa molecular debido a que, las moléculas con una masa molar grande tienden a tener más electrones, y las masas molares grandes a menudo indican átomos grandes cuya distribución electrónica es más fácil perturbar debido a que los electrones externos están menos fuertemente atados al núcleo (Chang, 1992).

5.1.5. Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión constituyen a las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son de atracción y juegan un papel importante en la determinación de las propiedades físicas de las sustancias (Chang, 1992). El diagrama de la figura 7 ayuda a determinar las fuerzas intermoleculares.

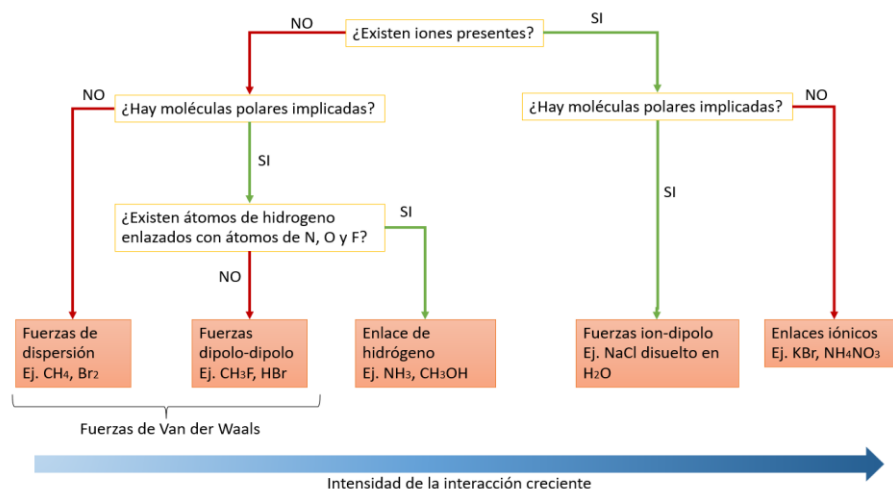


FIGURA 7. Diagrama de flujo para determinar fuerzas intermoleculares (Brown, 2014)

La distancia entre moléculas en un sólido o un líquido está determinada por el balance entre las fuerzas de Van der Waals de atracción y las fuerzas de repulsión entre los electrones y sus núcleos.

El radio de Van der Waals es la mitad de la distancia entre 2 átomos enlazados equivalentes en su distribución más estable, esto es cuando las fuerzas netas de atracción están al máximo (Chang, 1992).

5.1.6. Fuerzas ion-ion (carga carga)

La energía de interacción de 2 partículas cargadas es dada por la siguiente ecuación:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon} \quad (2)$$

Donde q^+ y q^- son las cargas, r es la distancia de separación entre las dos partículas cargadas y ϵ es la permitividad del medio.

Los requerimientos para el enlace iónico son que los átomos de un elemento deben ser capaces de perder uno o más electrones sin un aporte de energía indebido para ser un catión y que los átomos del otro elemento sean capaces de aceptar uno o más electrones sin un aporte de energía indebido para ser un anión.

Los enlaces iónicos se restringen en compuestos conformados por cationes como los metales más activos, pertenecientes a los grupos IA, IIA, y parte del IIIA y algunos de estado de oxidación menor que los metales de transición, y aniones por los no metales más activos pertenecientes a los grupos VIA (anfígenos) y VIIA (halógenos).

5.1.7. Fuerzas de repulsión

Las moléculas también ejercen fuerzas de repulsión entre sí. Así, cuando 2 moléculas están en contacto, entra en juegos la repulsión entre los electrones y los núcleos de las moléculas. la magnitud de las fuerzas de repulsión aumenta a medida que la separación entre las moléculas en el estado condensado disminuye (Chang, 1992).

5.2. Tensión superficial

Las moléculas en la superficie de un líquido que se encuentran en la interfaz líquido vapor, no están completamente rodeadas por otras moléculas de la misma especie. Como resultado, existe una fuerza de atracción neta ejercida hacia el volumen del líquido por una molécula de la superficie hacia las moléculas en la solución, lo que

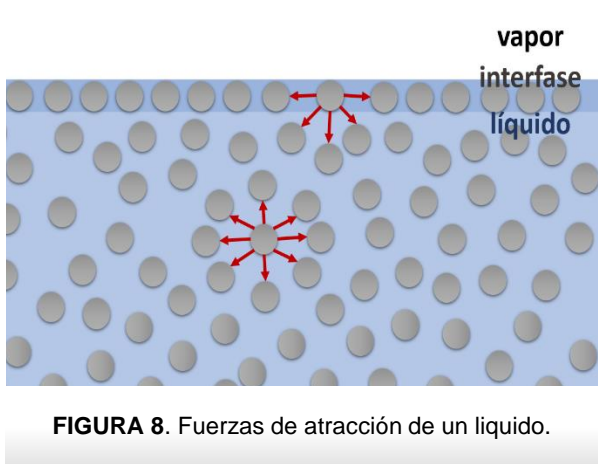


FIGURA 8. Fuerzas de atracción de un líquido.

resulta en una tendencia de la superficie a contraerse.

La contracción de la superficie es espontánea y es acompañada de una disminución en la energía libre superficial. La superficie contraída representa un estado de mínima energía y cualquier intento para ampliarse debe

implicar un aumento de la energía libre superficial. Esta energía se define como el trabajo, w , necesario para aumentar la superficie 1m^2 .

$$w = \gamma\Delta A \quad (3)$$

Donde ΔA es el aumento en el área de superficie y γ es la tensión superficial (Florence, 2015).

En un líquido, la tensión superficial está definida como la fuerza tangencial en el límite del líquido, dirigida hacia su interior. Tiene unidades del sistema internacional (SI) de N/m.

5.3. Tensoactivos

Los compuestos tensoactivos se caracterizan por tener dos regiones distintas en su estructura química, denominadas hidrófilo (afín al agua) e hidrófobo (no es afín al agua). La existencia de estas dos partes de una molécula se conoce como anfipatía, y por consecuencia estas moléculas se denominan anfipáticas (Florence, 2015).

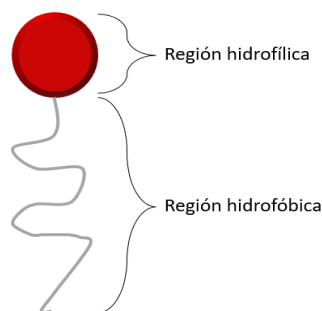


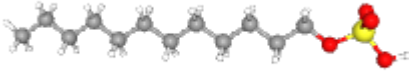
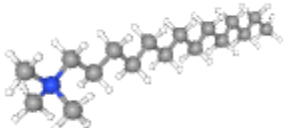
FIGURA 9. Estructura simple de un monómero de tensoactivo con fin explicativo.

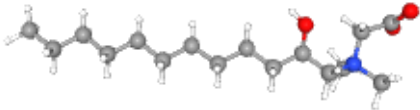

Las porciones hidrofóbicas suelen estar saturadas por cadenas de hidrocarburos insaturados o, con menos frecuencia, con anillos heterocíclicos o aromáticos (Florence, 2015).

5.3.1. Clasificación de tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican generalmente según la naturaleza del grupo hidrofílico, regiones que pueden ser aniónicas, catiónicas, bipolares o no iónicas (Florence, 2015).

Tabla 1. Clasificación de surfactantes o tensoactivos

Clasificación de surfactantes		
Tipo de surfactante	Ejemplo	Referencia
Aniónico	 Dodecil sulfato de sodio (SDS)	(National Center for Biotechnology Information, 2021)
Catiónico		(National Center for Biotechnology Information, 2021)

	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	
Zwitteriónico	 2-hidroxilaurildimetil betaína	(National Center for Biotechnology Information, 2021)
No iónico	 Tetradecanol etoxilado	(National Center for Biotechnology Information, 2021)

Los tensoactivos aniónicos más comunes tienen grupos polares carboxilato, sulfato y fosfato en combinación con contraiones como sodio y potasio (para que tengan solubilidad en agua) o calcio y magnesio (para que tengan solubilidad en aceite) (Florence, 2015).

Los tensoactivos poseen grupos de cabeza polar que en la ionización puede impartir tanto carga positiva como negativa. La carga positiva casi siempre se lleva por un grupo de amonio y la carga negativa es a menudo un carboxilato. Si el grupo de amonio es cuaternario, la molécula existirá como un zwitterión en un amplio rango de pH ya que el amonio cuaternario se cargará permanentemente, o la molécula se comportará como un verdadero tensoactivo anfótero (cambiara de catiónica neta a zwitteriónica y finalmente a una red aniónica mientras el pH aumente), tales tensoactivos sólo serán zwitteriónico en un cierto rango de pH que depende en los valores de pKa de cada grupo de carga. En el punto isoeléctrico ambos grupos cargados estarán completamente ionizados y la molécula tendrá propiedades similares a la de los tensoactivos no iónicos. A medida que cambia el pH lejos del punto isoeléctrico la molécula puede asumir gradualmente propiedades de un tensoactivo catiónico o aniónico (Florence 2015; Sinko, 2011).

La actividad superficial de los tensoactivos surge de la adsorción en la interfaz de aire en una solución, en la cual la parte hidrofóbica de la molécula escapa del

ambiente acuoso hostil al sobresalir en la fase de vapor arriba. (Florence 2015; Sinko, 2011).

La consecuencia más llamativa de la estructura dual es la micelización: la formación en solución de agregados en el que las moléculas componentes suelen ser dispuestas en una estructura esférica con el núcleo hidrofóbico protegido del agua por un manto de grupos hidrófilos (Florence 2015; Sinko, 2011).

5.3.2. Micelización

Muchos tensoactivos forman agregados micelares en solución acuosa cuando su

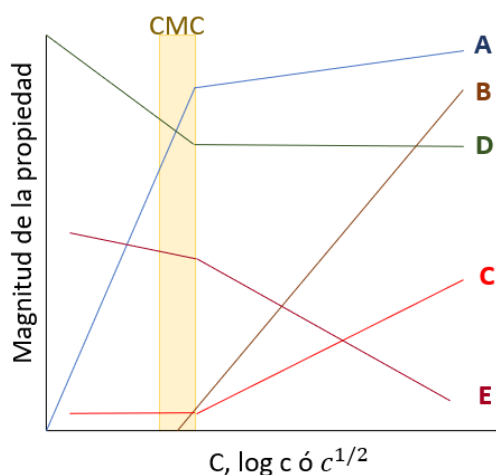


FIGURA 10. Propiedades de la solución de un surfactante iónico como una función de la concentración, c .
 A. Comportamiento de la presión osmótica (vs c)
 B. Solubilidad de un agente insoluble (vs c)
 C. Intensidad de la luz dispersada por la solución (vs C)
 D. Tensión superficial (vs $\log c$)
 E. Conductividad molar (vs $c^{1/2}$)
 Figura de elaboración propia

concentración excede un umbral que depende principalmente de la estructura del tensoactivo, el solvente, la presencia de otros componentes (como cotensoactivos o sales), y la temperatura (Floriano, 1999); al exceder el umbral se llega a la concentración micelar crítica.

La concentración micelar crítica es atribuible a la auto asociación de los anfífilos en pequeños agregados llamados micelas. Junto a otras propiedades físicas se observan puntos de inflexión al observar solubilidad, conductividad, presión osmótica y la intensidad de dispersión de la luz son función de concentración.

El principio de formación de micelas es la consecución de un estado de energía libre mínima. A baja concentración, las moléculas anfífilas pueden lograr una disminución de la energía libre total del sistema por acumulación en la superficie o

interfaz, colocando al grupo hidrófobo “lejos” del medio acuoso (la parte hidrofílica de la molécula se posiciona vecina a las moléculas del agua).

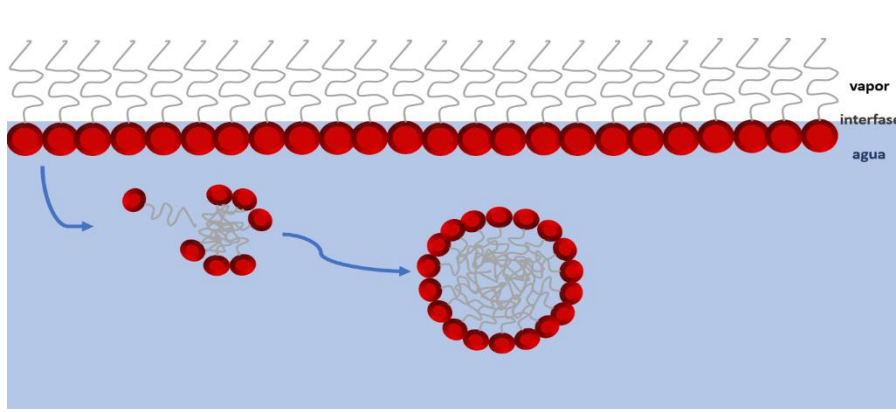


FIGURA 11. Proceso de micelización. Figura de elaboración propia

A medida que aumenta la concentración de moléculas localizadas en la interfaz, este método de reducción de

energía libre ya no es adecuado, y los monómeros empiezan a formar agregados micelares. Los agregados están formados con los grupos hidrofóbicos en el núcleo de la micela, protegidos del agua por los grupos hidrofílicos de la misma molécula, como se explica con la figura 11 (Florence 2005).

5.3.3. Estructuras de autoensamblaje de tensoactivos

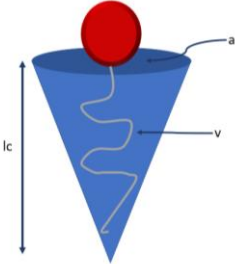


La forma de la micela depende de su surfactante utilizado, esta influenciada por la geometría de la molécula, así se puede considerar al empaquetamiento de los modelos que llenan el espacio de los surfactantes. Estos parámetros no dimensionales se llaman “parámetros críticos de empaquetamiento”, o CPP por sus siglas en ingles.

CPP se define como el volumen de una cadena (v), entre el área de la sección cruzada del grupo cabeza del surfactante (a) por la longitud extendida de la cadena de alquilos del surfactante (l_c)

$$CPP = \frac{v}{l_c a} \quad (4)$$

Este parámetro provee una caracterización geométrica simple de la molécula de surfactante, lo cual es de ayuda al considerar la estructura del agregado que se formara en solución.

Tabla 2. Influencia del parámetro crítico de empacamiento en el tipo de agregado formado por surfactantes en solución

Tipo de agregado formado por surfactante	CPP
Micela esférica 	$\leq 1/3$
Bicapa 	≈ 1
Micela invertida 	>1

Los diferentes tipos de agregados también dependen de la naturaleza del contraión, electrolitos presentes en la solución y la temperatura (Florence 2005).

5.3.3.1. Aplicaciones micelas

Por las características anfóteras de los surfactantes, las micelas solubilizan sustancias de acuerdo con su afinidad en un solvente determinado. Las micelas

pueden tener aplicaciones más elegantes como encapsulación de principios activos mediante otras formas farmacéuticas conocidas como sistemas coloidales de asociación (liposomas, micro emulsiones) además de aplicaciones en la industria alimentaria.

Dado a sus características anfóteras, esto abre la posibilidad de remediar la contaminación del suelo y agua. Las tecnologías basadas en tensoactivos, como la ultrafiltración mejorada por micelas (Landaburu, 2009; Ferella, 2007) han sido estudiadas para la remediación del agua contaminada por metales pesados.

Para el caso de compuestos iónicos, estos son atrapados en la parte superficial polar de las micelas debido a una interacción electrostática, dado que ambas partes tienen cargas opuestas (Landaburu, 2012).

5.3.4. Dodecil sulfato de sodio (SDS)

El SDS es un surfactante aniónico utilizado en una amplia gama de formulaciones farmacéuticas, no parenterales y cosméticos, cuya fórmula molecular es de $NaC_{12}H_{25}SO_4$, masa molecular de 288.38 g/mol, con densidad de 1.07g/mL a 20°C y punto de fusión de 204-207°C (Royal Pharmaceutical Society of Great Britain, 2006).

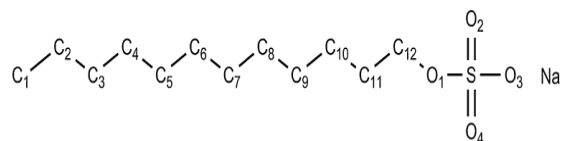


FIGURA 12. Estructura química del dodecil sulfato de sodio. El carbono 1 tiene 3 hidrogenos; y desde los carbonos 2 a 12 poseen 2 hidrogenos; pero en esta figura son omitidos (Jae Chun, 2015).

El SDS en agua sin sal a 25°C, tiene una concentración micelar critica (CMC) de 0.008M (mol/L) (Mazer, 1976) y el número de agregación promedio de 60 (Lebecque, 2017; Bruce, 2002; Rakitin, 2004). En el primer CMC, las micelas de SDS son esféricas y/o elipsoidales (Tang, 2014).

5.4. Simulaciones computacionales

Los equipos de cómputo y softwares existentes han realizado cálculos con gran precisión con el paso del tiempo, siendo posible la realización de simulaciones con propiedades inherentes de sustancias reales para asemejar su comportamiento, siendo un área emergente importante.

Depende la fuente de información la definición de simulación; en una definición algebraica se trata de algoritmos que representan aproximaciones que son analizadas bajo ciertas condiciones (Milner, 1971); y de acuerdo con el libro dorado en línea de la IUPAC, la simulación como técnica (en análisis) reduce o elimina errores analíticos que son producto de interferencias, usando una solución de referencia lo suficientemente similar en composición cuantitativa a las soluciones muestra a analizar.

La primera simulación clásica de Monte Carlo por computadora de un líquido fue realizada en el año 1953 en los Laboratorios Nacionales de los Álamos en los estados unidos, hazaña lograda con la computadora más poderosa de su tiempo, MANIAC (Metropolis et. al. 1953).

En la figura 13 se observa cómo ha aumentado la publicación e investigación gracias a la simulación por computadora con el paso de las décadas, recordando que estas dependen también del equipo disponible.

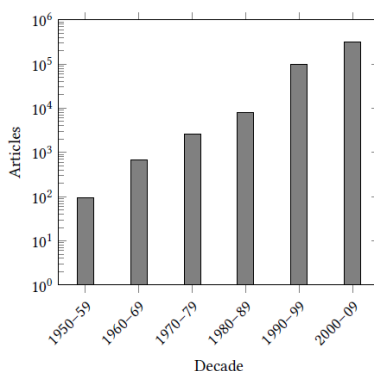


FIGURA 13. Aproximación de número de artículos que tratan sobre simulación por computadora publicados en cada década (Allen, 2017).

Las simulaciones pueden compararse con experimentos reales, probando el modelo utilizado por la simulación. Al mismo tiempo la simulación es un puente entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales, como se puede observar en la figura 14.

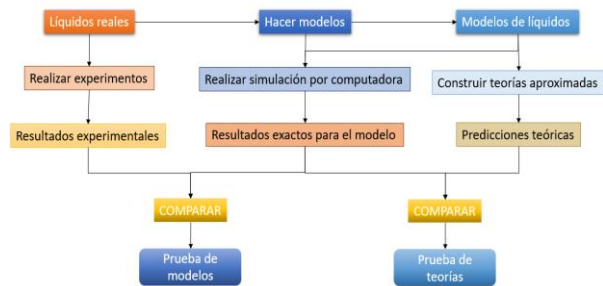


FIGURA 14. La conexión entre el experimento, teoría y simulación por computadora (Allen, 2017).

5.5. Simulaciones de dinámica molecular

Los sistemas modelo de dinámica molecular se especifican en términos de posición y momento de un arreglo de partículas: átomos y moléculas.

Las simulaciones por dinámica molecular dependen de los campos de fuerzas (potenciales) que representan interacciones entre las partículas del sistema, siendo así que la calidad de los resultados depende de que estos potenciales representen interacciones reales entre las partículas.

5.5.1. Dinámica

La dinámica es la relación entre el movimiento y las fuerzas que lo provocan (Young, 2013), introduciendo así las leyes de movimiento de Newton,

Conociendo que momento, p es igual a:

$$p = mv \tag{5}$$

donde m es masa, y v es velocidad, la fuerza se define como la variación del momento lineal con respecto al tiempo:

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = v \frac{dm}{dt} + m \frac{dv}{dt} \tag{6}$$

Suponiendo que la masa es constante, la ecuación se reduce a:

$$F = m \frac{dv}{dt} \quad (7)$$

Siendo F la fuerza total (suma total de fuerzas); t el tiempo; sabiendo que $v = \frac{dr}{dt}$ y $a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2}$ donde r es la posición respecto a un punto, v es la velocidad, a es la aceleración, entonces se obtiene la expresión mejor conocida para la segunda ley de Newton:

$$F = m \frac{d^2r}{dt^2} = ma \quad (8)$$

Donde r , v y a son vectores, cuyas componentes para cada partícula se encuentran en las dimensiones: x , y , z .

5.5.2. Definición de Dinámica molecular

La dinámica molecular es una manera de integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento de átomos y moléculas que obedecen a las leyes de la mecánica clásica (Kamberaj, 2020; Allen, 2017).

En general, las simulaciones clásicas de dinámica molecular se basan en las leyes de mecánica estadística y las leyes de movimiento, para esto se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton, donde para la partícula i se tiene

$$F_i(r_i) = m_i \frac{d^2r_i}{dt^2}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

F_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i , m es la masa de la partícula i . Considerando una partícula p , como en la figura 15, esta partícula experimenta una fuerza debida a las partículas alrededor de ella respectivamente. Estas fuerzas están asociadas a un potencial, así como la posición a la que se encuentran con respecto a la partícula p .

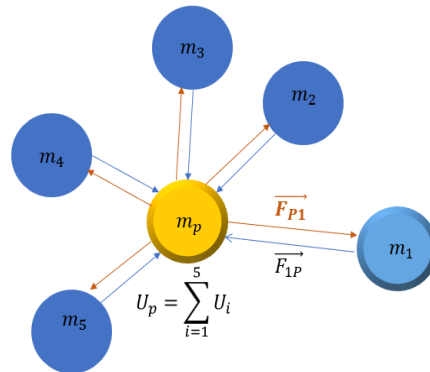


FIGURA 15. Interacción de 5 partículas con la partícula de prueba "p"

$$F_i(r_i) = -\nabla_i U(r_i, \dots, r_N), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

5.5.3. Procedimiento para realizar una simulación

- 1) Establecer las condiciones iniciales del sistema los cuales no se modifican una vez iniciada una simulación, dentro de ellos están los campos de fuerzas que establecen parámetros como son distancias de enlace, cargas, arreglos de enlace, números atómicos de las etiquetas utilizadas y pesos moleculares. También se debe especificar presión, temperatura, tiempo de paso de integración y parámetros del potencial de integración.
- 2) El tamaño y forma de la caja de simulación son determinados por 3 vectores tridimensionales b_1 , b_2 , b_3 , que representan los 3 vectores base de la caja periódica (Abraham, 2014).
- 3) Una vez que se tienen las condiciones iniciales, así como las partículas contenidas en la caja de simulación se puede dar inicio al experimento. En el caso de una simulación será necesario minimizar la energía; la configuración final de la minimización energética será la configuración inicial para comenzar con las simulaciones.
- 4) Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton con respecto al tiempo repitiendo un número de iteraciones definido (para el cálculo de tiempo deseado).
- 5) Analizar resultados.

