



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO SIMULACIONAL DE LA ADSORCIÓN DE FENOLES EN SUPERFICIES  
SÓLIDAS MODIFICADAS CON MOLÉCULAS TENSOACTIVAS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JOSELIN DENEZ PEREDO MANCILLA

TUTOR: DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES U.N.A.M.

MÉXICO, D.F.

AGOSTO DE 2015



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:** DR. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA  
**VOCAL:** DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE  
**VOCAL:** DRA. SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS  
**VOCAL:** DR. ROBERTO LÓPEZ RENDÓN  
**SECRETARIO:** DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (U.N.A.M).**

**ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN:**

**UNIVERSIDAD MARIA CURIE-SKŁODOWSKA, LUBLIN, POLONIA.**

**PRESENTACIÓN EN CONGRESOS:**

**QUIMIUNAM 2015 (CARTEL).**

**TUTOR DE TESIS:**

**Héctor Domínguez Castro**

**SUSTENTANTE:**

**Joselin Deneb Peredo Mancilla**

## **Agradecimientos**

A mi asesor el Dr. Héctor Domínguez Castro por su guía y apoyo que hizo posible la realización de este trabajo de investigación.

Al Dr. Stefan Sokolowski por su muy atento recibimiento en la Universidad Maria Curie-Sklodowska para realizar una estancia de investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química y el posgrado en Ciencias Químicas que fomentaron mi gusto por la ciencia, la investigación y la química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por el apoyo recibido a lo largo de mi maestría (No. De Becario: 293897) y por la beca del programa Becas Mixtas 2014 – MZO2015 Movilidad en el extranjero para realizar mi estancia de investigación.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación DGTIC por el tiempo otorgado en la supercomputadora “Miztli”.



*A mi madre*

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2. Hipótesis</b>	<b>11</b>
<b>3. Objetivo</b>	<b>12</b>
3.1. Objetivos Particulares . . . . .	12
<b>4. Aspectos Generales</b>	<b>13</b>
4.1. Fenol . . . . .	13
4.1.1. Propiedades Físicas . . . . .	15
4.1.2. Comportamiento en el Medio Ambiente . . . . .	16
4.1.3. Toxicidad . . . . .	17
4.1.4. Usos . . . . .	18
4.2. Moléculas tensoactivas . . . . .	19
4.3. Adsorción sobre superficies sólidas . . . . .	21

4.4. Simulación por computadora . . . . .	25
<b>5. Aspectos generales de la Simulación</b>	<b>28</b>
5.1. Dinámica molecular . . . . .	28
5.1.1. Algoritmo de Verlet . . . . .	29
5.1.2. Algoritmo de salto de rana . . . . .	31
5.2. Aspectos generales de las simulaciones . . . . .	32
5.2.1. Condiciones periódicas de frontera . . . . .	32
5.2.2. Convención de mínima imagen . . . . .	34
5.2.3. Radio de corte . . . . .	35
5.2.4. Interacciones electrostáticas . . . . .	36
5.3. Potenciales de interacción . . . . .	39
5.3.1. Potenciales intramoleculares . . . . .	41
5.3.2. Potenciales intermoleculares . . . . .	44
5.4. Paquete DL-POLY Classic . . . . .	48
<b>6. Modelo</b>	<b>49</b>
6.1. Agua . . . . .	50
6.2. Tensoactivo Iónico . . . . .	51
6.3. Tensoactivo No-Iónico . . . . .	53
6.4. Fenol . . . . .	54

6.5. Superficie Sólida . . . . .	55
6.6. Preparación del sistema . . . . .	59
<b>7. Resultados</b>	<b>65</b>
7.1. Interacción Tensoactivo/Fenol en Disolución Acuosa . . . . .	65
7.1.1. SDS . . . . .	67
7.1.2. SPAN 80 . . . . .	74
7.2. Adsorción en Superficie de los Tensoactivos. . . . .	80
7.2.1. Dióxido de Silicio . . . . .	81
7.2.2. Dióxido de Titanio . . . . .	87
7.2.3. Grafito . . . . .	92
7.3. Interacción Fenol/Superficie Modificada . . . . .	96
7.3.1. Dióxido de Silicio . . . . .	97
7.3.2. Dióxido de Titanio . . . . .	102
7.3.3. Grafito . . . . .	109
<b>8. Análisis y conclusiones</b>	<b>124</b>
8.1. Interacción tensoactivo-fenol en disolución acuosa . . . . .	124
8.2. Adsorción en superficie de los tensoactivos. . . . .	125
8.3. Interacción Fenol/Superficie Modificada . . . . .	127