5.5.3.1. Potenciales de interacción y cálculo de las fuerzas

El campo de fuerza describe la dependencia de la energía potencial (U) de un sistema con respecto a las coordenadas de las partículas que lo conforman. Este campo de fuerza contiene ecuaciones y parámetros que describen las contribuciones intramoleculares e intermoleculares que tiene la energía total del sistema,

$$U_{Total} = U_{Intramolecular} + U_{Intermolecular} \quad (11)$$

$$U_{Intramolecular} = U_{distancia-enlace} + U_{angulo-enlace} + U_{torsion} \quad (12)$$

$$U_{Intermolecular} = U_{Lennard-Jones} + U_{Coulomb} \quad (13)$$

Estos parámetros se obtienen por cálculos cuánticos, semi empíricos o de experimentos. La obtención de estos parámetros se enfoca en la reproducción de propiedades calculadas para reproducir propiedades experimentales.

5.5.3.1.1. Potenciales intramoleculares

Son las interacciones entre átomos de una misma molécula.

5.5.3.1.1.1. Distancia de enlace

Suponiendo a dos partículas enlazadas en una molécula, se considera que poseen potenciales que se puede modelar con un potencial armónico figura 16.

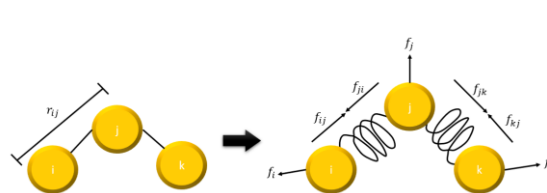


FIGURA 16. Esquema de restricción aplicado a una molécula triatómica como el H₂O.

$$U(r_{ij}) = \frac{kr}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (14)$$

Donde k_r es la constante de fuerza de enlace, r_0 es la distancia de equilibrio, r_{ij} es la distancia en los átomos i y j .

5.5.3.1.1.2. Ángulo de enlace

De igual manera, los ángulos de enlace (θ) también se representan por medio de un movimiento oscilatorio elástico.

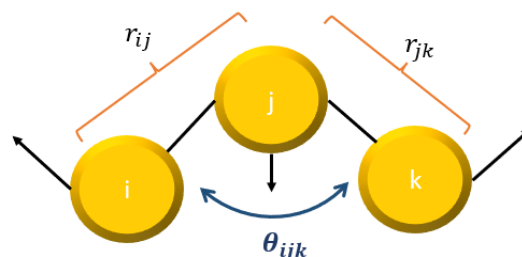


FIGURA 17. Ángulo de enlace (θ)

$$U(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (15)$$

Donde k_{θ} es la constante de fuerza de ángulo de enlace, θ_0 es el ángulo de enlace en la distancia de equilibrio, θ_{ij} es el ángulo de enlace entre los átomos i, j y k.

5.5.3.1.1.3. Ángulo de torsión

El ángulo de torsión ($\nu^{torsion}(\phi)$) mide la rotación de los átomos intermedios de una molécula entre dos planos; mide solo un grado de libertad interna de la molécula, la figura 18 (Allen, 2017).

El ángulo de torsión se puede poner como una expresión de potencias del coseno que se conoce como potencial de Ryckaert-Bellemans. También se suele usar la expansión de términos del coseno de una serie de Fourier.

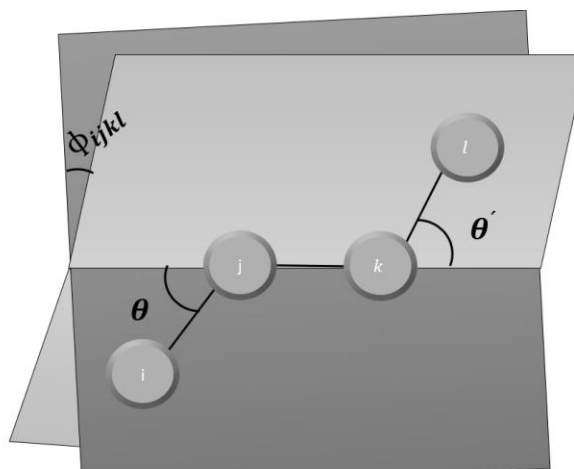


FIGURA 18. Geometría del modelo de butano, definiendo los ángulos de enlace θ , θ' y el ángulo de torsión ϕ

$$U(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\Psi))^2 \quad (16)$$

Función de ángulo de torsión, (Ryckaert & Bellemans, 1975)

Donde $\Psi = \phi_{ijkl} - 180$, ϕ_{ijkl} es el ángulo entre dos planos, y C_n corresponde a constantes a usar.

La siguiente expresión es la función de Fourier:

$$U(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2} [C_1(1 + \cos(\phi)) + C_2(1 - \cos(2\phi)) + C_3(1 + \cos(3\phi)) + C_4(1 - \cos(4\phi))] \quad (17)$$

5.5.3.1.2. Potenciales Intermoleculares

Los potenciales intermoleculares, se definen como aquellos potenciales de interacción entre átomos de moléculas vecinas (mas no de la misma molécula), por lo cual, en dinámica molecular se conocen como potenciales no enlazantes.

Estos potenciales tienen dos contribuciones: las de corto alcance y las de largo alcance, dadas por potenciales de Lennard Jones y de Coulomb respectivamente.

Las contribuciones al potencial intermolecular se consideran aditivas por pares (GROMACS, 2014):

$$U_{inter} = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (18)$$

Donde i, j son átomos que no están enlazados.

5.5.3.1.2.1. Potencial de Lennard-Jones

Al ser un potencial de corto alcance, tiende a cero con la distancia. Este potencial modela la parte de las fuerzas de dispersión de London o de Van der Waals.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (19)$$

Este potencial nos indica la distancia entre las partículas i y j (r_{ij}); ϵ_{ij} es el mínimo de energía potencial (profundidad del potencial); σ es el punto r_{ij} en el cual la energía potencial en función de la distancia entre las partículas es cero ($U(r_{ij}) = 0$), y este se relaciona con el diámetro de la partícula.

Los parámetros σ y ϵ dependen del par de átomos a estudiar la interacción.

En la figura 19 se puede observar la representación gráfica de la interacción de los potenciales de Lennard-Jones en las interacciones de dos átomos. La curva verde

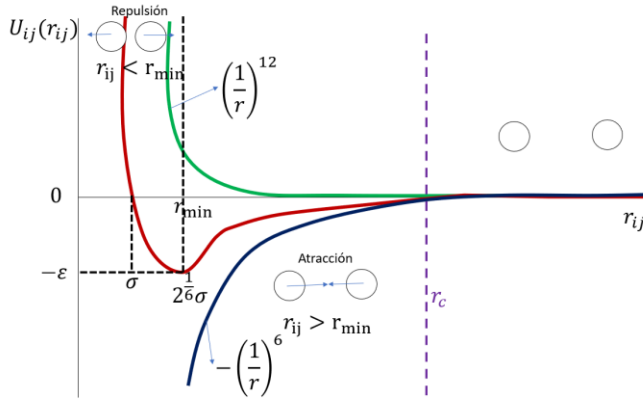


FIGURA 19. Representación grafica de las interacciones del potencial de Lennard-Jones

representa la repulsión a distancias cortas (es el término $(\frac{1}{r})^{-12}$ en la ecuación de potencial de arriba). En contraste, la curva azul representa el término $(\frac{1}{r})^6$, mismo que representa la atracción a distancias largas.

Para comprender el gráfico que representa la energía potencial de dos átomos, primero hay que suponer que dos átomos se encuentran alejados uno del otro, por lo que no tienen interacción, cuando se van aproximando la atracción es mayor que la repulsión (esto por atracción de sus electrones y núcleos), por lo que la energía potencial disminuye a medida que los átomos se aproximan, llegando al mínimo de energía potencial (es el punto más estable), disminuyendo la distancia entre núcleos, aumentando la energía potencial (aumentando la repulsión electrón-electrón, núcleo-núcleo; llevándola a valores positivos).

La matriz de parámetros de Lennard Jones de dos átomos de diferente especie se pueden construir utilizando distintos tipos de reglas de combinación, en esta tesis se usan las reglas de Lorentz-Berthelot.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{ij}) \quad (20)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

5.5.3.1.2.2. Potencial de Coulomb

La ley de Coulomb describe la energía potencial electrostática entre dos partículas cargadas.

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r_{12}} \quad (22)$$

Donde ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío, q_1 y q_2 son las cargas puntuales y r_{12} es la distancia entre estas dos cargas.

La energía total de Coulomb de un sistema de N partículas en una caja cúbica de tamaño K y sus réplicas infinitas en las condiciones periódicas de frontera (Toukmaji, 1996) es dado por:

$$U = \frac{1}{2} \sum_n^l \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ijn}} \quad (23)$$

Donde q_i es la carga de la partícula i. El vector de coordenadas de la celda es $n = (n_1, n_2, n_3) = n_1 Lx + n_2 Ly + n_3 Lz$, donde x, y, z son los vectores de unidad cartesianas. La celda origen está localizada a $n = (0,0,0)$ con una celda de imagen localizada a intervalos Ln en las tres dimensiones. La primer suma es la primera en indicar los términos con $i=j$ omitidos cuando $n = 0$. La distancia entre una partícula en el origen de la celda y otra partícula en una celda de imagen es $r_{ijn} = |r_{jn} - r_i| = |r_i - r_j + nL|$.

En la mayoría de las simulaciones de dinámica molecular, las interacciones de alcance largo (interacciones de Coulomb) son las que consumen más tiempo de cómputo.

La suma de Ewald es una técnica para sumar las interacciones de largo alcance entre partículas y todas sus imágenes periódicas infinitas eficientemente en un sistema con periodicidad (Bródka, 2006). Ewald remodela la energía potencial de las condiciones de frontera, con una serie pequeño y condicional convergente, en la suma de dos series más una constante,

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o \quad (24)$$

La suma de Ewald es escrita como la suma de tres partes, siendo una la suma de espacio real (U^r), la suma del recíproco (imaginario, o de Fourier; U^m), y el término de la constante (U^o), conocido como el término propio.

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N^l} \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ijn})}{r_{ijn}} \quad (25)$$

$$U^r = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_n \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi m}{\alpha}\right)^2 + 2\pi i m \cdot (r_i - r_j)\right)}{m^2} \quad (26)$$

$$U^r = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (27)$$

Donde V es el volumen de la caja de simulación, $m = (l, j, k)$ es un vector de espacio recíproco. El término U^o es un término de corrección que cancela la interacción de cada contador artificial de cargas consigo mismo. La función de error complementario disminuye monótonamente a medida que x aumenta y se define por $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^x e^{-u^2} du$.

5.5.4. Algoritmos de integración

En simulaciones de dinámica molecular, las ecuaciones de movimiento se resuelven usando diferentes métodos: (Sharma, 2019).

- Método de Verlet
- Método de velocidad de Verlet
- Método de salto de rana

El método de Verlet es un método en el que se descartan los términos de velocidad para determinar la posición molecular en el siguiente tiempo de integración; para fines de este trabajo, se incluye en el siguiente apartado junto al algoritmo de velocidad de Verlet.

5.5.5. Algoritmo de velocidad de Verlet

El algoritmo de velocidad de Verlet (Swope, 1982) utiliza tanto la posición como la velocidad de una partícula para evaluar la posición de la partícula en el siguiente tiempo de integración.

Retomando la ecuación (8) de movimiento de Newton, es una ecuación diferencial, y no es adecuada para resolver el conjunto de N ecuaciones de movimiento en una equipo de cómputo. Suponiendo que un sistema está compuesto de N moléculas, hay N conjuntos de ecuaciones similares y el movimiento de N moléculas interactúa a través de fuerzas que actúan entre las moléculas.

Para transformar la ecuación de movimiento de Newton en una ecuación algebraica el término diferencial de segundo orden en la ecuación debe expresarse como una expresión algebraica, usando la siguiente expansión en serie de Taylor (Sharma, 2019):

$$x(t + h) = x(t) + h \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2!} h^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{1}{3!} h^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} + \dots \quad (28)$$

Con la anterior ecuación implica que x en el tiempo (t+h) se puede expresar como la suma de x en sí, la diferencial de primer orden, la diferencial de segundo orden, etc., multiplicada por una constante para cada término. Si x no cambia significativamente con el tiempo, los términos diferenciales de orden superior pueden despreciarse para un valor suficientemente pequeño del intervalo de tiempo h. Para aproximar el término diferencial de segundo orden en la ecuación anterior como una expresión algebraica, otra forma de la serie de expansión de Taylor es necesaria:

$$x(t - h) = x(t) - h \frac{dx(t)}{dt} + \frac{1}{2!} h^2 \frac{d^2x(t)}{dt^2} - \frac{1}{3!} h^3 \frac{d^3x(t)}{dt^3} + \dots \quad (29)$$

Si el término diferencial de primer orden es eliminado de las ecuaciones 28 y 29 “x(t + h)” y “x(t - h)” respectivamente, el término diferencial de segundo orden puede resolverse como:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{x(t + h) - 2x(t) + x(t - h)}{h^2} + O(h^2) \quad (30)$$

El último término del lado derecho de esta ecuación implica la precisión de la aproximación u, en este caso, los términos mayores que h^2 se desprecian si la diferencial de segundo orden se aproxima como:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{x(t+h) - 2x(t) + x(t-h)}{h^2} \quad (31)$$

Esta expresión se llama “aproximación de la diferencia central”. Con esta aproximación y la notación $r_i = (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij})$ para la posición molecular y $f_i = (f_{xi}, f_{yi}, f_{zi})$ para la fuerza que actúa sobre la partícula i , la ecuación de la componente x de la ecuación de movimiento de Newton puede ser escrita como:

$$x_i(t+h) = 2x_i(t) - x_i(t-h) + \frac{h^2}{m_i} f_{xi}(t) \quad (32)$$

La ecuación anterior no requiere los términos de velocidad para determinar la posición molecular en el siguiente paso de tiempo, este esquema es el llamado “método Verlet”. La velocidad, si se requiere, se puede evaluar a partir de la aproximación de la diferencia central como:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+h) - r_i(t-h)}{2h} \quad (33)$$

Esta aproximación se puede derivar eliminando los términos diferenciales de segundo orden en las ecuaciones 32 y 29 “ $x(t+h)$ ” y “ $x(t-h)$ ”, respectivamente. Si se consideran a los diferenciales de primer y segundo orden de la posición son iguales a la velocidad y la aceleración, respectivamente, el desprecio de los términos diferenciales iguales o mayores que el diferencial de tercer orden en la ecuación 28 “ $x(t+h)$ ” conduce a la siguiente ecuación:

$$r_i(t+h) = r_i + hv_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} f_i(t) \quad (34)$$

La anterior ecuación determina la posición de las moléculas, pero el término de velocidad necesita otra ecuación para especificarla. La diferencial de primer orden de la velocidad es igual a la aceleración:

$$v_i(t+h) = v_i(t) + \frac{h}{m_i} f_i(t) \quad (35)$$

Para mejorar la precisión, el término de fuerza en la ecuación 35 “ $v_i(t+h)$ ” se modifica ligeramente y se obtiene la siguiente ecuación:

$$v_i(t+h) = v_i(t) + \frac{h}{2m_i} (f_i(t) + f_i(t+h)) \quad (36)$$

Al usar las ecuaciones 34 “ $r_i(t+h)$ ” y la ecuación 36 (última modificación de “ $v_i(t+h)$ ”) para la determinación del movimiento de moléculas, es el método de velocidades de Verlet.

5.5.6. Algoritmo de salto de rana

Método salto de rana: Este nombre aparece de la evaluación de posiciones y fuerzas y velocidades, usando tiempos en manera de salto de rana. Este método es superior dado a su estabilidad y exactitud, comparable con el método de velocidad de Verlet (Sharma, 2019).

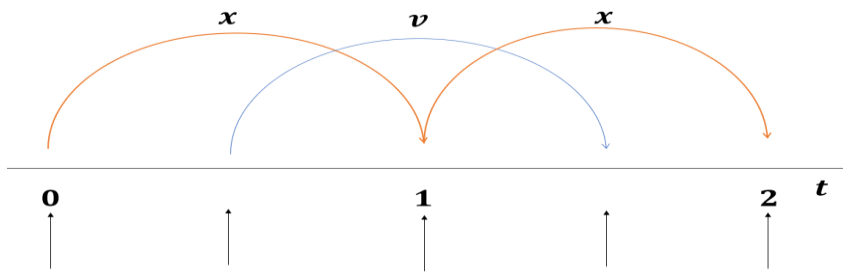


FIGURA 20. El algoritmo de salto de rana se llama así, porque r y v "saltan" como ranas.

Este algoritmo usa las posiciones r al tiempo t y velocidades v al tiempo $t - \frac{1}{2}\Delta t$; actualiza las posiciones y velocidades utilizando las fuerzas $F(t)$ determinadas por las posiciones en el tiempo t usando las relaciones:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{t}{m_i} f_i(t) \quad (37)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (38)$$

Produce trayectorias idénticas a las del algoritmo de Verlet (Verlet, 1967), cuya relación posición actualización es:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{1}{m_i} f_i(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (39)$$

El algoritmo es de tercer orden en r y es tiempo reversible (Berendsen, 1986).

Las ecuaciones de movimiento son modificadas por acoplamiento de temperatura y presión.

5.5.7. Condiciones periódicas de frontera

Para estudiar las propiedades de un sistema al usar dinámica molecular, podría ser suficiente una gran caja de simulación de tal manera que pocas moléculas están en la superficie de esta caja, para esto se necesitaría un tiempo de simulación excesivo (Wu, et. al, 2014). En el caso de utilizar una caja de simulación más pequeña, las moléculas se encontrarían en el borde de la caja de simulación.

Por ello se utilizan las condiciones periódicas de frontera que eliminan la existencia

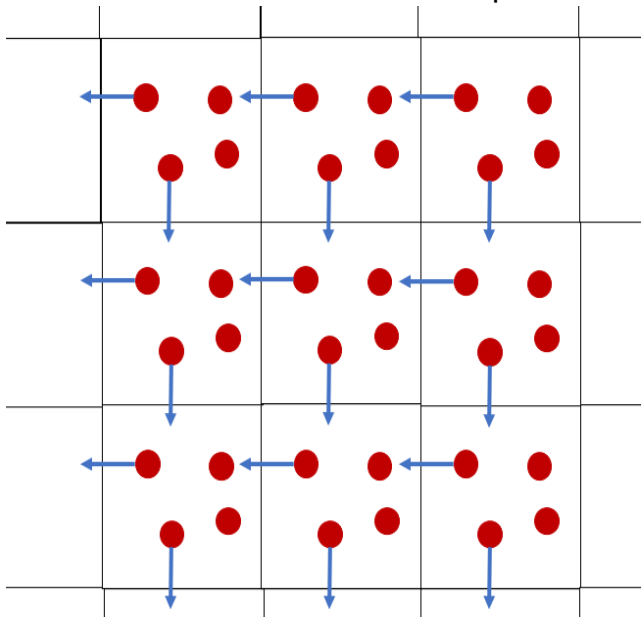


FIGURA 21. Una celda de 2 dimensiones de la condición periódica de frontera

de superficie y evitan una gran cantidad de moléculas o una caja de simulación de gran tamaño (De Leuuv, 1980). Con estas condiciones se forma un sistema infinito, repitiendo el cuadro de simulación en todo el espacio (Wu et. al, 2014; Allen, 2017), como se aprecia en la figura 21.

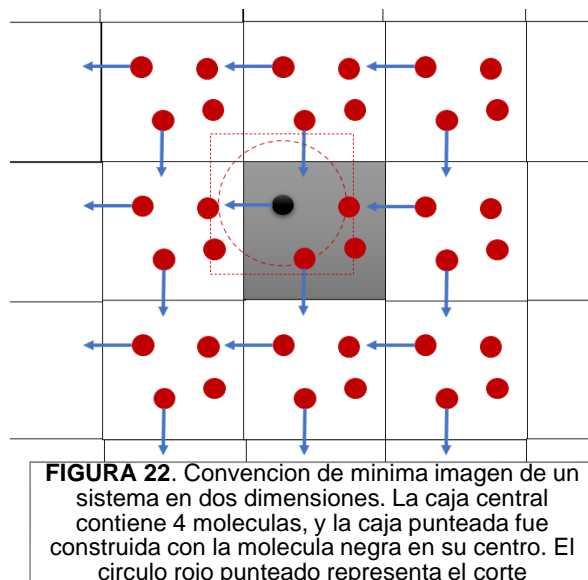
Cuando una molécula sale de la caja, una de sus imágenes entra por la cara opuesta en el mismo camino y dirección. Las moléculas en la simulación se conservan, y el sistema se considera que no posee una superficie.

entra por la cara opuesta en el mismo camino y dirección. Las moléculas en la simulación se conservan, y el sistema se considera que no posee una superficie.

5.5.8. Convención de mínima imagen

La convención de mínima imagen restringe el número de interacciones para analizar, dado que con las condiciones periódicas de frontera se vuelve un sistema infinito (Allen, 2017).

La convención de imagen más cercana (o el de mínima imagen) calcula la interacción entre el átomo original y la imagen más cercana de los otros átomos en uno de los cuadros cercanos. Para el uso de esta convención, es necesario que el potencial sea menor que la mitad del largo de la caja (cuando la longitud de la caja sea menos del doble del valor de radio de corte).



En esta convención, el cálculo de energía potencial debido a interacciones aditivas por pareja involucra términos $\frac{1}{2}N(N - 1)$; este calculo es sustancial para sistemas grandes, sistemas por ejemplo mayores a 1000 partículas (Allen, 2017).

Es importante que la convención de mínima imagen sea codificada de la misma manera que las condiciones periódicas de frontera (Smith, 1989; Kamali, 2011).

5.5.9. Radio de corte

En dinámica molecular son necesarias más restricciones, y con los potenciales de interacción de corto alcance se reduce la distancia a evaluar con el radio de corte.

Con el potencial de Lennard-Jones con radio de corte, se define un potencial truncado $V_c(r_{ij})$ (Haile, 1997; Frenkel, 1996):

$$V_c(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right), & r_{ij} \leq R_c \\ 0, & r_{ij} > R_c \end{cases} \quad (40)$$

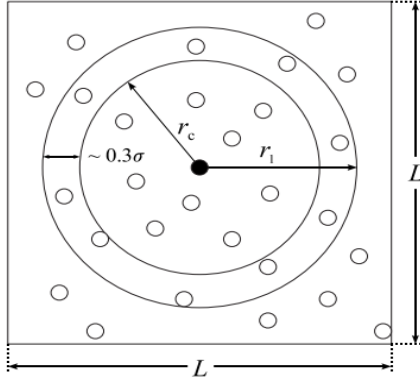


FIGURA 23. Esquema de esfera de corte del potencial intermolecular, de radio r_c , y esferade ALGORITMO DE VERLET, de radio r_1 , para el átomo en negro, en una caja de simulación de arista L .(Cruz, 2005)

Con el radio de corte (r_c) el método mejora la eficiencia de las interacciones de Lennard Jones. En este método, la corrección a largo rango del potencial de Lennard Jones puede necesitarse para calcular la energía y presión (propiedades termodinámicas). El método de corte no puede ser utilizado para calcular las interacciones Coulómbicas, dado

que las interacciones Coulómbicas no son convergentes (para estas interacciones, ya se vio que se utiliza el método de suma de Ewald (Takashi, 2010).

5.5.10. Función de distribución radial

La función de distribución radial (también conocido como rdf) actúa como un puente para relacionar las propiedades macroscópicas con las interacciones entre partículas de las sustancias (Morsali, 2005).

La función de distribución radial $g(r)$ también llamada función de correlación por pares, $g_{AB}(r)$ entre partículas de tipo A y B, definido:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \quad (41)$$

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (42)$$

Con $\langle \rho_B(r) \rangle$ la densidad de partícula B a una distancia r alrededor de las partículas A, y $\langle \rho_B \rangle_{local}$ la densidad de partícula del tipo B promediada sobre todas las esferas

alrededor de las partículas A con radio r_{max} (Levine, 2011). Usualmente el valor de r_{max} es la mitad del largo de la caja (Manual, 2017).

5.5.11. Radio de giro

El radio de giro (R_g) se define como la distancia cuadrática media ponderada de una colección de átomos desde su centro de masa común (Baig, 2014):

$$R_g^2 = \sum_i \frac{m_i(r_i - R_c)^2}{M} \quad (43)$$

Donde m_i y r_i denotan la masa y la posición del átomo i , respectivamente, R_c y M denotan la posición del centro de la masa de la micela y el total de la masa, respectivamente (Jae Chun, 2015).

Se puede determinar el radio de una micela R con el promedio de radio de giro de la micela, asumiendo una distribución de masa aproximadamente uniforme (Tang, 2014).

5.5.12. Excentricidad de una micela esférica

La esfericidad de una micela puede ser analizada por la excentricidad (Ritter, 2016), e , que es definida como:

$$e = 1 - \frac{I_{min}}{\langle I \rangle} \quad (44)$$

Donde I_{min} representa el momento principal de inercia con la magnitud más pequeña y $\langle I \rangle$ es el promedio de los tres principales momentos de inercia (Lebecque, 2017).

Un agregado con una excentricidad cercana a cero es cercano a ser esférico, mientras que los agregados planos o alargados tendrían mayores excentricidades (LeBard, 2012).

6. METODOLOGÍA

Las simulaciones con dinámica molecular fueron realizadas con el software libre Gromacs (GROMACS, 2014), para estudiar la interacción entre micelas de dodecil sulfato de sodio (SDS) y zinc 2+ (Zn^{2+}).

Se realizaron diferentes sistemas en los cuales cada caja de simulación contenía agua, una micela ya ensamblada de SDS y diferentes cantidades de sales de zinc, como sulfuro de zinc (ZnS) y cloruro de zinc ($ZnCl_2$).

Se utilizaron diferentes números de agregación de micelas, los cuales fueron 30, 60, 90 y 120 moléculas de SDS por micela. A continuación, se describen los detalles de la metodología.

6.1. Construcción y preparación de sistemas

La molécula de SDS se construyó previamente en el modelo de átomo unido para la cola hidrocarbonada, en la figura 24 se muestran las etiquetas utilizadas para

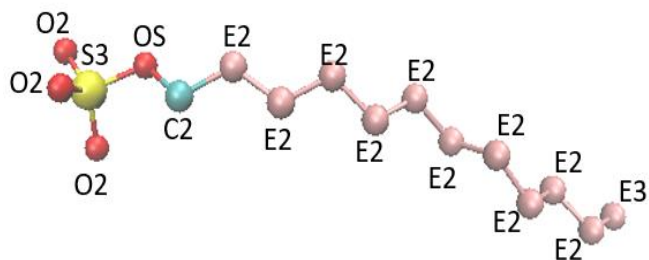


FIGURA 24. Molécula de SDS con etiquetas

cada uno de los átomos de la molécula de SDS; las micelas y las configuraciones iniciales se hicieron en las paqueterías Packmol y Gromacs respectivamente.

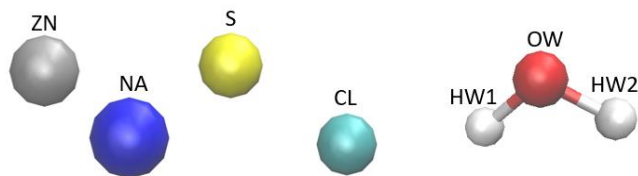


Figura 25. Etiquetas de los átomos y moléculas presentes en las simulaciones. Zinc²⁺ como ZN, Sodio⁺¹ como NA, Sulfuro²⁻ como S, Cloruro⁻¹ como CL; el oxígeno de la molécula de agua como OW, y sus hidrógenos como HW1 y HW2.

Preparación de las micelas

Se construyeron micelas esféricas de 30, 60, 90 y 120 moléculas con sus respectivos contraiones, las cuales se colocaron en una caja cubica de simulación de tamaño de 10nm por lado.

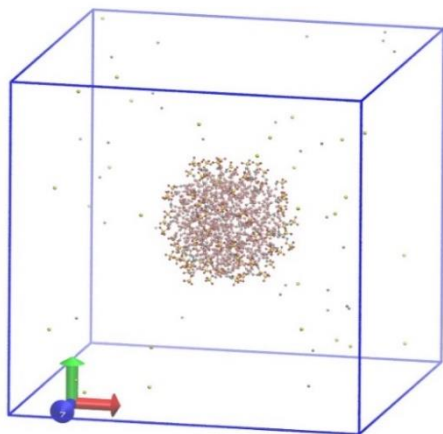


FIGURA 26. Micela de 90 SDS en sistema de 30 ZnS, caja de simulación de 10nm (se muestra imagen del sistema sin moléculas de agua) . Imagen renderizada con el software VMD (Visual Molecular Dynamics)..

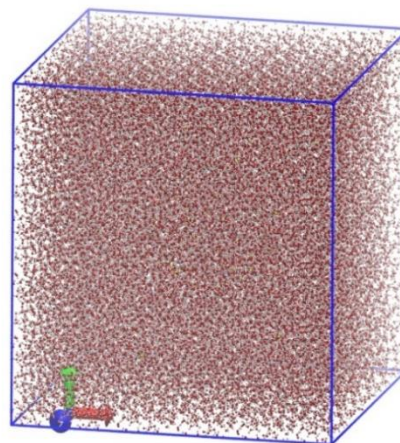


FIGURA 27. Micela de 90 SDS en sistema de 30 ZnS, caja de simulación de 10nm (se muestra imagen del sistema con moléculas de agua)

Una vez colocadas en la caja de simulación, se añaden moléculas de agua con el modelo SPC/E (Smith, 1993) de moléculas de agua a la densidad de 1g/mL. Dependiendo el sistema (la cantidad de moléculas en la micela) fué la cantidad de moléculas de agua que fueron insertadas. Todos los sistemas rondaron en 31000 moléculas, siendo más de 90000 átomos.

Los sistemas para cada simulación contenían una micela (dependiendo el caso: 30, 60, 90 o 120 moléculas de surfactante) además de que se utilizaron cantidades diferentes de moléculas de las sales de zinc problema, con 30, 60, 90 y 120 moléculas de sulfuro de zinc (ZnS) o de cloruro de zinc (ZnCl₂) dependiendo el sistema. Siendo en total 32 sistemas de simulación, ejemplificados en la siguiente tabla.

Tabla 3. Sistemas de simulación con las micelas de SDS y sales de zinc 2+

Moléculas de SDS en la micela	Sal de zinc (Zn ²⁺)	Cantidad de moléculas de zinc añadidas
30	ZnCl ₂	30
		60
		90
		120
	ZnS	30
		60
		90
		120
60	ZnCl ₂	30
		60
		90
		120
	ZnS	30
		60
		90
		120
90	ZnCl ₂	30
		60
		90
		120
	ZnS	30
		60
		90
		120
120	ZnCl ₂	30
		60
		90
		120
	ZnS	30
		60
		90
		120

6.2. Realización de simulaciones

Para realizar las simulaciones de dinámica molecular de la presente tesis se utilizó el programa GROMACS (Abraham, 2015). Todos los sistemas se realizaron en el ensamble isotérmico-isobáricos NPT, cuyas siglas significan que tienen constantes

el número de partículas, presión y temperatura, las cuales fueron 1 bar y 298.15K respectivamente. Para controlar las condiciones de simulación se utilizaron los algoritmos de acoplamiento de temperatura de Nose-Hoover y el baróstato de Parrinello-Rahman, con un acoplamiento isotrópico.

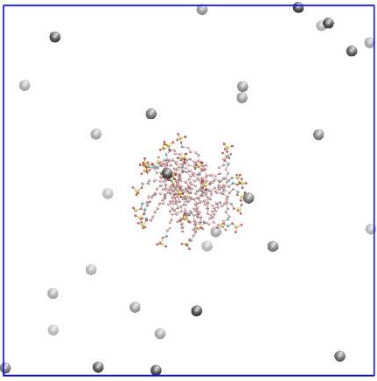
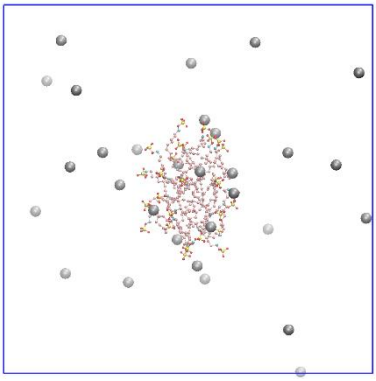
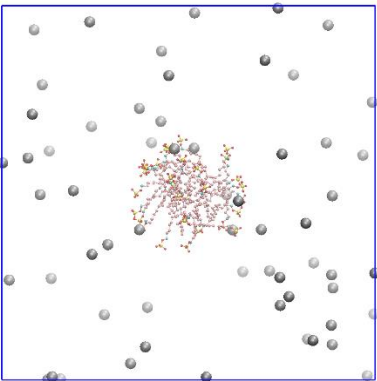
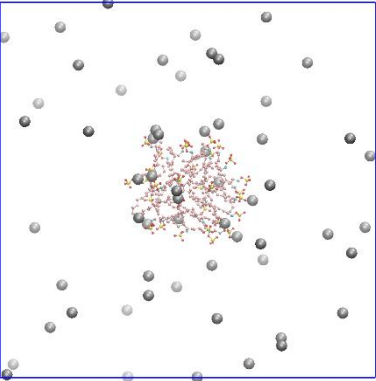
La forma de correr lo sistemas fue: primero minimizar la energía y equilibrar el sistema, posteriormente se corrió durante un tiempo de simulación de 50ns, el tiempo de paso (time-step) fue de 0.002. El algoritmo de integración fue el de salto de rana y para el potencial se usó un radio de corte de 1.2nm.

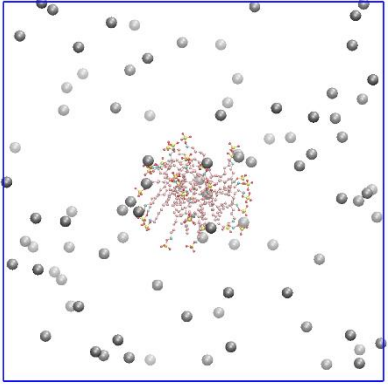
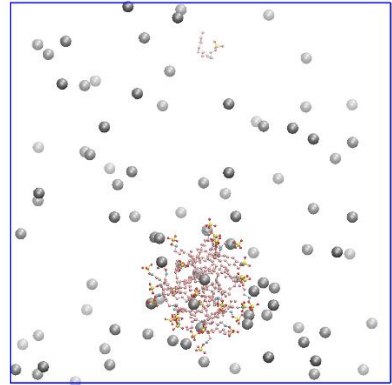
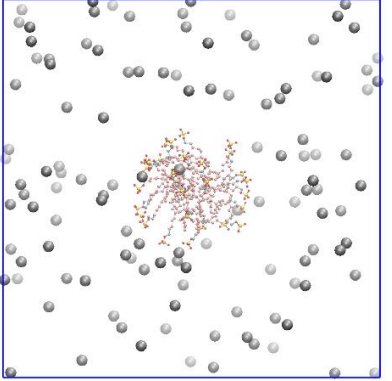
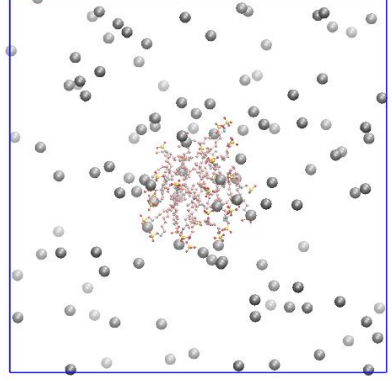
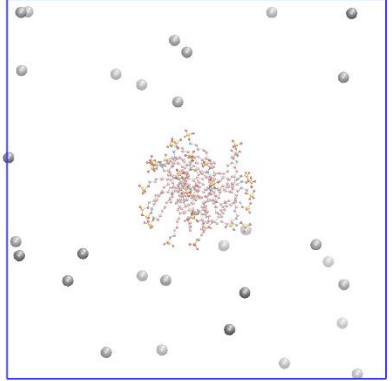
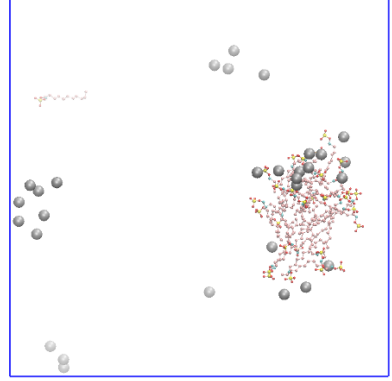
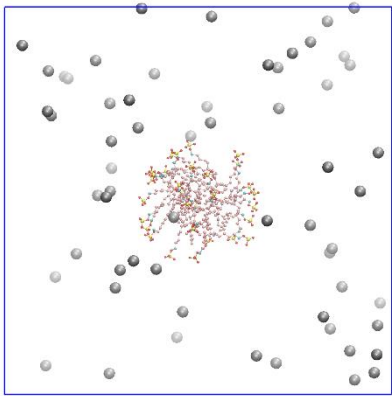
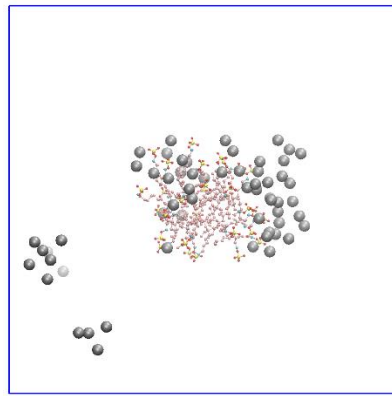
Los parámetros de simulación para el campo de fuerzas se muestran en la sección de Apéndices.

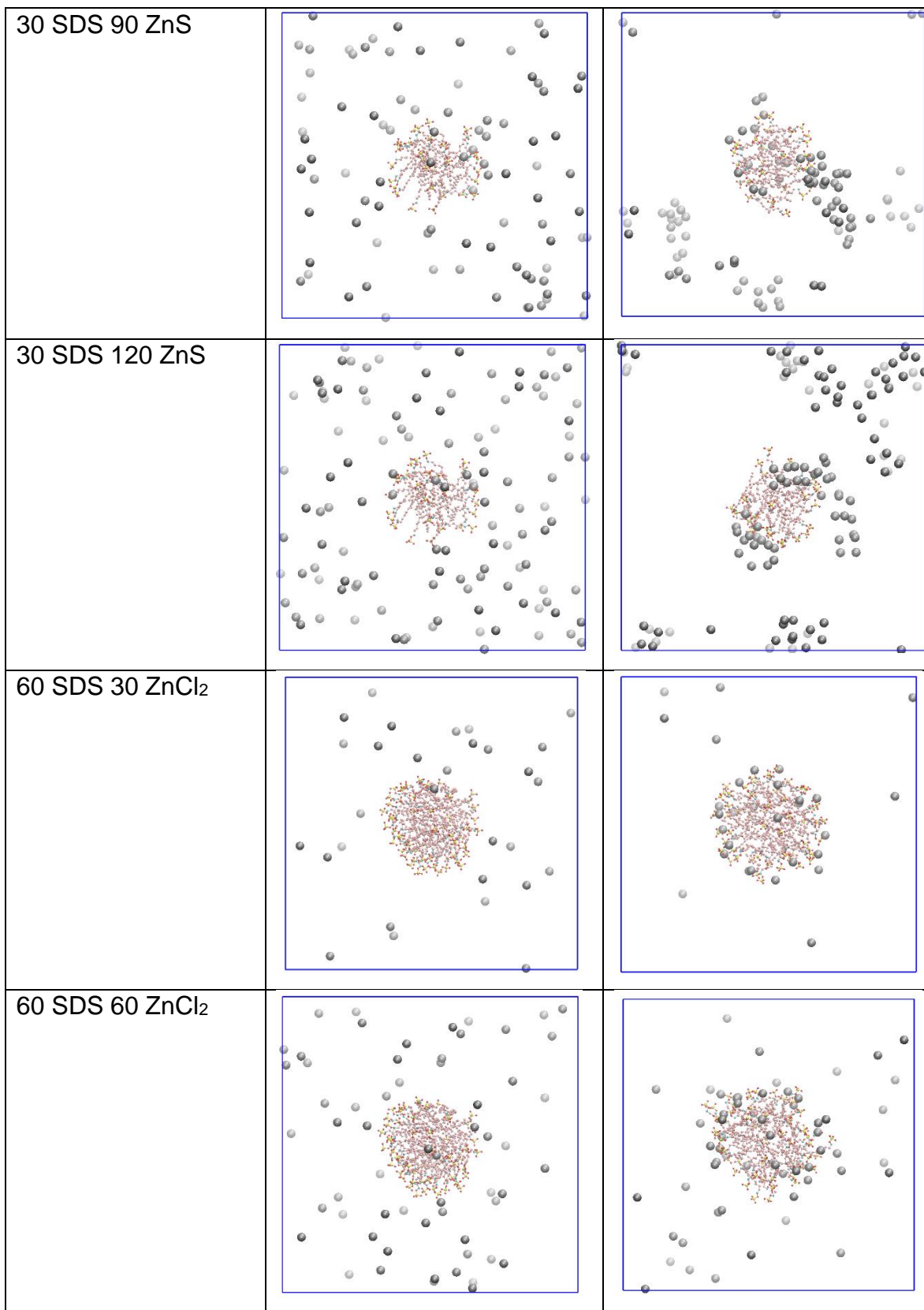
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

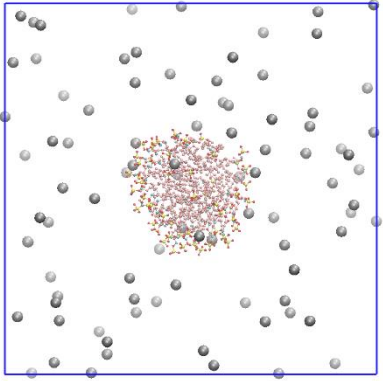
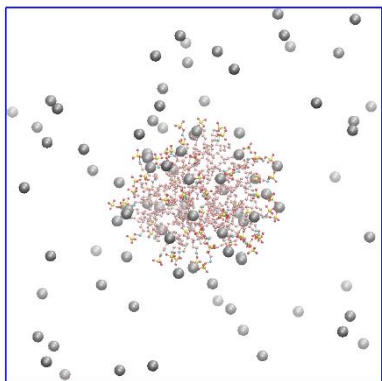
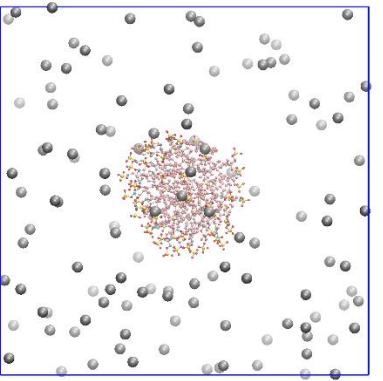
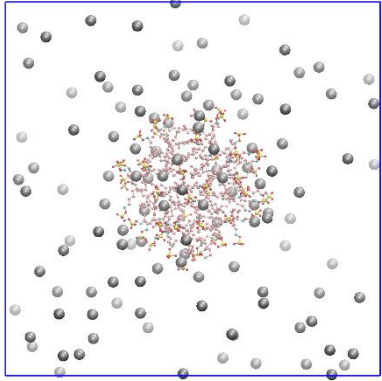
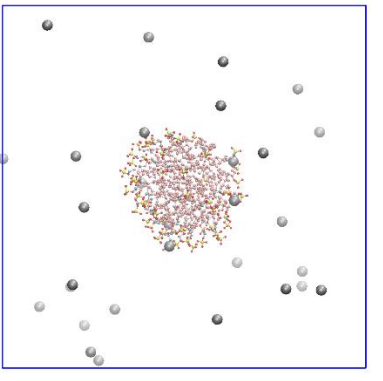
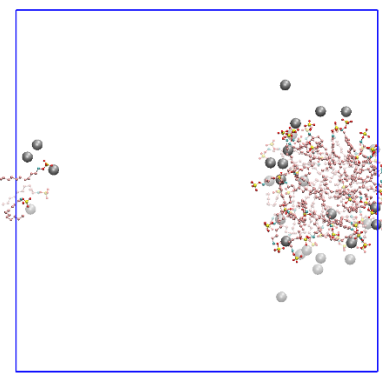
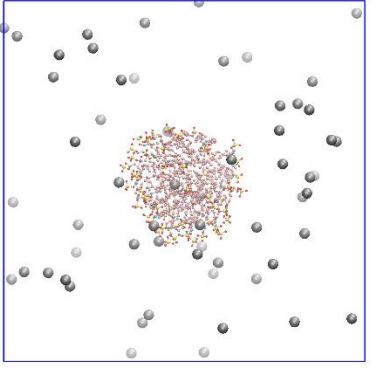
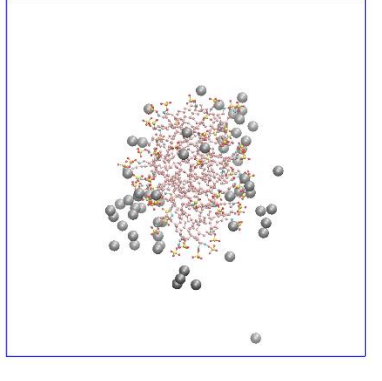
Después de correr todos los sistemas durante un tiempo de simulación de 50ns, se obtienen las configuraciones finales. En la tabla 4 se observan las imágenes comparativas del sistema inicial y final. En la visualización de estas imágenes no se observa la caja ni las moléculas de agua, además de que los átomos de zinc se colocan en otra representación como VDW (radio de Van Der Waals; cuando la representación de la micela es con la representación atomística CPK, que es una representación química clásica de un modelo de barras y esferas).

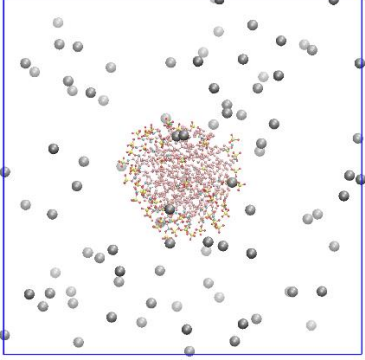
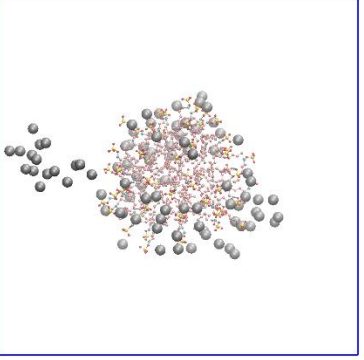
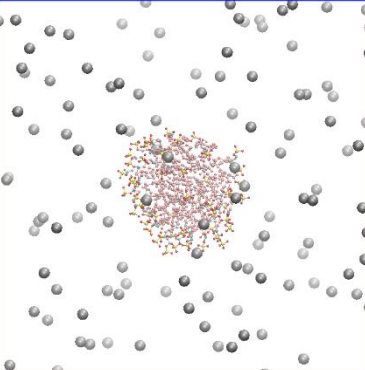
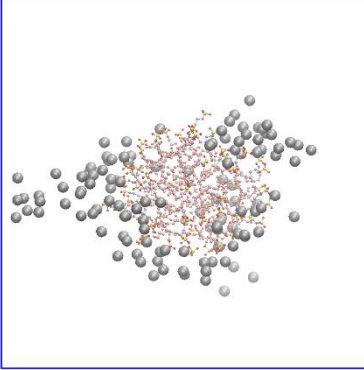
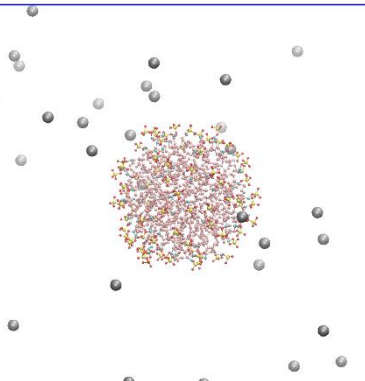
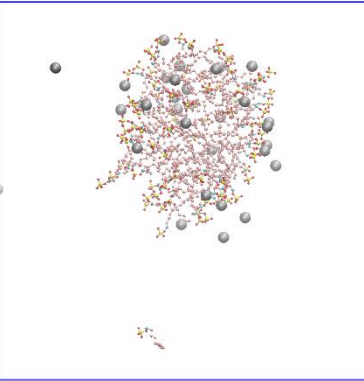
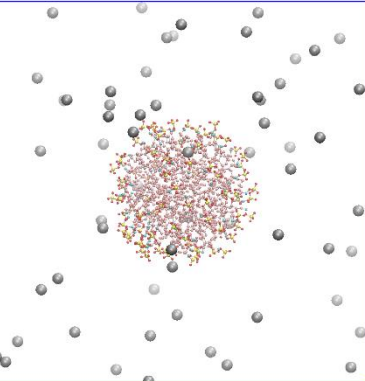
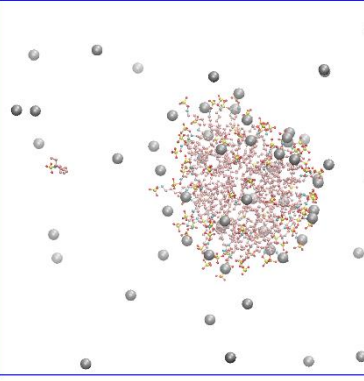
Tabla 4. Sistemas de simulación, imagen de micela inicial y micela final (solo se observa micela y contaminante para fines prácticos; pero la dinámica también utilizo moléculas de agua y sus contraiones)

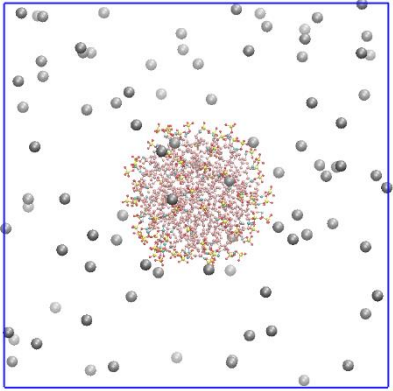
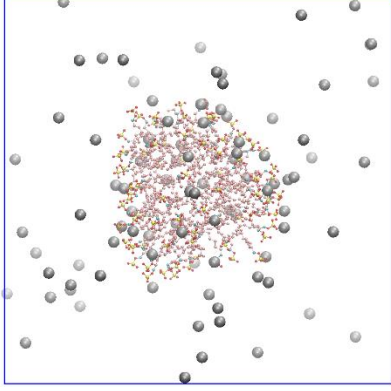
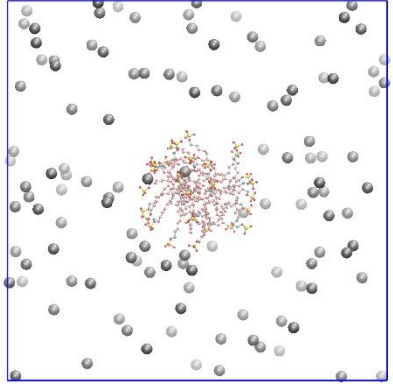
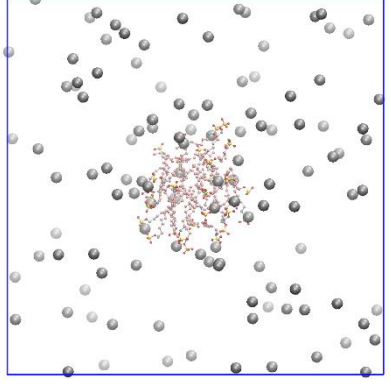
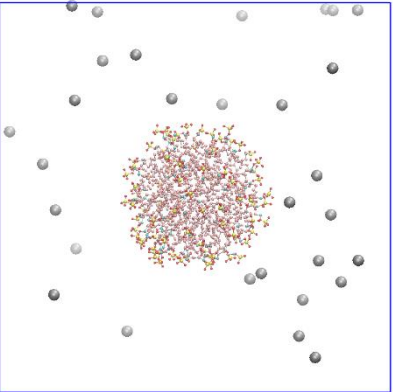
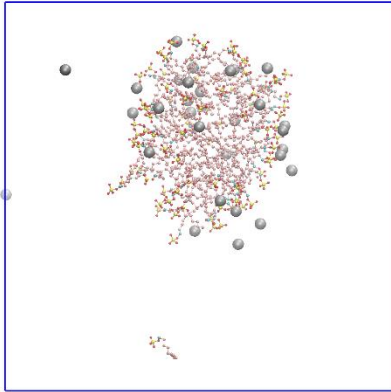
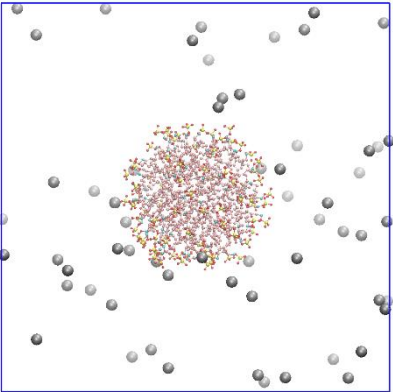
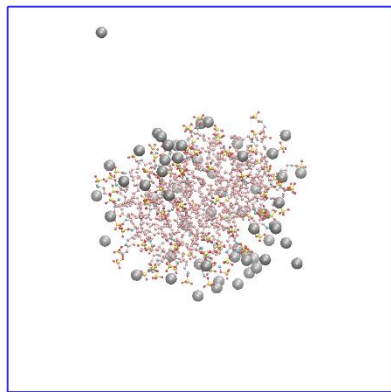
Sistema	Micela inicial con contaminante (Zn^{2+})	Micela final con contaminante (Zn^{2+})
30 SDS 30 $ZnCl_2$		
30 SDS 60 $ZnCl_2$		

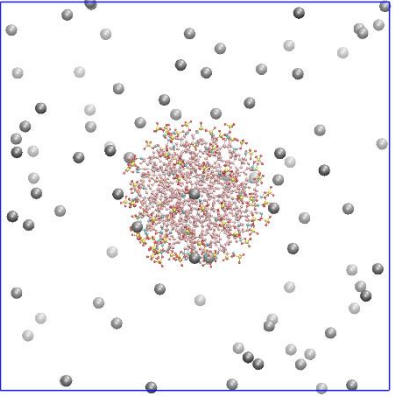
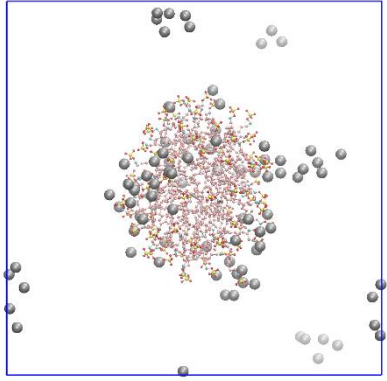
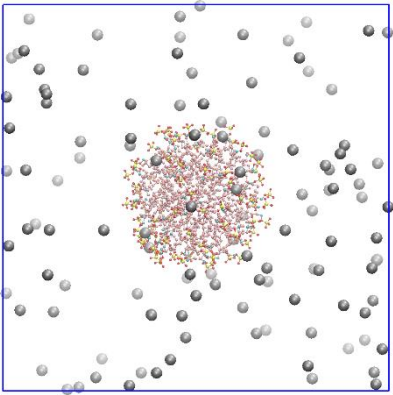
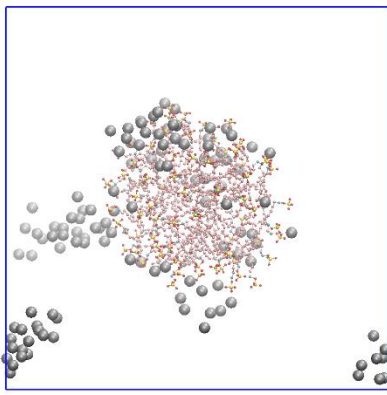
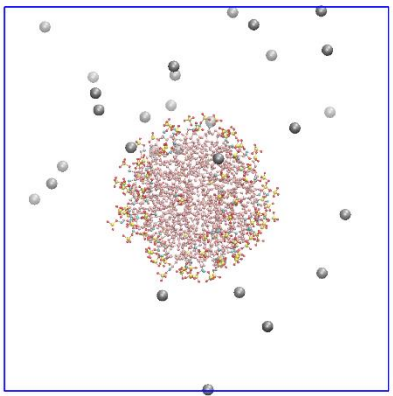
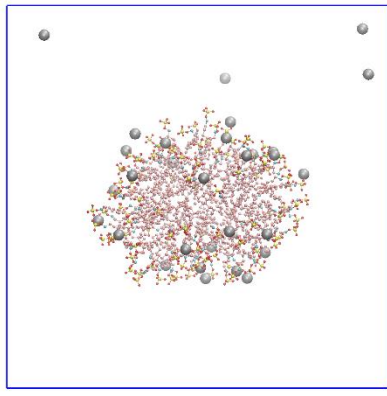
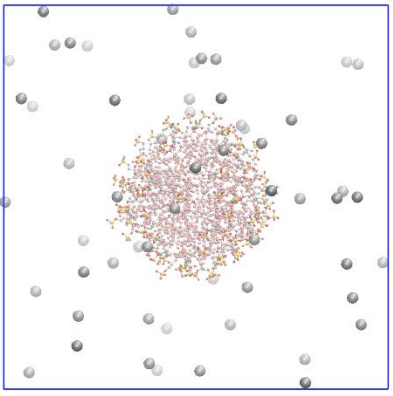
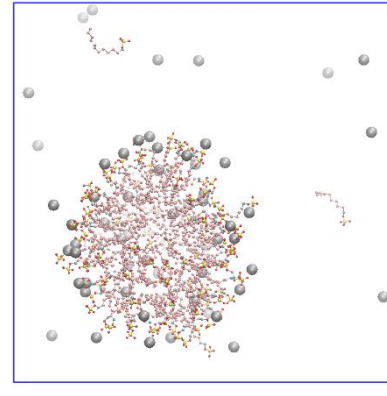
30 SDS 90 ZnCl ₂		
30 SDS 120 ZnCl ₂		
30 SDS 30 ZnS		
30 SDS 60 ZnS		

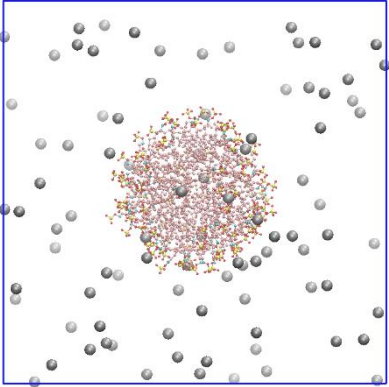
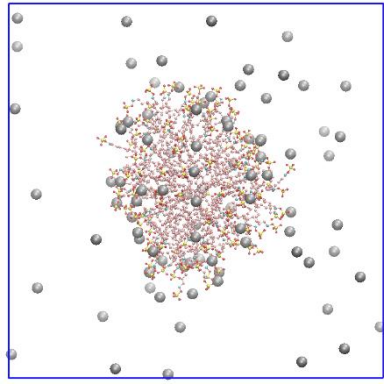
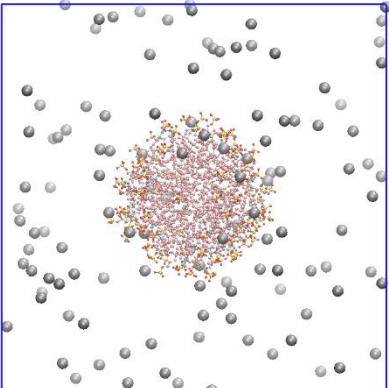
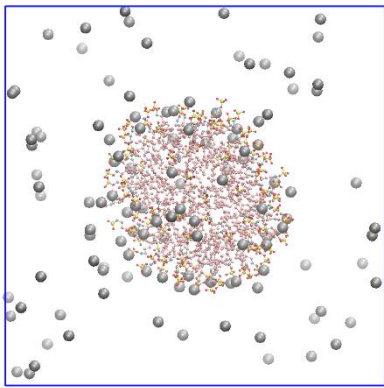
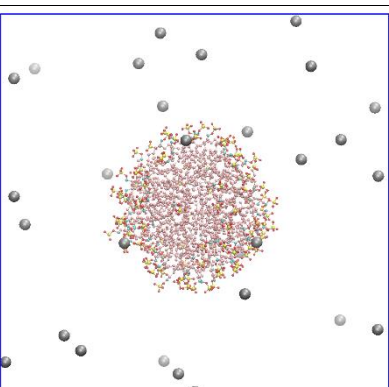
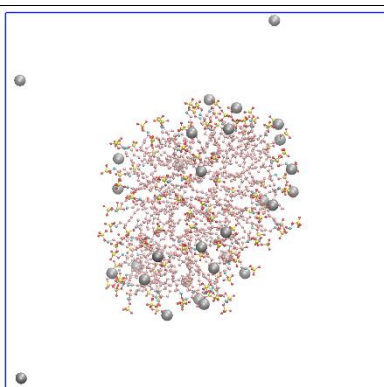
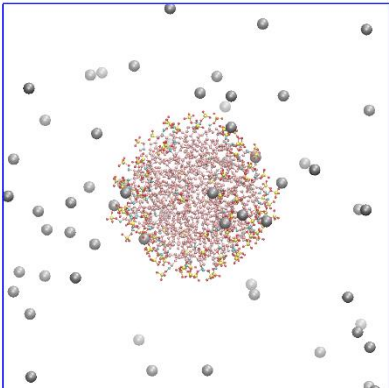
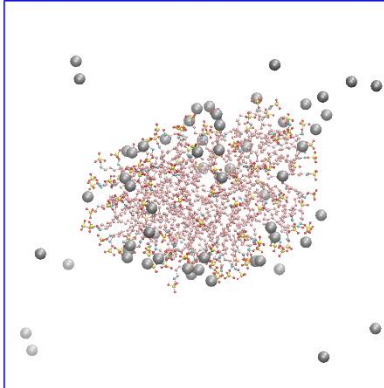


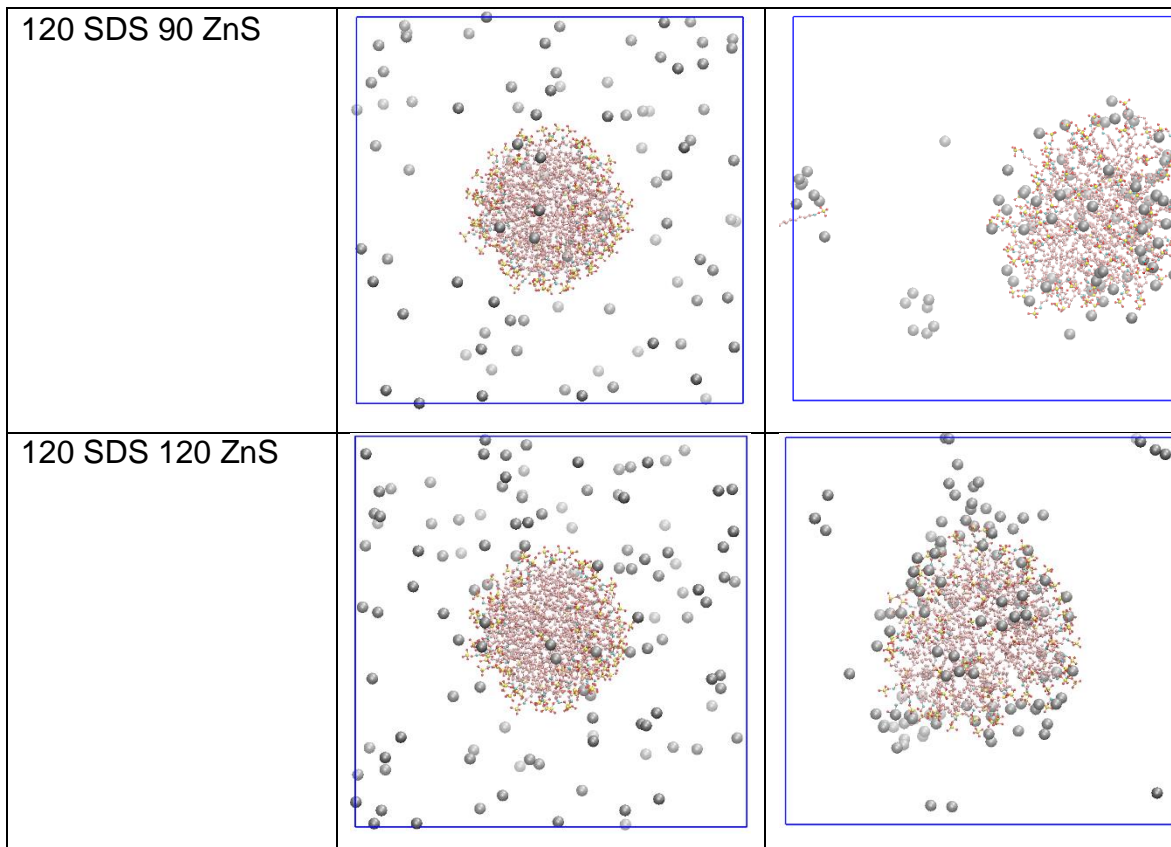
60 SDS 90 ZnCl ₂		
60 SDS 120 ZnCl ₂		
60 SDS 30 ZnS		
60 SDS 60 ZnS		

60 SDS 90 ZnS		
60 SDS 120 ZnS		
90 SDS 30 ZnCl ₂		
90 SDS 60 ZnCl ₂		

90 SDS 90 ZnCl ₂		
90 SDS 120 ZnCl ₂		
90 SDS 30 ZnS		
90 SDS 60 ZnS		

90 SDS 90 ZnS		
90 SDS 120 ZnS		
120 SDS 30 ZnCl ₂		
120 SDS 60 ZnCl ₂		

120 SDS 90 ZnCl ₂		
120 SDS 120 ZnCl ₂		
120 SDS 30 ZnS		
120 SDS 60 ZnS		



7.1. Radio de giro, radio de micela, momento de inercia y excentricidad de micela

Para calcular el radio de la micela y su excentricidad (que tan esférica es) fue necesario obtener el radio de giro y el momento de inercia, siendo calculados de todos los sistemas.

Para calcular el radio de la micela R_s se usó la ecuación siguiente que lo relaciona con el radio de giro (ecuación previamente tratada en el apartado de propiedades).

$$R_s = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (45)$$

En el apéndice 9.4, en la tabla 25 se muestran los cálculos del radio de giro y radio de la micela para los números de agregación 30, 60, 90 y 120 SDS, y en las tablas 26 hasta la 29, la variación de estos valores con diferentes cantidades de $ZnCl_2$ y ZnS. Se observa que la micela tiene tamaños distintos para cada sistema, observando que cambia por el contra ión de la sal de zinc.

Para cuantificar la desviación de la esfericidad de la micela se calcula su excentricidad e , usando la siguiente ecuación:

$$e = 1 - \frac{I_{min}}{I_{avg}} \quad (46)$$

7.2. Funciones de distribución radial

Para determinar la probabilidad de encontrar átomos de zinc en los alrededores de la micela, se calcularon las funciones de distribución radial $g(r)$ de zinc y del azufre del grupo polar de las moléculas de SDS, etiquetado como S3 en la simulación. Se tomó como referencia este azufre (S3) por ser la cabeza polar, y por la influencia de diferencia de carga que atraería al zinc.

Los gráficos de distribución radial se interpretan con el pico más alto, el cual indica que a esa distancia radial r hay mayor probabilidad de encontrar una partícula con respecto a la otra, lo cual significa la probabilidad de encontrar al Zn^{2+} con respecto al S3. Se aprecia en la figura 28 el gráfico de la función de distribución radial del sistema de 30 SDS con 30 $ZnCl_2$.

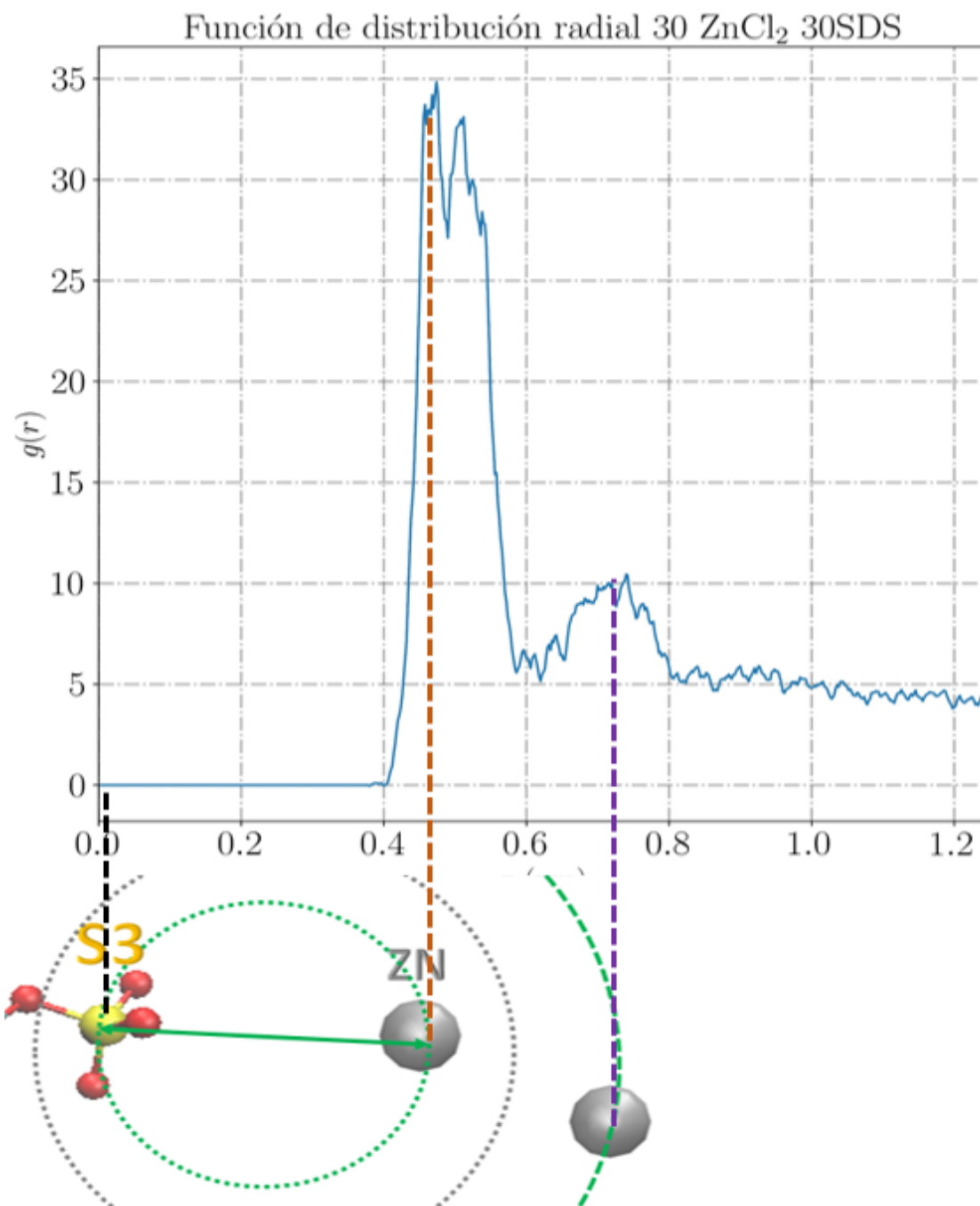


FIGURA 28. Gráfico de función de distribución radial del sistema de 30 moléculas de ZnCl₂ con una micela de 30 moléculas de SDS.

A continuación, se presentan los gráficos de función de distribución radial del Zn²⁺ con respecto al S3 por concentración y tipo de contaminante. Se incluyen los gráficos más representativos, los de los sistemas de 90 y 120 SDS.

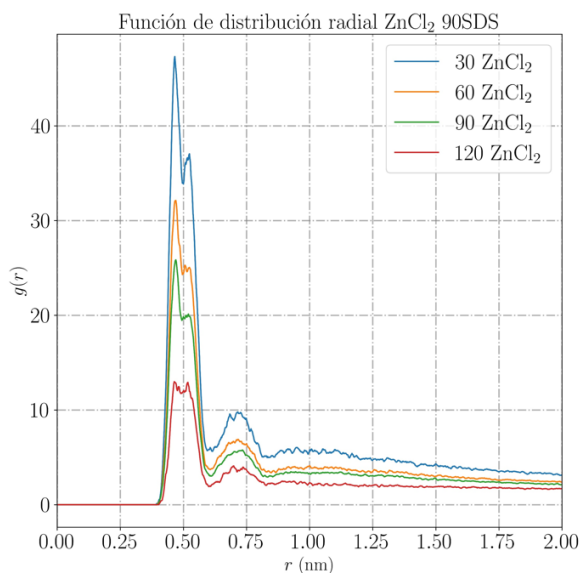


FIGURA 29. Función de distribución radial comparativa del Zn^{2+} con respecto al S3 de los sistemas de 90 SDS con las diferentes cantidades de la sal $ZnCl_2$

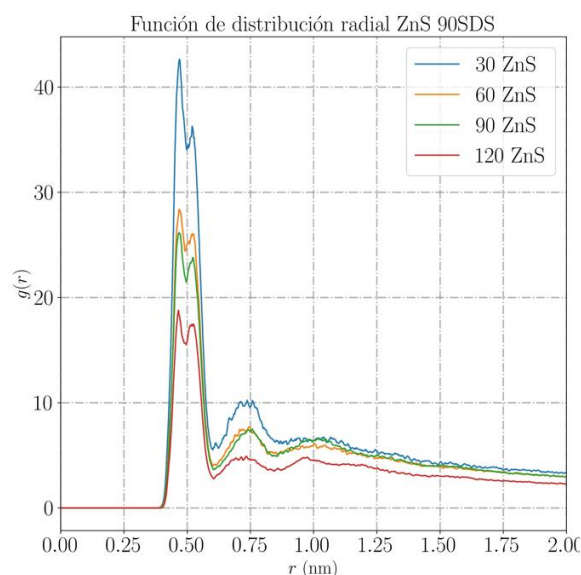


FIGURA 30. Función de distribución radial comparativa del Zn^{2+} con respecto al S3 de los sistemas de 90 SDS con las diferentes cantidades de la sal ZnS

Se observa en las figuras 29, 30, 31 y 32, que la tendencia a disminuir los picos al aumentar la cantidad de zinc en ambas micelas de 90 y 120 es la misma que la observada con las micelas de 30 y 60, implicando que disminuye la probabilidad de encontrar iones zinc cerca de las cabezas polares S3 de las micelas.

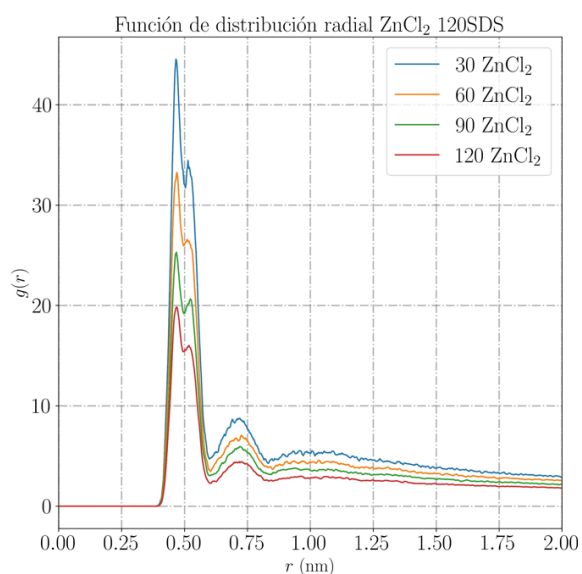


FIGURA 31. Función de distribución radial comparativa del Zn^{2+} con respecto al S3 de los

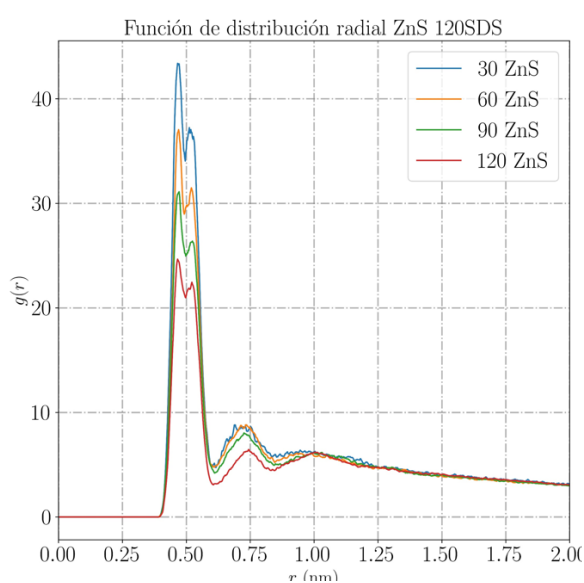


FIGURA 32. Función de distribución radial comparativa del Zn^{2+} con respecto al S3 de los

sistemas de 120 SDS con las diferentes cantidades de la sal $ZnCl_2$

sistemas de 120 SDS con las diferentes cantidades de la sal ZnS

Comparación entre las funciones de distribución radial obtenidas con respecto al contra ion que acompaña al Zn

Las gráficas de función de distribución radial observadas entre el Zinc (Zn^{2+}) y S3, se aprecia que el pico de máxima altura (correspondiente a la mayor probabilidad de encontrar los Zinc cerca de los S3), es más alto para el caso de los sistemas de Zinc con iones S^{2-} que para los sistemas con Cl^{-1} , lo cual se observa con las figuras 33, 34, 35, y 36; mostrando ahora los sistemas de 30 y 60 SDS con sus variaciones en cantidad de moléculas de zinc.

Función de distribución radial Zn^{+2} 30SDS, Sistemas $ZnCl_2$ vs ZnS

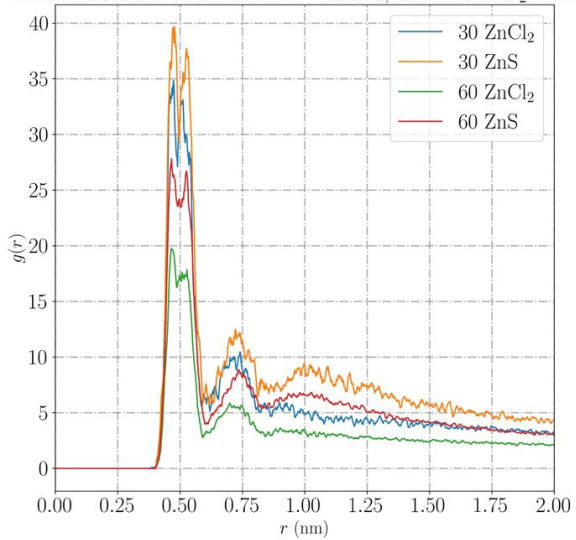


FIGURA 33. Función de distribución radial comparativa de los sistemas de 30 SDS con las cantidades de 30 y 60 de las sales $ZnCl_2$ y ZnS

Función de distribución radial Zn^{+2} 30SDS, Sistemas $ZnCl_2$ vs ZnS

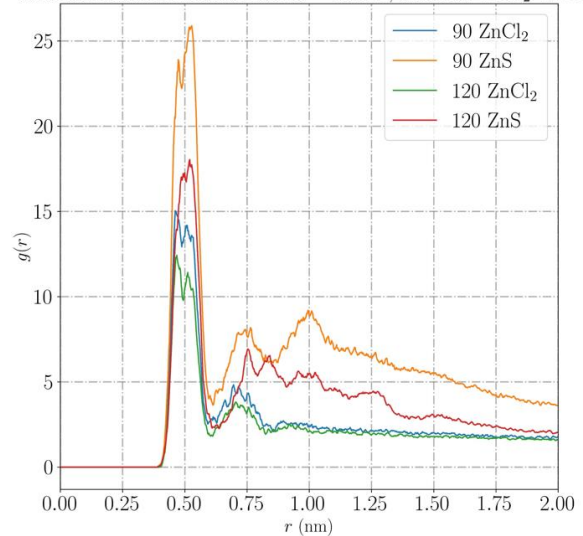


FIGURA 34. Función de distribución radial comparativa de los sistemas de 30 SDS con las cantidades de 90 y 120 de las sales $ZnCl_2$ y ZnS

Función de distribución radial Zn^{+2} 60SDS, Sistemas $ZnCl_2$ vs ZnS

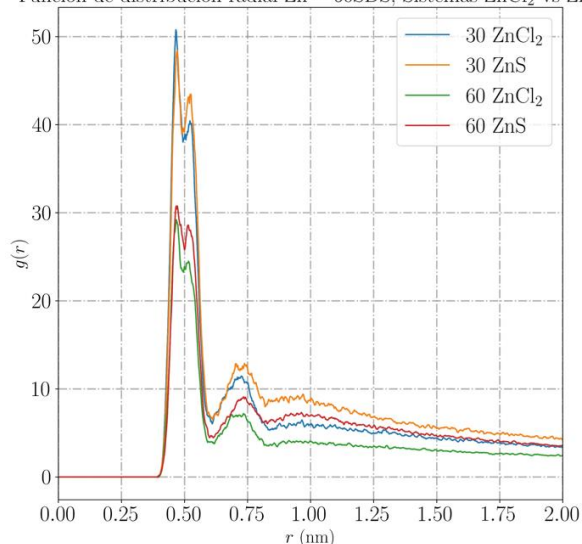


FIGURA 35. Función de distribución radial comparativa de los sistemas de 60 SDS con las cantidades de 30 y 60 de las sales $ZnCl_2$ y ZnS

Función de distribución radial Zn^{+2} 60SDS, Sistemas $ZnCl_2$ vs ZnS

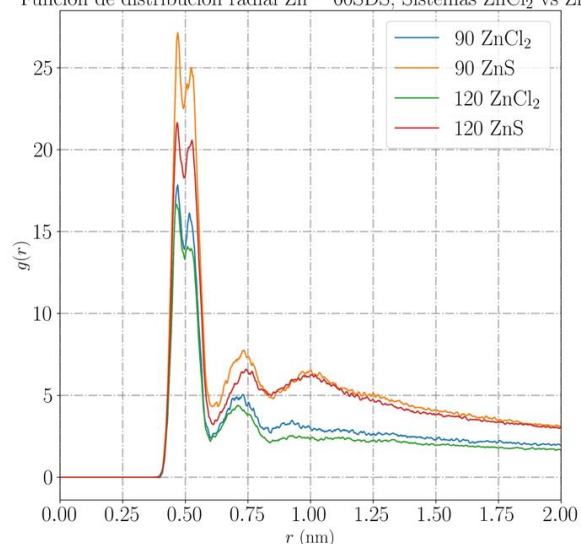


FIGURA 36. Función de distribución radial comparativa de los sistemas de 60 SDS con las cantidades de 90 y 120 de las sales $ZnCl_2$ y ZnS

Aunque se trate de una simulación, se consideraron los parámetros de Lennard Jones para recrear las características de los iones presentes, por lo que el hecho de que el sulfuro aumente la capacidad de que el zinc se encuentre más cerca de la cabeza polar puede ser debido a las reglas de solubilidad. De acuerdo con Cañizales y Duarte (2020)., “los iones pequeños muy cargados se enlazan con moléculas de disolvente con más fuerza, y tienen radios hidratados mayores que los iones grandes o menos cargados”, por tanto, el sulfuro que tiene una carga de menos dos y un radio iónico mayor que el cloruro, de 2.37 Å de sulfuro y 2.29 Å de cloruro aproximadamente (Rahm, 2016). Dado que el sulfuro está menos cargado que el cloruro, puede sufrir una mayor atracción electrostática por los grupos positivos, tanto de la cabeza polar, como del zinc que se aproxima a esta.

Retomando la tabla 4, los sistemas que tienen el contraión sulfuro hacen que los iones zinc no se vean dispersos uniformemente en la caja de simulación como sucede con las simulaciones con el anión cloruro, por lo cual no se desestima que el sulfuro actúa en las simulaciones como un posible agente precipitante.

En el apéndice de esta tesis se muestra la carga de cada átomo en la simulación, además de los parámetros utilizados en la topología de la simulación.

Considerando la comparación con respecto al número de agregación de la micela para el mismo número de zinc, el pico máximo de la función $g(r)$ se encuentra superior cuando se trata de sistemas de moléculas de 30 y 60 SDS que los demás sistemas. Lo cual podría significar que cuando la micela es más grande, tiene menos átomos de zinc distribuidos alrededor de cada S3 a mayores concentraciones de zinc.

7.2.1. Comparación entre los diferentes grupos polares en la caja de simulación por sistema

Es interesante el tamaño de los picos de los $g(r)$ y las interacciones electrostáticas adicionales por todos los grupos polares presentes además de los átomos estudiados (S3-ZN), como lo son los iones sodio (Na^+), el oxígeno de la molécula de agua (OW), y los contraiones del zinc con respecto a la cabeza polar: S3-Na^+ , S3-OW y S3-S^{2-} o S3-Cl^- , respectivamente; a continuación, se presentan los gráficos de $g(r)$ de los sistemas de 30 Zn^{2+} con 30 SDS, 60 Zn^{2+} 60 SDS, 90 Zn^{2+} 90 SDS y de 120 SDS con 120 Zn^{2+} con estas interacciones.

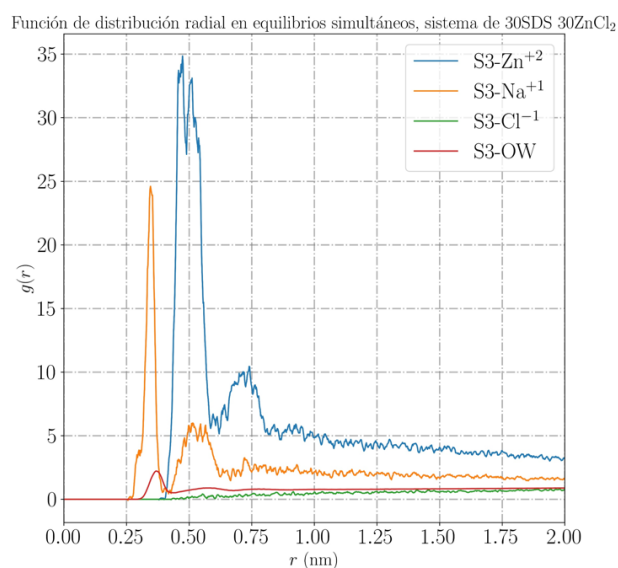


FIGURA 37. Función de distribución radial comparativa del sistema de 30 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 30 ZnCl_2

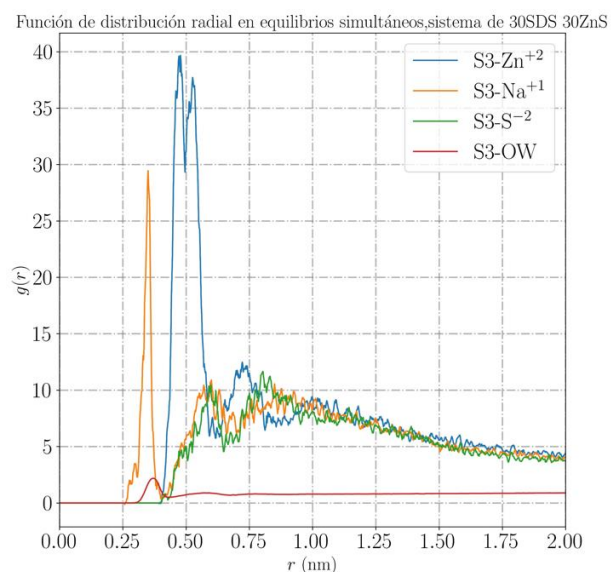


FIGURA 38. Función de distribución radial comparativa del sistema de 30 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 30 ZnS

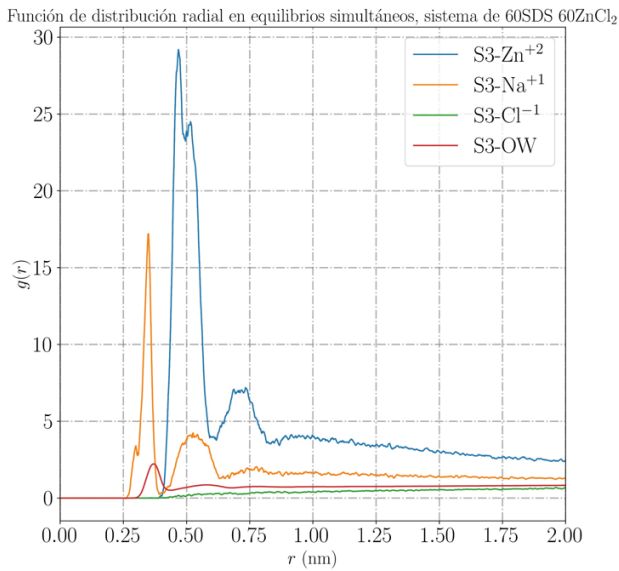


FIGURA 39. Función de distribución radial comparativa del sistema de 60 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 60 ZnCl₂

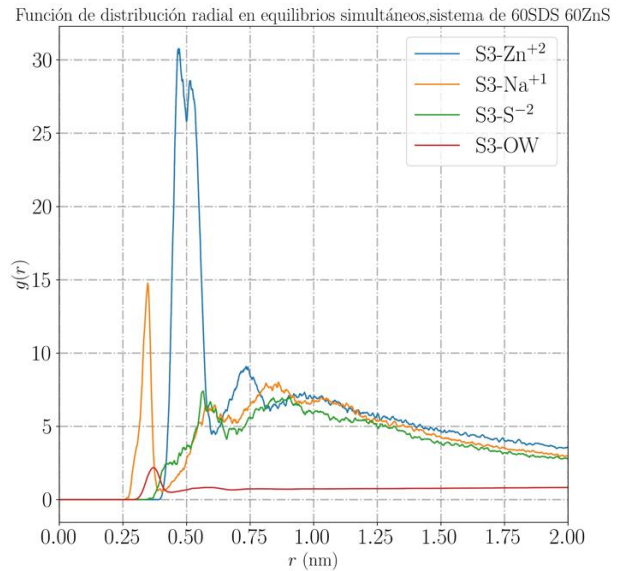


FIGURA 40. Función de distribución radial comparativa del sistema de 60 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 60 ZnS

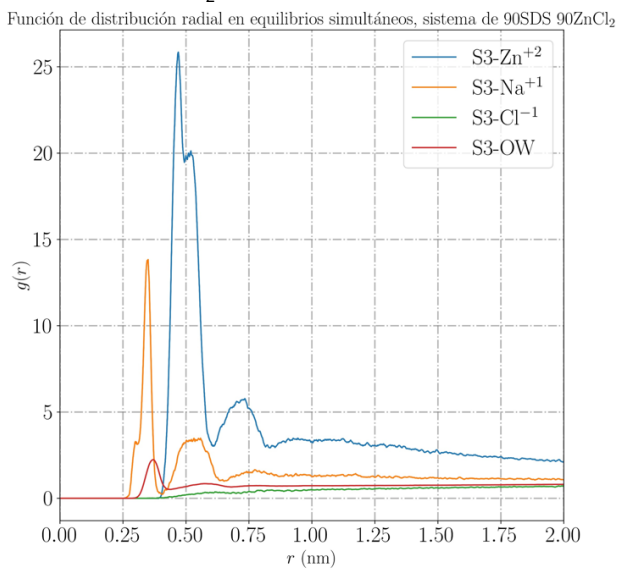


FIGURA 41. Función de distribución radial comparativa del sistema de 90 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 90 ZnCl₂

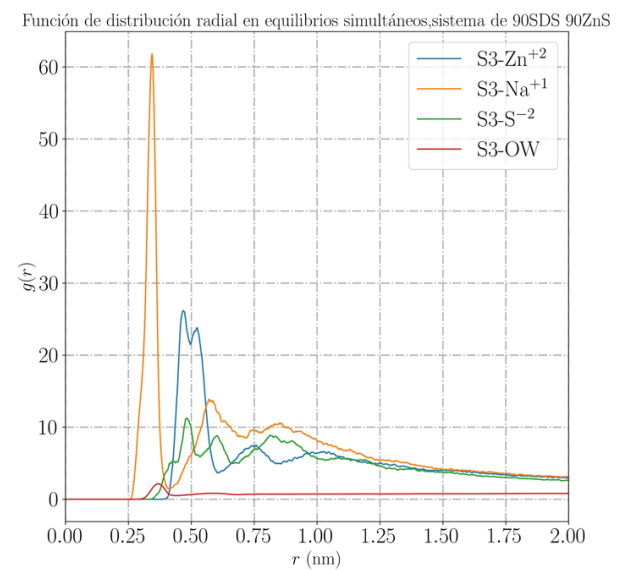


FIGURA 42. Función de distribución radial comparativa del sistema de 90 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 90 ZnS

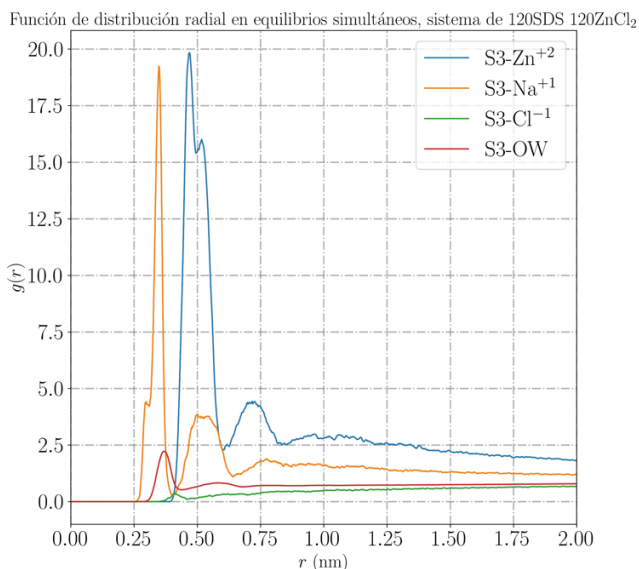


FIGURA 43. Función de distribución radial comparativa del sistema de 120 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 120 $ZnCl_2$

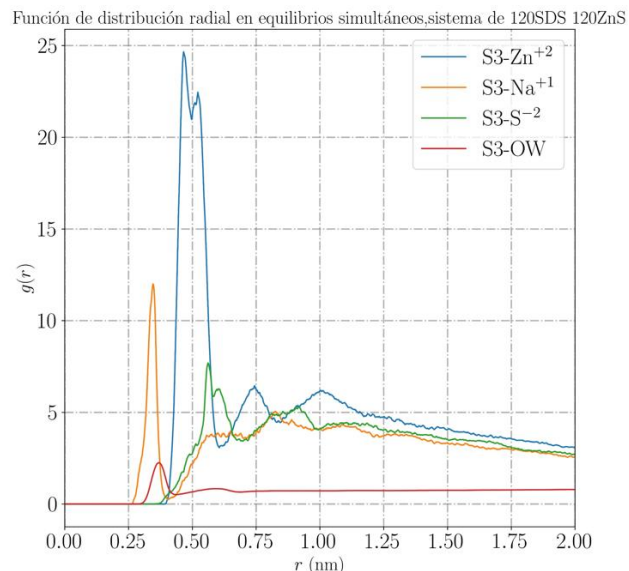


FIGURA 44. Función de distribución radial comparativa del sistema de 120 SDS con los grupos polares presentes en el sistema de 120 ZnS

Con estas representaciones se aprecia que al aumentar la cantidad de moléculas contaminantes de zinc ($ZnCl_2$ o ZnS), la micela presenta mayor afinidad por su contraión sodio que por el metal problema (Zn^{2+}), esto porque el primer pico aparece antes que la del zinc; además de que parece que hay atracción por los iones sulfuro, siendo estos los picos que abarcan también al sodio y a la curva del zinc. Por otro lado, se observa que no existe un pico elevado por el contraión cloruro (Cl^-), pero su cercanía a la cabeza polar es remarcable.

Con estos gráficos se observa que la cabeza polar S3, atrae a los grupos polares presentes por posibles interacciones electrostáticas; esto podría confirmarse con los perfiles de densidad radial de las especies polares en la caja de simulación, lo cual se verá en el siguiente apartado.

7.3. Perfiles de densidad radial

Los perfiles de densidad radial se realizan con el objetivo de calcular el número de iones zinc más cercanos a las cabezas polares de la micela de SDS. Para ello, se calcula la densidad del número de átomos (Zn y S3) a diferentes distancias radiales desde el centro de masas de la micela, como se observa ejemplificado en la figura 49.

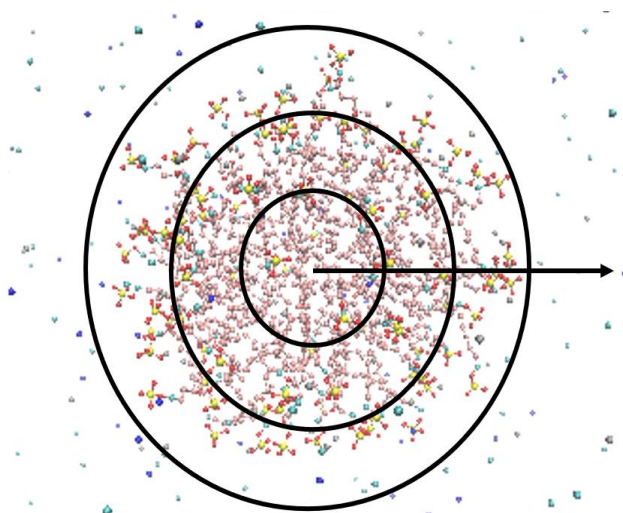


FIGURA 45. Esquema de distancias radiales respecto al centro de masas de la micela

Para su cálculo se consideraron cascarones esféricos con origen en el centro de masas, variando el radio hasta una distancia 2nm mayor al borde de la micela, determinando la densidad numérica en cada una de estas capas.

En las siguientes secciones (7.3.3 – 7.3.4) se muestran las comparaciones de los perfiles de densidad radial obtenidos de configuraciones iniciales y finales para los sistemas más representativos, sistemas con mismas cantidades de surfactante y contaminante.

Para ambas configuraciones se tomaron las siguientes consideraciones; para las configuraciones iniciales se utilizaron configuraciones evaluadas a 10ps (5000 steps), y por configuración se refiere a un archivo de trayectoria donde se tienen las coordenadas de posición y velocidades generadas en la simulación. En el tiempo

cero no se tienen estos archivos, por ende, se utilizaron a un tiempo casi inicial, en comparación con el tiempo de simulación total de 50ns.

A continuación, se muestran los perfiles de todos los sistemas, para practicidad se utilizó la nomenclatura de t_{10ps} como tiempo inicial, y t_{50ns} para indicar el tiempo final de simulación total (50 nanosegundos).

7.3.1. Sistemas con 30 $ZnCl_2$, 30 ZnS y micela de 30 moléculas de SDS

En las figuras 46 y 47 se observan los perfiles de densidad radial para las configuraciones iniciales y finales de los sistemas con 30 $ZnCl_2$ y 30 ZnS con una micela de 30 SDS.

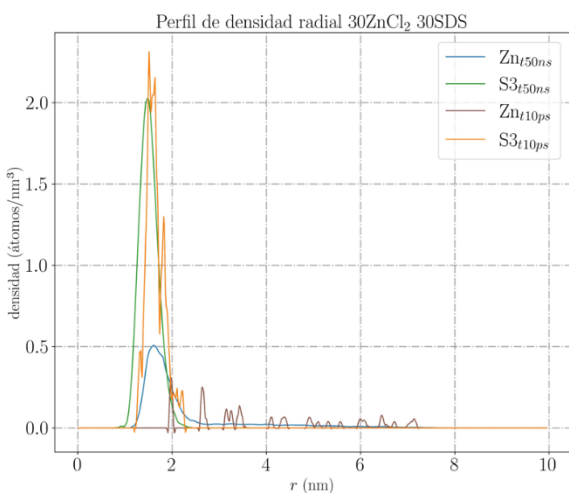


FIGURA 46. Perfil de densidad radial del sistema 30 $ZnCl_2$ 30 SDS

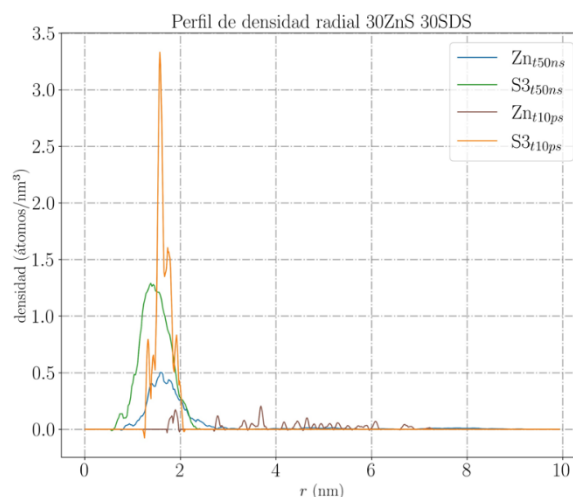


FIGURA 47. Perfil de densidad radial del sistema 30 ZnS 30 SDS

En el caso de la figura 47, son notables marcas de “ruido” antes del pico, esto puede indicar que hay iones zinc dentro de la micela, que posteriormente saldrán por repulsiones a la cadena de carbonos.

7.3.2. Sistemas con 60 ZnCl₂, 60 ZnS y micela de 60 moléculas de SDS

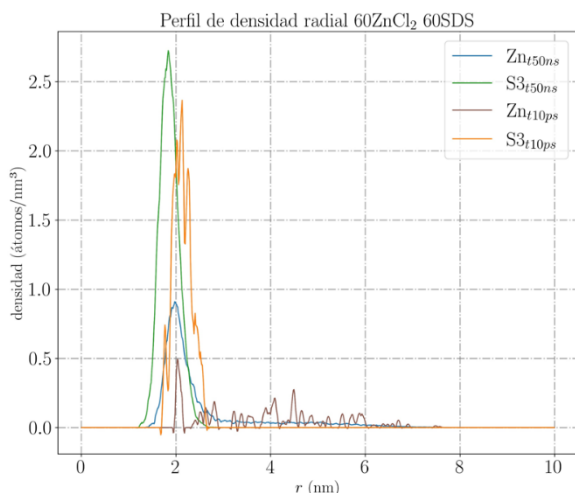


FIGURA 48. Perfil de densidad radial del sistema 30 ZnCl₂ 60 SDS

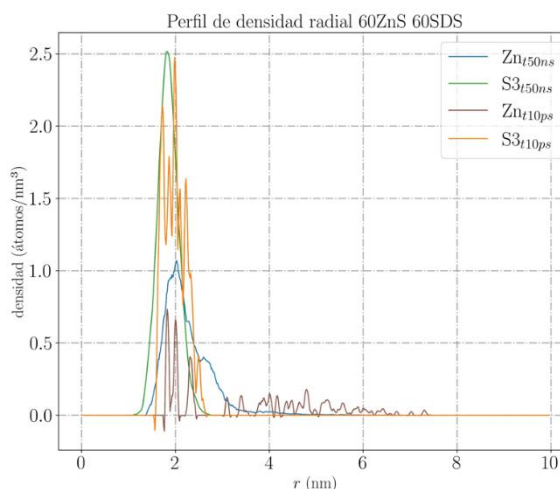


FIGURA 49. Perfil de densidad radial del sistema 60 ZnS 60 SDS

En las figuras 48 y 49 se observan los perfiles de densidad radial para las configuraciones iniciales y finales de los sistemas con 60 ZnCl₂ y 60 ZnS con una micela de 60 SDS.

7.3.3. Sistemas con 90 ZnCl₂, 90 ZnS y micela de 90 moléculas de SDS

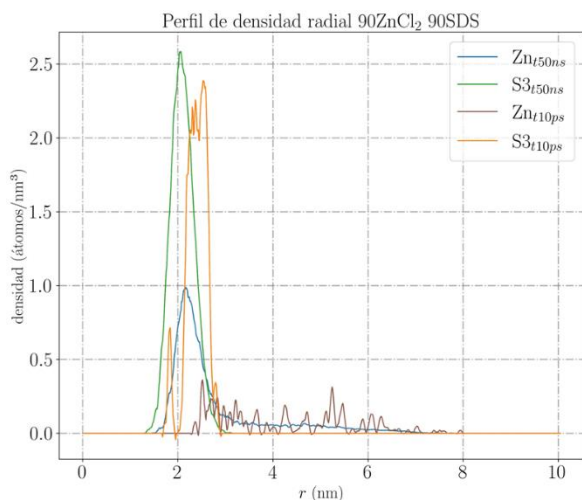


FIGURA 50. Perfil de densidad radial del sistema 90 ZnCl₂ 90 SDS

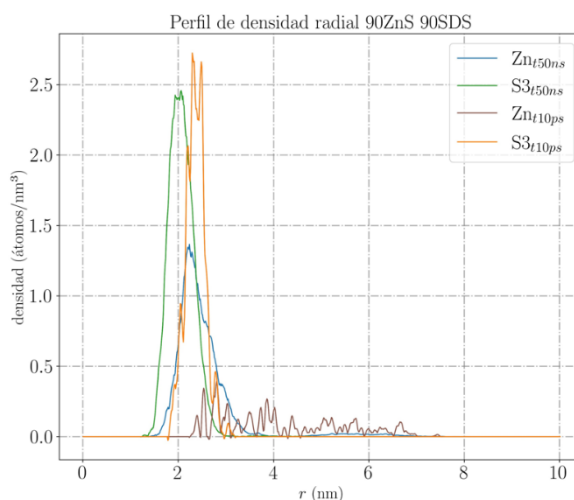


FIGURA 51. Perfil de densidad radial del sistema 90 ZnS 90 SDS

En las figuras 50 y 51 se observan los perfiles de densidad radial para las configuraciones iniciales y finales de los sistemas con 90 ZnCl₂ y 90 ZnS con una micela de 90 SDS.

7.3.4. Sistemas con 120 ZnCl₂, 120 ZnS y micela de 120 moléculas de SDS

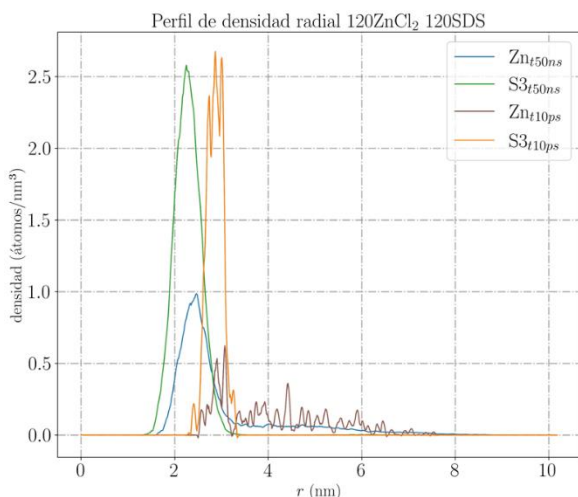


FIGURA 52. Perfil de densidad radial del sistema 120 ZnCl₂ 120 SDS

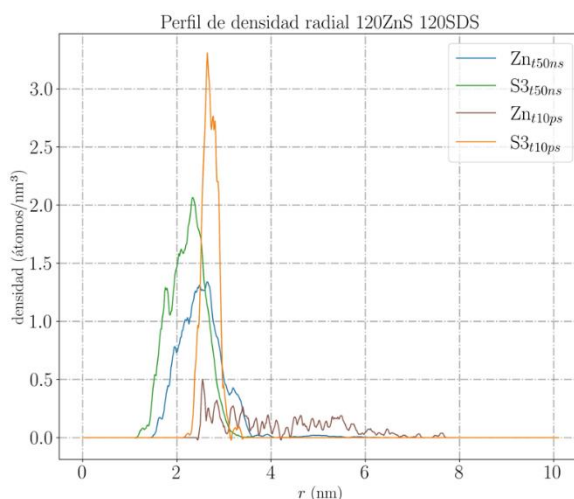


FIGURA 53. Perfil de densidad radial del sistema 120 ZnS 120 SDS

En las figuras 46 hasta la 53 se observan los perfiles de densidad radial para las configuraciones iniciales y finales; mostrando una distribución inicial del zinc a 10 picosegundos en el intervalo r de 2 hasta 6 nm, mientras que su distribución final va desde el intervalo de 1.5 hasta 3 nm, lo que muestra que, al transcurrir el tiempo de simulación, los átomos de zinc se acercan a la micela.

Otra tendencia es que, al aumentar la cantidad de Zn, su pico de máxima densidad se aleja de la distancia r de la distancia r de máxima densidad del perfil final de S3, lo que indica que se va alejando de la micela.

7.3.5. Perfiles de densidad radial de los grupos polares dentro de la simulación

Para este apartado, se muestran los perfiles de densidad radial entre todos los grupos polares por caja de simulación, para ayudar a dilucidar los gráficos de función de distribución radial sobre las posibles interacciones electrostáticas adicionales al fenómeno estudiado de retención.

Como se observó con los ejemplos de la función de distribución radial con los grupos polares, es interesante observar los perfiles de densidad radial de los sistemas de 30, 60, 90 y 120 SDS con 30, 60, 90 y 120 ZnCl₂ y ZnS, respectivamente.

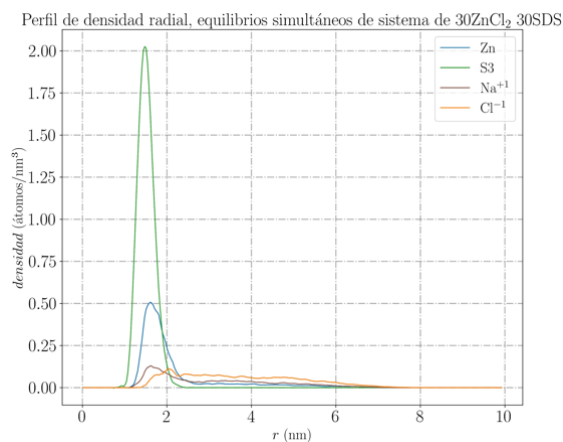


FIGURA 54. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 30 ZnCl₂ 30 SDS

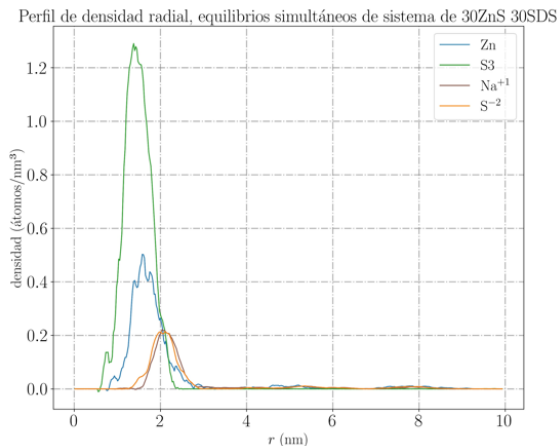


FIGURA 55. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 30 ZnS 30 SDS

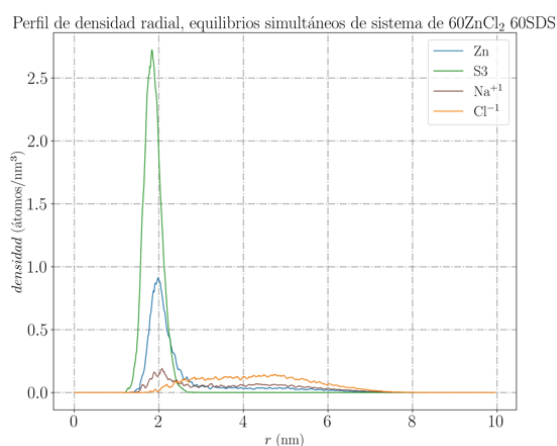


FIGURA 56. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 60 ZnCl₂ 60 SDS

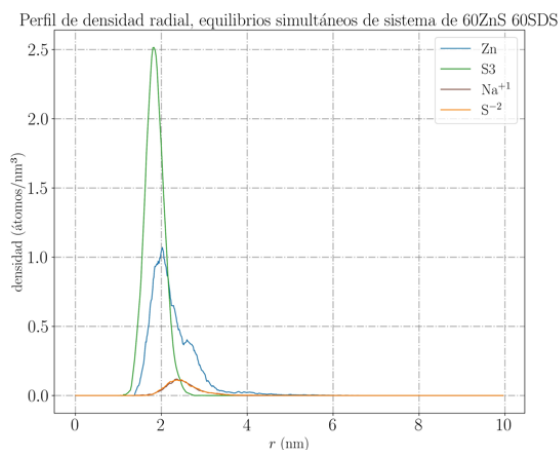


FIGURA 57. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 60 ZnS 60 SDS

Se observan en las figuras 54-61 que, para los sistemas de ZnCl₂, la distribución de zinc tiende a la forma del perfil de S3, de igual manera los iones sodio Na⁺¹, los aniones Cl⁻¹ se acercan a las cabezas polares, pero no tienden a la forma de S3, las curvas de Na⁺ y Cl⁻ van de 2 a 7 nanómetros indicando que este anión se encuentra no sólo cerca de la cabeza polar por atracciones electrostáticas, sino que también puede estar distribuido homogéneamente por la caja de simulación.

Por otra parte, con los sistemas de ZnS, se observa que el anión sulfuro S^{2-} tiende a la forma del perfil del Na^+ y del Zn^{2+} por lo cual, demuestra que también sufren una mayor atracción electrostática, posiblemente por cationes presentes, que se encuentran cercanos a la cabeza polar.

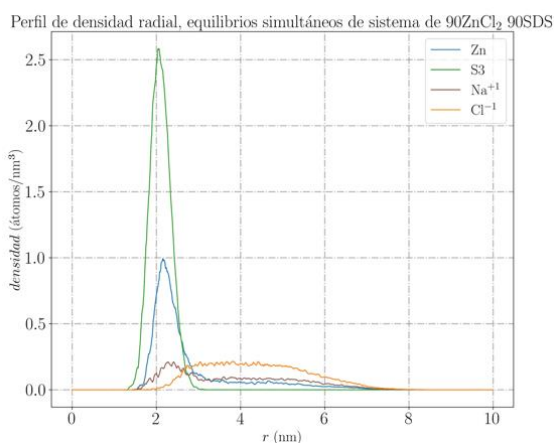


FIGURA 58. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 90 $ZnCl_2$ 90 SDS

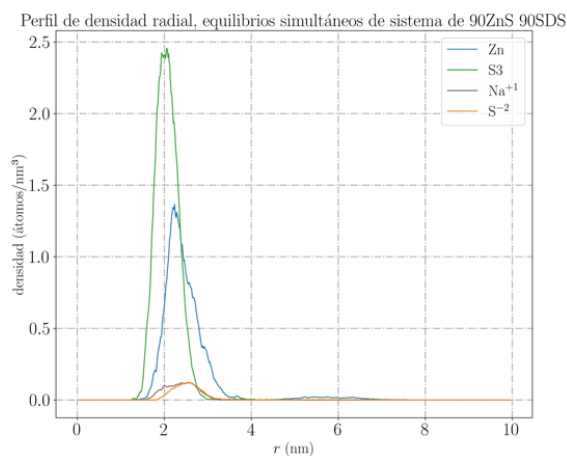


FIGURA 59. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 90 ZnS 90 SDS

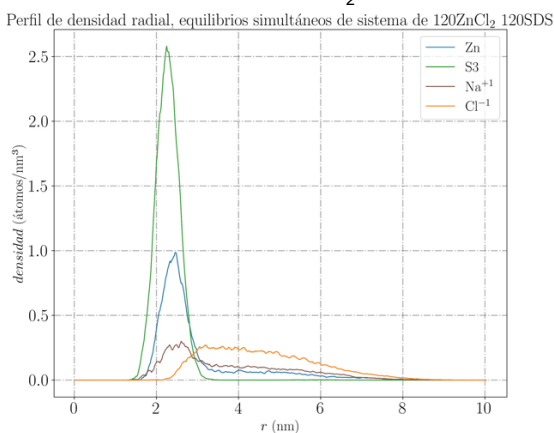


FIGURA 60. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 120 $ZnCl_2$ 120 SDS

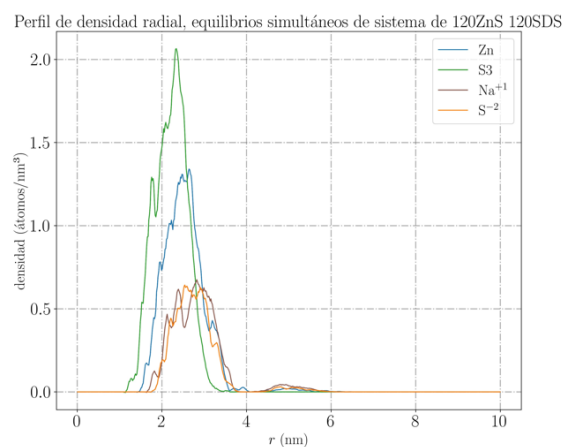


FIGURA 61. Perfil de densidad radial de equilibrios simultáneos del sistema 120 ZnS 120 SDS

7.4. Porcentaje de retención de zinc en las micelas

Para calcular el porcentaje de retención de zinc con las micelas de SDS se usó el siguiente criterio:

Utilizando la gráfica de función radial $g(r)$ se ubica el primer pico (pico más alto), y con este valor se encuentra la distancia a la cual existe una máxima probabilidad de encontrar a los iones zinc (Zn^{2+}) alrededor del azufre S3, que se encuentra en la

superficie de la micela. Entonces, se localiza la distancia del primer mínimo, a la cual llamamos $d1$.

Después, en la gráfica de perfil de densidad radial del S3 se ubica la distancia a la cual se localiza el pico de máxima densidad, que corresponde a la ubicación del borde superficial de la micela, la cual llamamos $d2$. En la figura 90 se ejemplifica.

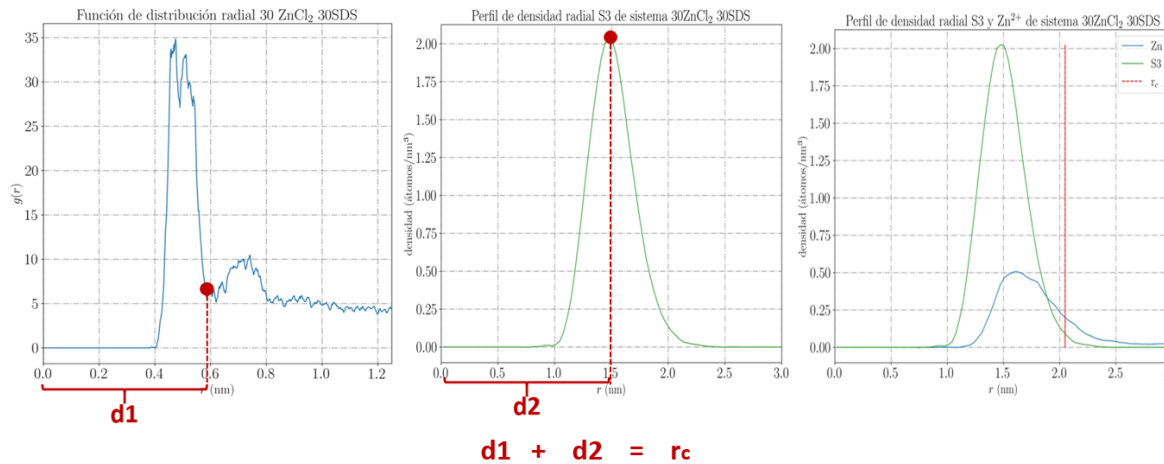


FIGURA 62. Representación del cálculo de radio de corte, utilizando el primer mínimo de la función $g(r)$ entre Zn^{2+} y S3, llamado $d1$, y; el perfil de densidad de la cabeza polar, S3, cuyo pico de máxima densidad es $d2$

Posteriormente se suma $d1$ y $d2$, porque representa la distancia desde el centro de masa a la que es más probable encontrar a los iones zinc cerca del S3. El resultado de esa suma será el radio r_c .

$$r_c = d1 + d2 \quad (47)$$

El r_c es el radio de corte hasta el cual se debe integrar el área bajo la curva del perfil de densidad radial del zinc. Para cada sistema se repite este proceso para obtener su r_c .

La integración se realiza para obtener el número de átomos de zinc localizados hasta esa distancia r_c . Antes de integrar, es necesario multiplicar la función de densidad radial por $4\pi r^2$ y posteriormente integrar el área bajo la curva de esta función para obtener el número de átomos. Este procedimiento se debe a las siguientes operaciones:

Se sabe que la densidad radial, $\rho(r)$, está definida como el número de átomos por unidad de volumen, $\rho(r) = \frac{\text{número de átomos}}{\text{nm}^3} = \frac{dN}{dV}$.

Para obtener el número de átomos se debe calcular la integral definida de la densidad radial con respecto al volumen desde el centro de la caja hasta el radio de corte, cuya expresión es la siguiente:

$$\text{número de átomos} = \int_0^{r_c} \rho(r) dV \quad (48)$$

Sabiendo que el volumen de una esfera es $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, entonces $dV = 4\pi r^2 dr$.

Por lo cual, se obtiene la siguiente expresión

$$\text{número de átomos} = \int_0^{r_c} \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (49)$$

Las integrales fueron necesarias para conocer el número de átomos de iones zinc que se encontraban dentro del radio de corte r_c , que se podrían considerar como los primeros vecinos a la micela en una capa de retención y con ello determinar el porcentaje de retención de zinc. El porcentaje se calculó tomando como el 100% al número total de zinc presentes en todo el sistema.

En las tablas 6 a 9 se exponen los porcentajes que alcanzaron a retener las micelas en cada sistema con 50ns de simulación, y sus graficas se muestran en las figura 91 hasta la figura 98.

Tabla 6. Porcentajes de detención calculados para micelas de 30 moléculas de SDS con las diferentes cantidades de átomos de zinc con los contraiones cloruro y sulfuro

Sistemas con micela de 30 SDS con ZnCl ₂			Sistemas con micela de 30 SDS con ZnS		
Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención	Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención

30	2.04787	35.0811		30	1.95596	24.8947%
60	2.08432	25.0918		60	2.0955	20.5076%
90	2.14556	17.909		90	2.02263	16.8752%
120	2.08585	11.8475		120	1.99511	12.8791%

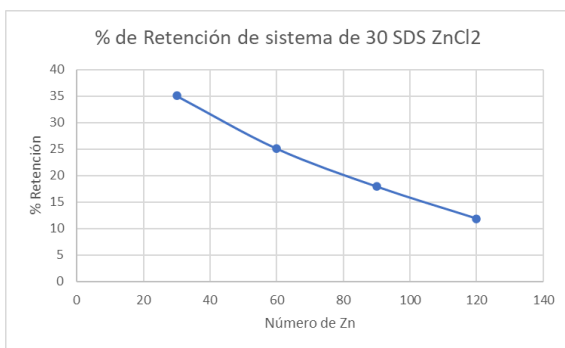


FIGURA 63. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 30 SDS $ZnCl_2$

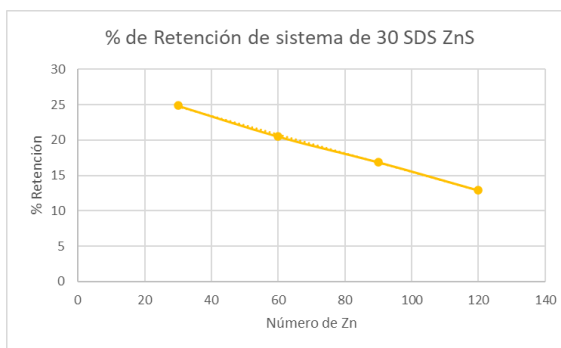


FIGURA 64. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 30 SDS ZnS

Tabla 7. Porcentajes de detención calculados para micelas de 60 moléculas de SDS con las diferentes cantidades de átomos de zinc con los contraiones cloruro y sulfuro

Sistemas con micela de 60 SDS con $ZnCl_2$			Sistemas con micela de 60 SDS con ZnS		
Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención	Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención
30	2.46964	59.7322	30	2.21161	40.0761%
60	2.43467	36.5261	60	2.20066	40.5389%
90	2.21476	21.4696	90	2.43714	33.1967%
120	2.41199	19.914	120	2.43689	33.0651%

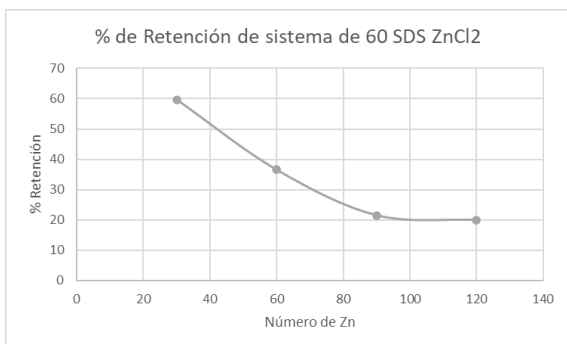


FIGURA 65. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 60 SDS $ZnCl_2$

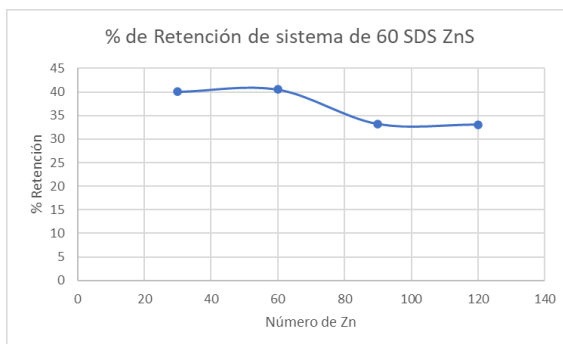


FIGURA 66. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 60 SDS ZnS

Tabla 8. Porcentajes de detención calculados para micelas de 90 moléculas de SDS con las diferentes cantidades de átomos de zinc con los contraiones cloruro y sulfuro

Sistemas con micela de 90 SDS con $ZnCl_2$			Sistemas con micela de 90 SDS con ZnS		
Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención	Numero de Zn en el sistema	r_c	Porcentaje de retención
30	2.66182	67.3611%	30	2.62691	67.0818%
60	2.71281	42.0399%	60	2.68834	54.4986%
90	2.72496	39.1269%	90	2.62677	44.5562%
120	2.04681	22.4461%	120	2.57379	36.3381%

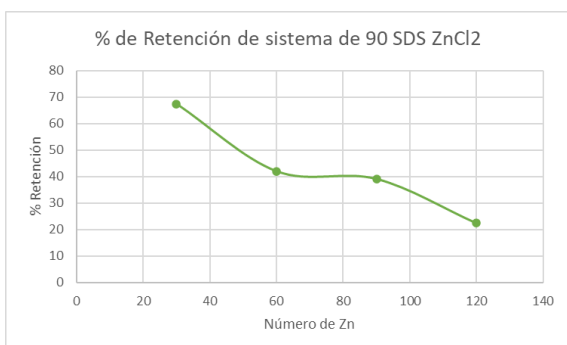


FIGURA 67. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 90 SDS $ZnCl_2$

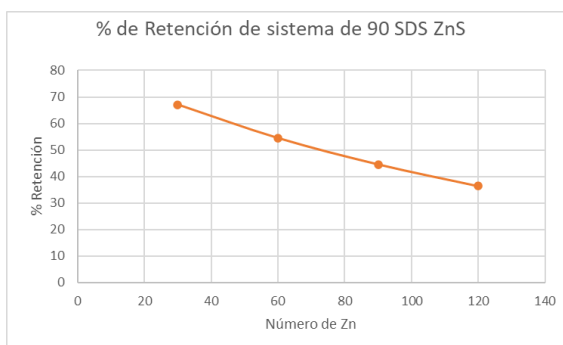


FIGURA 68. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 90 SDS ZnS

Tabla 9. Porcentajes de detención calculados para micelas de 120 moléculas de SDS con las diferentes cantidades de átomos de zinc con los contraiones cloruro y sulfuro

Sistemas con micela de 120 SDS con ZnCl ₂			Sistemas con micela de 120 SDS con ZnS		
Numero de Zn en el sistema	r _c	Porcentaje de retención	Numero de Zn en el sistema	r _c	Porcentaje de retención
30	2.79263	69.5207%	30	2.5806	68.5814%
60	2.69045	48.6589%	60	2.6695	67.4967%
90	2.6615	35.6644%	90	2.6719	54.9524%
120	2.78435	34.8108%	120	2.69584	49.3751

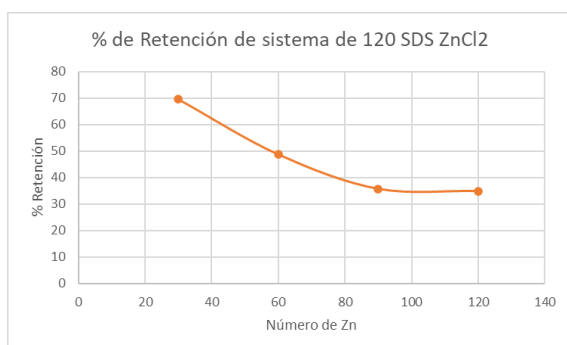


FIGURA 69. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 120 SDS ZnCl₂

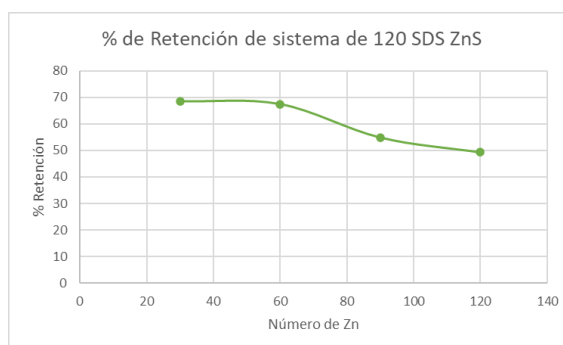


FIGURA 70. Gráfica de porcentaje de retención para sistemas con micelas de 120 SDS ZnS

7.4.1. Comparación entre los porcentajes de retención

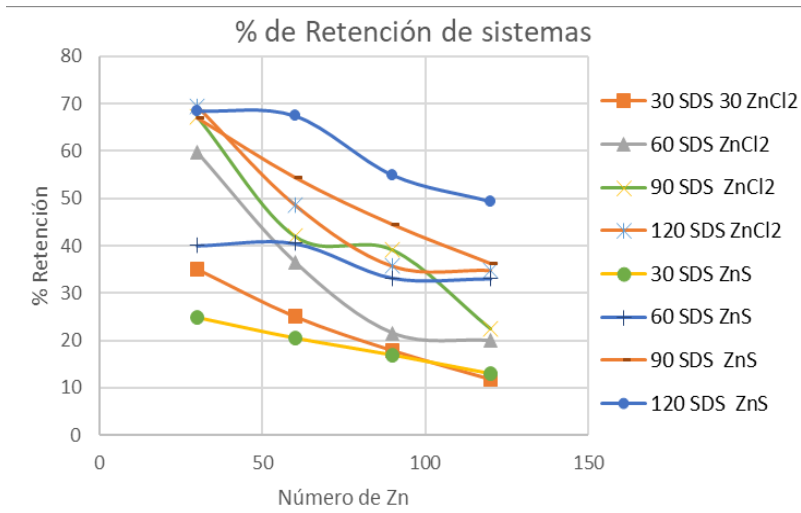


FIGURA 71. Comparación de los porcentajes de retención de todos los sistemas

Al examinar las gráficas de los porcentajes de retención obtenidos con las 32 simulaciones, los sistemas de la micela en agua junto a su contracción fueron los mismos, solo vario la cantidad de contaminante para cada nuevo sistema, con esto se deduce que, al aumentar la cantidad de zinc, y mantener constante el número de SDS, la retención tiende a disminuir. Otra tendencia observada es que, a mayor cantidad de SDS por micela, se obtiene un mayor porcentaje de retención.

Se observa que con 120 SDS la retención es mayor para el ZnS, que cuando se tiene ZnCl₂. Posteriormente, se observa que la retención aumenta con un mayor número de SDS, observando que las curvas con mayor retención van en el siguiente orden: 120 moléculas de SDS, 90 moléculas de SDS, 60 moléculas de SDS, y 30 moléculas de SDS. Además de que, la mayoría de los sistemas, el ZnS posee una mayor retención que los sistemas de ZnCl₂.

8. CONCLUSIONES

Al finalizar el tiempo de simulación, los átomos de zinc se acercaron a la micela de SDS, la causa principal son las interacciones electrostáticas del tipo ion-ion entre el zinc y el SDS ocurridas debido a la carga que poseen los átomos de zinc, cuya carga es $2+$ y son atraídos por el sulfato de la cabeza polar de la molécula de SDS.

Como se ha podido observar con las funciones de distribución radial y los perfiles de densidad, indican que los átomos de zinc fueron atraídos por la micela de SDS, llegando a rodearla junto al contraíón de la micela y los aniones de los compuestos de zinc usados; esto es generado por atracciones electrostáticas por diferencias de carga.

Las retenciones obtenidas sugieren la tendencia de que, al aumentar la cantidad de zinc en solución con una cantidad de SDS constante, decrecerá el porcentaje de retención de zinc; por lo cual, la mayor retención se observa a menores concentraciones de zinc.

Perspectivas a futuro:

- Estudiar el efecto de los electrolitos en el número de agregación de micelas
- Analizar el potencial eléctrico entre los grupos polares presentes en los sistemas.
- Realizar simulaciones con más sistemas, variando la cantidad de zinc para estudiar un punto de saturación
- Realizar más simulaciones con el metal zinc, con otros surfactantes para observar si existen mejores tensoactivos para su retención del agua potable.

9. APÉNDICES

9.1. Parámetros interacciones intramoleculares

Tabla 10. Etiquetas de simulación de átomos de la molécula de SDS

Átomo	Etiqueta en la simulación	Numero
S	S3	1
O	O2	2
O	O2	3
O	O2	4
O	OS	5
C	E2	6
C	E2	7
C	E2	8
C	E2	9
C	E2	10
C	E2	11
C	E2	12
C	E2	13
C	E2	14
C	E2	15
C	E2	16
C	E3	17

Potencial de enlace

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2$$

Tabla 11. Parámetros para el potencial de enlace para el SDS

Átomo i	Átomo j	r_0 (nm)	k_r (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)
1	2	0.146	376812.0
1	3	0.146	376812.0
1	4	0.146	376812.0
1	5	0.158	251208.0
5	6	0.142	251208.0
6	7	0.154	80230.0
7	8	0.154	80230.0

8	9	0.154	80230.0
9	10	0.154	80230.0
10	11	0.154	80230.0
11	12	0.154	80230.0
12	13	0.154	80230.0
13	14	0.154	80230.0
14	15	0.154	80230.0
15	16	0.154	80230.0
16	17	0.154	80230.0

$$U(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta_{ij} - \theta_0)^2$$

Tabla 12. Parámetros para el potencial de ángulo del SDS

Átomo i	Átomo j	Átomo k	θ_0 (grados)	k_{θ} (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
2	1	3	115.4	427.06
2	1	4	115.4	427.06
2	1	5	102.6	427.06
3	1	4	115.4	427.06
3	1	5	102.6	427.06
4	1	5	112.6	427.06
1	5	6	109.5	520.42
5	6	7	114.0	520.42
6	7	8	114.0	519.63
7	8	9	114.0	519.63
8	9	10	114.0	519.63
9	10	11	114.0	519.63
10	11	12	114.0	519.63
11	12	13	114.0	519.63
12	13	14	114.0	519.63
13	14	15	114.0	519.63
14	15	16	114.0	519.63
15	16	17	114.0	519.63

Función tipo 1 periódica para ángulos diedros:

$$U(\phi_{ijkl}) = k_{\phi}(1 + \cos(n\phi - \phi_s))$$

Función tipo 5 Fourier de ángulos diedros

$$U(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2} [C_1(1 + \cos(\phi)) + C_2(1 - \cos(2\phi)) + C_3(1 + \cos(3\phi)) + C_4(1 - \cos(4\phi))]$$

Tabla 13. Parámetros para potencial de ángulos diedros de SDS

Átomo				Función	ϕ_s (grados)	k_ϕ (kJ mol ⁻¹)	Multiplicidad	
i	j	k	l					
2	1	5	6	1	0	1.04670	3	
3	1	5	6	1	0	1.04670	3	
4	1	5	6	1	0	1.04670	3	
1	5	6	7	1	0	3.03543	3	
5	6	7	8	1	0	4.18680	3	
Átomo				Función de Fourier	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
i	j	k	l		(kJ mol ⁻¹)			
6	7	8	9	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
7	8	9	10	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
8	9	10	11	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
9	10	11	12	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
10	11	12	13	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
11	12	13	14	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
12	13	14	15	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
13	14	15	16	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0
14	15	16	17	5	5.9036	-1.1339	11.6615	0

Tabla 14. Átomos de H2O y sus etiquetas

Átomo	Etiqueta en simulación	Numero
O	OW	1
H	HW1	2
H	HW2	3

Tabla 15. Parámetros para el potencial de enlace del H2O con una función periodica
1

Átomo i	Átomo j	r_0 (nm)	k_r (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)
1	2	0.1	345000
1	3	0.1	345000

Tabla 16. Parámetros para el potencial de ángulo de H₂O

Átomo i	Átomo j	Átomo k	θ_0 (grados)	k_θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
2	1	3	109.47	383

9.2. Parámetros interacciones intermoleculares

Tabla 17. Parámetros intermoleculares de las partículas utilizadas en simulación

Molécula	Átomos (etiqueta)	Numero atómico	Masa (u.m.a; g/mol)	Carga (e)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
H ₂ O	OW	8	15.9994	-0.8476	0.31650	0.65019
	HW1	1	1.0080	0.4238	0.00000	0.00000
	HW2	1	1.0080	0.4238	0.00000	0.00000
SDS	S3	16	32.0650	1.2840	0.3195	0.7327
	O2	8	15.9940	-0.6540	0.2835	0.5862
	OS	8	15.9940	-0.4590	0.27	0.4982
	C2	6	14.0266	0.1370	0.3537	0.2666
	E2	6	14.0266	0	0.3537	0.2666
	E3	6	15.0345	0	0.3519	0.6052
Na	NA	11	22.9898	1	0.2275	0.4814
Cl	CL	17	35.4527	-1	0.4400	0.4187
S	S	16	32.0650	-2.0000	0.402	3.8519
Zn	ZN	30	65.3900	2.0000	0.2047	0.1360

9.3. Parámetros de Lennard Jones

En las simulaciones del presente trabajo se utilizaron los siguientes parámetros.

La referencia para los valores de los parámetros de Lennard jones del sulfuro (S²⁻) son valores llamativos, pero fueron utilizadas al comparar distintos valores de Lennard jones de diferentes referencias para comparar con la densidad reportada de la sal en cuestión.

Para la determinación de la densidad, se colocaron 1000 moléculas de ZnS y ZnCl₂ en cajas separadas, con un tiempo de simulación de 10ns (equivalente a 5 millones de pasos de simulación) y de aquí se calculó la densidad volumétrica

Tabla 18. Parámetros intermoleculares de las partículas problema utilizadas en simulación, obtención de densidad

Molécula	Parámetros de Lennard jones		Densidad		
		Referencia	Teórica (g/cm ³)	Referencia	Obtenida Simulación (g/cm ³)
ZnS	Zn ²⁺	(Ying, 2020)	4.1	(Fischer, 2020)	4.1739
	S ²⁻	(Bredenberg, 2001)			
ZnCl ₂	Zn ²⁺	(Ying, 2020)	2.91	(Roth, 2019)	2.8431
	Cl ⁻	(Ying, 2020)			

$$Error\% = \frac{Valor\ teórico - Densidad\ obtenida}{Densidad\ obtenida} * 100\%$$

Tabla 19. Parámetros intermoleculares de las partículas problema utilizadas en simulación, porcentajes de error en la determinación de densidad

Molécula	Parámetros Lennard-Jones		Densidad
		Referencia	% Error
ZnS	Zn ²⁺	(Ying, 2020)	-1.77%
	S ²⁻	(Bredenberg, 2001)	
ZnCl ₂	Zn ²⁺	(Ying, 2020)	2.35%
	Cl ⁻	(Ying, 2020)	

En la búsqueda de parámetros de Lennard Jones, fueron realizadas 14 mezclas de parámetros para el ZnS, siendo la de menor error la de la fuente no oficial. El presente trabajo de tesis utilizó los valores reportados por Bredenberg, siendo los de menor error en la propiedad intensiva, densidad, de la sal problema.

Para descartar la influencia de los parámetros de Lennard jones, en especial el valor del épsilon, siendo este el más destacable en su diferencia con los demás valores de la simulación, se comparó con el segundo valor con menor error para observar si las retenciones se veían influenciadas, lo que se observó fue lo siguiente:

Tabla 20. Comparación de retenciones con el mismo sistema de ZnS con diferentes campos de fuerza

Comparación retenciones parámetros de Lennard Jones diferentes para el Sulfuro		
Sistema de 60 SDS	Retención con valores L-J %Error: -1.7%	Retención con valores L-J %Error: 25.43%
30 ZnS	40.07%	46%
60 ZnS	40.54%	39.05%
90 ZnS	33.19%	27.44%
120 ZnS	33.07%	27.04%

Las diferencias en la retención no son tan dramáticas al cambiar los parámetros de Lennard-Jones, por lo cual, se descarta la influencia del valor de ϵ en las características inherentes de las partículas en el fenómeno estudiado que es la retención de estos compuestos problema.

9.4. Radio de giro de cada micela, excentricidad de las micelas por sistema

En las simulaciones del presente trabajo se utilizaron los siguientes parámetros.

Tabla 21. Resultados de radio de giro R_g , radio de la micela R_s , momentos de inercia I , y excentricidad e . Valores calculados para 1 micela que sólo se encuentra en agua en 10ns de simulación

SDS	R_g (nm)	R_s (nm)	Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
			I_{av}	I_{min}	
30	1.54383	1.99308	8243.39	5947.98	0.28
60	1.89747	2.4496	24340.8	19576.5	0.20
90	2.12858	2.74799	47912.9	30275.9	0.37
120	3.83294	4.94830	81557	51278.6	0.37

Tabla 22. Resultados de radio de giro R_g , radio de la micela R_s , momentos de inercia I , y excentricidad e . Valores calculados para micela de 30 SDS que se encuentra en agua con contaminante en **50ns de simulación**

Cantidad	30 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnCl ₂	R_g (nm)	R_s (nm)	I_{av}	I_{min}	
30	1.5227	1.9658	8110.22	6215.87	0.24
60	1.4965	1.9321	5931.93	8120.85	0.27
90	1.7310	2.2347	138734	106261	0.23
120	1.49	1.9237	8069.21	5943.24	0.26
Cantidad	30 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnS	R_g (nm)	R_s (nm)	I_{av}	I_{min}	
30	1.7766	2.2936	19820.3	14373.17	0.27
60	1.4978	1.9300	5528.11	7998.01	0.31
90	1.4705	1.8984	5861.54	8243.12	0.28
120	1.4564	1.8802	8072.93	5879.55	0.27

Tabla 23. Resultados de radio de giro R_g , radio de la micela R_s , momentos de inercia I , y excentricidad e . Valores calculados para micela de 60 SDS que se encuentra en agua con contaminante en **50ns de simulación**

Cantidad	60 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnCl ₂	R_g (nm)	R_s (nm)	I_{av}	I_{min}	
30	1.6167	2.0871	24556.6	15788.5	0.36
60	1.6194	2.0906	25851.1	15809.5	0.38
90	1.6184	2.0893	24359.3	15739.1	0.35
120	1.6347	2.1104	24612.8	16148.9	0.34
Cantidad	60 SDS		Momento de inercia		e

			(u.m.a nm ²)		
ZnS	R _g (nm)	R _s (nm)	I _{av}	I _{min}	
30	1.6141	2.0837	27995	17777.8	0.36
60	1.6148	2.0847	24344.4	15831.8	0.35
90	1.6196	2.0908	24247.2	15927.6	0.34
120	1.6183	2.0892	24180.3	15850.6	0.34

Tabla 24. Resultados de radio de giro R_g, radio de la micela R_s, momentos de inercia I, y excentricidad e. Valores calculados para micela de 90 SDS que se encuentra en agua con contaminante en **50ns de simulación**

Cantidad	90 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnCl ₂	R _g (nm)	R _s (nm)	I _{av}	I _{min}	
30	2.128	2.748	53501.2	32236	0.39
60	2.118	2.734	50622	31703	0.37
90	2.118	2.734	47471.1	30688.3	0.35
120	1.49	1.924	8069.8	5066.35	0.37

Cantidad	90 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnS	R _g (nm)	R _s (nm)	I _{av}	I _{min}	
30	2.108	2.722	50124.4	30929.3	0.38
60	2.115	2.73	48027.1	31203.6	0.35
90	2.108	2.72	47367.2	30227.6	0.36
120	2.100	2.711	45885.5	30656.2	0.33

Tabla 25. Resultados de radio de giro R_g, radio de la micela R_s, momentos de inercia I, y excentricidad e. Valores calculados para micela de 120 SDS que se encuentra en agua con contaminante en **50ns de simulación**

Cantidad	120 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnCl ₂	R _g (nm)	R _s (nm)	I _{av}	I _{min}	
30	2.348	3.03	93998.2	63333.7	0.33
60	2.39	3.085	98341.2	67855.2	0.31
90	2.319	2.994	47471.1	30688.3	0.35
120	2.357	3.042	95649.3	60973.4	0.36
Cantidad	120 SDS		Momento de inercia (u.m.a nm ²)		e
ZnS	R _g (nm)	R _s (nm)	I _{av}	I _{min}	
30	2.309	2.981	73681.8	50963.3	0.31
60	2.309	2.981	75287.9	50812.7	0.33
90	2.428	3.135	89296	60261.9	0.32
120	2.327	3.005	73341.6	50090.7	0.31

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abraham, M. J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J. C., Hess, B., & Lindahl, E. (2015). GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1, 19-25. Acree, W. (2012). *Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions*. Academic Press.
2. Alebrahim, M. F., Khattab, I. A., Cai, Q., & Sanduk, M. (2017). Practical study on the electrochemical simultaneous removal of copper and zinc from simulated binary-metallic industrial wastewater using a packed-bed cathode. *Egyptian journal of petroleum*, 26(2), 225-234.
3. Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
4. ATSDR, M. (1994). *Toxicological profile for zinc*. Atlanta (Georgia): US Department of Health and Human Services Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
5. Baig, M. H., Sudhakar, D. R., Kalaiarasan, P., Subbarao, N., Wadhawa, G., Lohani, M., ... & Khan, A. U. (2014). Insight into the effect of inhibitor resistant S130G mutant on physico-chemical properties of SHV type beta-lactamase: A molecular dynamics study. *PLoS One*, 9(12), e112456.
6. Berendsen, H. J. (1999). Molecular dynamics simulations: The limits and beyond. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*, 3-36.
7. Bredenbergh, J., & Nilsson, L. (2001). Modeling zinc sulfhydryl bonds in zinc fingers. *International Journal of Quantum Chemistry*, 83(3-4), 230-244.
8. Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691.
9. Bródka, A. (2006). Optical parameter values of the Ewald method with electrostatic layer correction for Coulomb interactions in slab geometry. *Journal of molecular structure*, 792, 56-61.

10. Brown T.L, LeMay JR HE., Murphy CJ, Bursten BE, Woodward Patrick M. (2014). *Química, La ciencia central*. Decimosegunda edición, Pearson.
11. Bruce, C. D., Berkowitz, M. L., Perera, L., & Forbes, M. D. (2002). Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl sulfate micelle in water: micellar structural characteristics and counterion distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(15), 3788-3793.
12. Cañizares Macias M.P, Duarte Lisci G. A. (2020). *Fundamentos de química analítica*. Segunda edición, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
13. Cauwenberg, P., Verdonckt, F., & Maes, A. (1998). Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Science of the total environment*, 209(2-3), 121-131.
14. Chang R. (1992). *Química*. Cuarta edición, México, McGraw-Hill 361-400, 443-447.
15. Chun, B. J., Choi, J. I., & Jang, S. S. (2015). Molecular dynamics simulation study of sodium dodecyl sulfate micelle: Water penetration and sodium dodecyl sulfate dissociation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 474, 36-43.
16. Ciarkowska, K. (2018). Assessment of heavy metal pollution risks and enzyme activity of meadow soils in urban area under tourism load: a case study from Zakopane (Poland). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(14), 13709-13718.
17. Dahrazma, B., & Mulligan, C. N. (2007). Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration. *Chemosphere*, 69(5), 705-711.
18. Dunn, M. (Ed.). (1989). *Exploring your world: The adventure of geography*. National Geographic Society.
19. Ferella, F., Prisciandaro, M., & De Michelis, I. (2007). Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters. *Desalination*, 207(1-3), 125-133.

20. Festa, M. D., Anderson, H. L., Dowdy, R. P., & Ellersieck, M. R. (1985). Effect of zinc intake on copper excretion and retention in men. *The American journal of clinical nutrition*, 41(2), 285-292.
21. Florence, A. T., & Attwood D. (2015). *Physicochemical principles of pharmacy: In manufacture, formulation and clinical use*. Pharmaceutical press.
- Aydeniz Demir, Nurcan Köleli. (2013). *The sequential use of washing and an electrochemical reduction process for the remediation of lead-contaminated soils*, *Environmental Technology*, 34:6, 799-805.
22. Floriano, M. A., Caponetti, E., & Panagiotopoulos, A. Z. (1999). Micellization in model surfactant systems. *Langmuir*, 15(9), 3143-3151.
23. Frenkel, D., Smit, B., & Ratner, M. A. (1996). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications (Vol. 2)*. San Diego: Academic press.
24. Haile, J. M. (1992). *Molecular dynamics simulation: elementary methods*. John Wiley & Sons, Inc.
25. Haile, J. M., & Mansoori, G. A. (Eds.). (1983). *Molecular-based study of fluids*. American Chemical Society.
26. Han, K.N, Ives J.K. (1982). *The Scientific Basis of Flotation*. Nato Advanced Study Institute, The Hague: Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1982, 289–348.
27. Huang, T., Xu, J., & Cai, D. (2011). Efficiency of active barriers attaching biofilm as sediment capping to eliminate the internal nitrogen in eutrophic lake and canal. *Journal of Environmental Sciences*, 23(5), 738-743.
28. Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., & Medhi, O. K. (2006). *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Pearson Education India.
29. IUPAC. (2019-) *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). created by S. J. Chalk.
30. Kamali, R., & Kharazmi, A. (2011). Molecular dynamics simulation of surface roughness effects on nanoscale flows. *International Journal of Thermal Sciences*, 50(3), 226-232.

31. Kamberaj, H. (2020). *Molecular Dynamics Simulations in Statistical Physics: Theory and Applications*. Springer.
32. Kan, X., Dong, Y., Feng, L., Zhou, M., & Hou, H. (2021). Contamination and health risk assessment of heavy metals in China's lead–zinc mine tailings: A meta–analysis. *Chemosphere*, 267, 128909.
33. Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., & Keiski, R. L. (2009). The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*, 240(1-3), 262-269.
34. Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Sarpola, A., & Keiski, R. L. (2012). Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation and purification technology*, 88, 130-137.
35. LeBard, D. N., Levine, B. G., DeVane, R., Shinoda, W., & Klein, M. L. (2012). Premicelles and monomer exchange in aqueous surfactant solutions above and below the critical micelle concentration. *Chemical Physics Letters*, 522, 38-42.
36. Lebecque, S., Crowet, J. M., Nasir, M. N., Deleu, M., & Lins, L. (2017). Molecular dynamics study of micelles properties according to their size. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 72, 6-15.
37. Levine, B. G., Stone, J. E., & Kohlmeyer, A. (2011). Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units—Radial distribution function histogramming. *Journal of computational physics*, 230(9), 3556-3569.
38. Li, C. H., Shen, C. C., Cheng, Y. W., Huang, S. H., Wu, C. C., Kao, C. C., ... & Kang, J. J. (2012). Organ biodistribution, clearance, and genotoxicity of orally administered zinc oxide nanoparticles in mice. *Nanotoxicology*, 6(7), 746-756.
39. Li, C., Yu, J., Wang, D., Li, L., Yang, X., Ma, H., & Xu, Y. (2016). Efficient removal of zinc by multi-stress-tolerant yeast *Pichia kudriavzevii* A16. *Bioresource Technology*, 206, 43-49.

40. Li, H., Yao, J., Gu, J., Duran, R., Roha, B., Jordan, G., ... & Lu, C. (2018). Microcalorimetry and enzyme activity to determine the effect of nickel and sodium butyl xanthate on soil microbial community. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, 577-584.
41. Liu, H., Espe, M., Modarelli, D. A., Arias, E., Moggio, I., Ziolo, R. F., & Heinz, H. (2014). Interaction of substituted poly (phenyleneethynylene) s with ligand-stabilized CdS nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(23), 8705-8711.
42. Liu, K., Li, C., Tang, S., Shang, G., Yu, F., & Li, Y. (2020). Heavy metal concentration, potential ecological risk assessment and enzyme activity in soils affected by a lead-zinc tailing spill in Guangxi, China. *Chemosphere*, 251, 126415.
43. Mann, J., & Truswell, A. S. (Eds.). (2017). *Essentials of human nutrition*. Oxford University Press.
44. Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals*, 10, 115-132.
45. Mazer, N. A., Benedek, G. B., & Carey, M. C. (1976). An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(10), 1075-1085.
46. Meagher, R. B. (2000). Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current opinion in plant biology*, 3(2), 153-162.
47. Meegoda, J. N., & Perera, R. (2001). Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85(1-2), 73-89.
48. Milner, R. (1971). An algebraic definition of simulation between programs (pp. 481-489). Stanford University.
49. Morsali, A., Goharshadi, E. K., Mansoori, G. A., & Abbaspour, M. (2005). An accurate expression for radial distribution function of the Lennard-Jones fluid. *Chemical physics*, 310(1-3), 11-15.

50. Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of hazardous materials*, 85(1-2), 145-163.
51. National Center for Biotechnology Information. (2021). *PubChem Compound Summary for CID 6330930, Dodecyl hydrogen sulfate; sodium*. Retrieved December 14, 2021,
52. National Center for Biotechnology Information. (2021). *PubChem Compound Summary for CID 14250, Cetrimide*. Retrieved December 14, 2021,
53. National Center for Biotechnology Information. (2021). *PubChem Compound Summary for CID 71587202, 2-Hydroxylauryl dimethyl betaine*. Retrieved December 14, 2021.
54. National Center for Biotechnology Information. (2021). *PubChem Compound Summary for CID 109643, Alcohols, C14-18, ethoxylated*. Retrieved December 14, 2021.
55. Nriagu, J. (2007). Zinc toxicity in humans. School of Public Health, University of Michigan, 1-7.
56. Olivares-Rieumont, S., De la Rosa, D., Lima, L., Graham, D. W., Katia, D., Borroto, J., ... & Sánchez, J. (2005). Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments—Havana City, Cuba. *Water Research*, 39(16), 3945-3953.
57. Osifo, P. O., Neomagus, H. W., van der Merwe, H., & Branken, D. J. (2017). Transport properties of chitosan membranes for zinc (II) removal from aqueous systems. *Separation and Purification Technology*, 179, 428-437.
58. Peng, J. F., Song, Y. H., Yuan, P., Cui, X. Y., & Qiu, G. L. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 633-640.
59. Rahm, M., Hoffmann, R., & Ashcroft, N. W. (2016). Atomic and ionic radii of elements 1–96. *Chemistry—A European Journal*, 22(41), 14625-14632.
60. Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., & Zouboulis, A. I. (2005). In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical

- prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials*, 117(1), 41-53.
61. Raicevic, S., Wright, J. V., Veljkovic, V., & Conca, J. L. (2006). Theoretical stability assessment of uranyl phosphates and apatites: selection of amendments for in situ remediation of uranium. *Science of the Total Environment*, 355(1-3), 13-24.
62. Rakitin, A. R., & Pack, G. R. (2004). Molecular dynamics simulations of ionic interactions with dodecyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(8), 2712-2716.
63. Ritter, E., Yordanova, D., Gerlach, T., Smirnova, I., & Jakobtorweihen, S. (2016). Molecular dynamics simulations of various micelles to predict micelle water partition equilibria with COSMOmic: influence of micelle size and structure. *Fluid Phase Equilibria*, 422, 43-55.
64. Ryckaert, J. P., & Bellemans, A. (1975). Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point. *Chemical Physics Letters*, 30(1), 123-125.
65. Secretaria de economía. (2022). *Gobierno de México. Minería*. Consultado de: <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria> el 08 de enero del 2022.
66. Sharma, V., Shukla, R. K., Saxena, N., Parmar, D., Das, M., & Dhawan, A. (2009). DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology letters*, 185(3), 211-218.
67. Shrestha, R., Fischer, R., & Rahner, D. (2003). Behavior of cadmium, lead and zinc at the sediment–water interface by electrochemically initiated processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3), 261-271.
68. Sinko, P. J. (2011). Dispersed systems. *Martinís Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Sinko PJ and Singh Y. Eds, 238-242.
69. Smith, P. E., & van Gunsteren, W. F. (1993). The viscosity of SPC and SPC/E water at 277 and 300 K. *Chemical physics letters*, 215(4), 315-318.

70. Smith, W. (1989). The minimum image convention in non-cubic MD cells. *CCP5 Information Quarterly for Computer Simulation of Condensed Phases*, 30, 35.
71. Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., & Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, 76(1), 637-649.
72. Tang, X., Koenig, P. H., & Larson, R. G. (2014). Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Water The Effect of the Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(14), 3864-3880.
73. Teng, W., Liu, G., Luo, H., Zhang, R., & Xiang, Y. (2016). Simultaneous sulfate and zinc removal from acid wastewater using an acidophilic and autotrophic biocathode. *Journal of hazardous materials*, 304, 159-165.
74. Theofanis, Z. U., Astrid, S., Lidia, G., & Calmano, W. G. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilization. *Sci. Total Environ*, 266, 195-202.
75. Toukmaji, A. Y., & Board Jr, J. A. (1996). Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer physics communications*, 95(2-3), 73-92.
76. Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.
77. Verlet, L. (1967). Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*, 159(1), 98.
78. Walker, C. H., Sibly, R. M., & Peakall, D. B. (2005). *Principles of ecotoxicology*. CRC press.
79. World Health Organization. (2017). *Zinc in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. Guidelines for drinking-water quality, Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996.

80. Wu, W., Owino, J., Al-Ostaz, A., & Cai, L. (2014, May). Applying periodic boundary conditions in finite element analysis. In SIMULIA community conference, Providence (pp. 707-719).
81. Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
82. Yang, J., Yang, F., Yang, Y., Xing, G., Deng, C., Shen, Y., ... & Yuan, H. (2016). A proposal of "core enzyme" bioindicator in long-term Pb-Zn ore pollution areas based on topsoil property analysis. *Environmental Pollution*, 213, 760-769.
83. Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., & Bi, J. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the total environment*, 642, 690-700.
84. Young, H. D. (2013). *Sears y Zemansky física universitaria*.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. Baker-Austin, C., Wright, M. S., Stepanauskas, R., & McArthur, J. V. (2006). Co-selection of antibiotic and metal resistance. *Trends in microbiology*, 14(4), 176-182.
2. Bales, B. L., Messina, L., Vidal, A., Peric, M., & Nascimento, O. R. (1998). Precision relative aggregation number determinations of SDS micelles using a spin probe. A model of micelle surface hydration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(50), 10347-10358.
3. Bruins, M. R., Kapil, S., & Oehme, F. W. (2000). Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 45(3), 198-207.
4. Calomiris, J. J., Armstrong, J. L., & Seidler, R. J. (1984). Association of metal tolerance with multiple antibiotic resistance of bacteria isolated from drinking water. *Applied and Environmental Microbiology*, 47(6), 1238-1242.

5. Choudhury, R., & Srivastava, S. (2001). Mechanism of zinc resistance in *Pseudomonas putida* strain S4. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17(2), 149-153.
6. Córdoba Delgado D.C, Reyes Barrios L.H. (2020). Caracterización, simulación y evaluación de un péptido anfipático como biosurfactante en una interfaz agua-decano con dinámica molecular.
7. Cruz Valcárcel, C. (2008). Simulación mediante métodos híbridos clásico-cuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución.
8. de Leeuw, S. W., Perram, J. W., & Smith, E. R. (1980). Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 373(1752), 27-56.
9. Dickinson, A. W., Power, A., Hansen, M. G., Brandt, K. K., Piliposian, G., Appleby, P., ... & Vos, M. (2019). Heavy metal pollution and co-selection for antibiotic resistance: A microbial palaeontology approach. *Environment international*, 132, 105117.
10. Dufour, E. K., Kumaravel, T., Nohynek, G. J., Kirkland, D., & Toutain, H. (2006). Clastogenicity, photo-clastogenicity or pseudo-photo-clastogenicity: Genotoxic effects of zinc oxide in the dark, in pre-irradiated or simultaneously irradiated Chinese hamster ovary cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 607(2), 215-224.
11. Eberhart, J. G. (2010). Transformations between Extensive and Intensive Versions of Thermodynamic Relationships. *Journal of Chemical Education*, 87(3), 331-334.
12. EPA, U. (2005). Toxicological review of zinc and compounds. Washington, DC: US Environmental Protection Agency. Report, (7440-66), 6.
13. Glatter, O. T. T. O. (1979). The interpretation of real-space information from small-angle scattering experiments. *Journal of Applied Crystallography*, 12(2), 166-175.

14. Guarino, F., Improta, G., Triassi, M., Cicutelli, A., & Castiglione, S. (2020). Effects of zinc pollution and compost amendment on the root microbiome of a metal tolerant poplar clone. *Frontiers in microbiology*, 1677.
15. Hünenberger, P. H., & McCammon, J. A. (1999). Effect of artificial periodicity in simulations of biomolecules under Ewald boundary conditions: a continuum electrostatics study. *Biophysical chemistry*, 78(1-2), 69-88.
16. Kavak, O., Aydin, I., Fidan, C., Erek, F., & Aydin, F. (2017). Study of zinc distribution by sequential extraction procedure. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*, 17(1.1), 1073-1079.
17. Kim, J., & Oh, J. M. (2012). Metal levels in livers of waterfowl from Korea. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 162-169.
18. Klimek, B. (2012). Effect of long-term zinc pollution on soil microbial community resistance to repeated contamination. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88(4), 617-622.
19. Kratky O. Laggner P. (2003). *X-Ray Small-Angle Scattering*. Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition) Australian Academy of Sciences.
20. Lenntech. (2021). Zinc. Consultado de <https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm> el 17/12/2021.
21. Li, Y. Y., Wang, M., Wang, C. C., Zhang, Q. W., & Yi, H. B. (2020). Distinctive hydration dynamics around highly coordinated Cu²⁺/Zn²⁺-chloride complexes: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113619.
22. Lobanov, M. Y., Bogatyreva, N. S., & Galzitskaya, O. V. (2008). Radius of gyration as an indicator of protein structure compactness. *Molecular Biology*, 42(4), 623-628.
23. Lozano-Aponte, J., & Scior, T. (2014). ¿ Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular?. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 45(1), 86-88.
24. Lozier, E. R., Stelmashook, E. V., Uzbekov, R. E., Novikova, S. V., Zorov, S. D., Alieva, I. B., ... & Isaev, N. K. (2012). Stimulation of kainate toxicity by

- zinc in cultured cerebellar granule neurons and the role of mitochondria in this process. *Toxicology letters*, 208(1), 36-40.
25. Mark, P., & Nilsson, L. (2001). Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(43), 9954-9960.
 26. Matteoli, E., & Mansoori, G. A. (1995). A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures. *The Journal of chemical physics*, 103(11), 4672-4677.
 27. McQuarrie, D. A. (1976). *Statistical Mechanics*, Harper &.
 28. Reiss-Husson, F., & Luzzati, V. (1964). The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. *The Journal of physical chemistry*, 68(12), 3504-3511.
 29. Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.
 30. Rowe, R. C., Sheskey, P., & Quinn, M. (2009). *Handbook of pharmaceutical excipients*. Libros Digitales-Pharmaceutical Press.
 31. Satterly, J. (1960). Formulae for volumes, surface areas and radii of gyration of spheres, ellipsoids and spheroids. *The Mathematical Gazette*, 44(347), 15-19.
 32. Takahashi, K. Z., Narumi, T., & Yasuoka, K. (2011). A combination of the tree-code and IPS method to simulate large scale systems by molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 135(17), 174108.
 33. Valko, M. M. H. C. M., Morris, H., & Cronin, M. T. D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Current medicinal chemistry*, 12(10), 1161-1208.
 34. Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the total environment*, 289(1-3), 97-121.