<b>9. Trabajo a futuro</b>	<b>132</b>
<b>10.Apéndice A</b>	<b>133</b>
10.1. Parámetros intramoleculares para la molécula de Fenol . . . . .	133
10.2. Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS . . . . .	136
10.3. Parámetros intramoleculares para la molécula de SPAN 80 . . . . .	138
<b>11.Apéndice B</b>	<b>143</b>
11.1. Parámetros de Interacción para la molécula de Fenol, Agua, Dióxido de Titanio (110), Dióxido de Silicio (001) y Grafito. . . . .	143
11.2. Parámetros del potencial Lennard-Jones . . . . .	145

# Capítulo 1

## Introducción

Los recursos hídricos de un país se miden con base en la disponibilidad natural media de agua por habitante en un año. La disponibilidad natural se refiere a el agua de lluvia que se transforma en escurrimiento de agua superficial y en recarga de acuíferos. Dentro de este esquema, México tiene una disponibilidad baja (1,000-5,000 m<sup>3</sup>/hab/año) y las tendencias para el año 2020 son alarmantes. En el año de 1950 se presentaba una disponibilidad anual por habitante de 17,742 m<sup>3</sup>, valor que para el año 2007 disminuyó a 4,312 m<sup>3</sup> por habitante y se espera que para el 2020 continúe bajando hasta 3,500 m<sup>3</sup> [1].

La disponibilidad de agua limpia se ve disminuída por su uso desmedido y por la contaminación irresponsable de los cuerpos de agua disponibles por diversos agentes. En México el 70 % de los cuerpos de agua presentan algún signo de contaminación y el 24 % de las aguas superficiales presentan un grado de contaminación tal que es imposible darles algún uso directo [2].

Además de las emisiones declaradas dentro de la normatividad, se presentan las emisiones no declaradas y los derrames accidentales. La Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) reportó 2507 percances ambientales asociados con

sustancias químicas entre 2010 y 2013.

De acuerdo a lo emitido por el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en el año 2013, un total de 234 millones de toneladas de sustancias contaminantes de competencia federal, también conocidas como sustancias RETC [3], fueron emitidas por los 3529 establecimientos contemplados en este registro. 10,000 toneladas emitidas fueron de Hidrocarburos Aromáticos y Alifáticos, siendo el mayor producto los gases de efecto invernadero. De todos los contaminantes emitidos declarados, el fenol, compuesto orgánico aromático con un grupo hidroxilo, se encuentra en el 7º lugar por su volumen de emisión, mayor a 1,000 toneladas tanto en agua como en aire [4].

La presencia de fenol y sus compuestos análogos en el medio ambiente se ha convertido en motivo de una gran preocupación debido al incremento en su uso y descarga, principalmente por las refinerías de petróleo y las industrias petroquímica, del acero y del gas natural, así como en procesos farmacéuticos [5, 6, 7]. Se sabe que los compuestos fenólicos tienen una naturaleza tóxica así como efectos adversos sobre los cuerpos de agua donde son liberados, afectando tanto a los organismos acuáticos como a las plantas y a los animales. Tanto los vapores como los líquidos fenólicos ingresan al cuerpo por vía cutánea produciendo severas quemaduras en piel, en ojos y en vías respiratorias. Cuando se tiene una exposición prolongada el sistema nervioso central se ve paralizado causando la muerte del organismo. Por otro lado se sabe que el fenol es un potente agente cancerígeno [8].

Debido a su alta toxicidad los compuestos fenólicos se encuentran clasificados como residuos peligrosos de toxicidad crónica en la Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-2005, que establece las características de los residuos peligrosos así como el listado de los mismos[9]. Dentro de nuestra legislación se contempla un límite máximo permisible de Fenoles de 0,3 mg/l en agua destinada al uso y consumo humano [10].

Así entonces, surge la necesidad de utilizar métodos que permitan la máxima remoción posible de fenol presente en los cuerpos de agua, para lo cual se han utilizado tanto métodos fisicoquímicos como biológicos. En este sentido los métodos biológicos son utilizados para el tratamiento de aguas con bajas concentraciones de fenol mientras que los métodos fisicoquímicos permiten la descontaminación de concentraciones de moderadas a altas de este compuesto. Sin embargo, los métodos de tratamiento biológicos no siempre pueden ser utilizados debido a que requieren largos tiempos para la biodegradación de los compuestos contaminantes. Por otro lado algunos de los métodos que han probado ser efectivos para el tratamiento de agua contaminada con fenol y sus derivados incluyen la oxidación [11, 12], la degradación tanto catalítica como fotocatalítica [13, 14, 15], la conversión electroquímica [16] y la biodegradación [17, 18] junto con la adsorción.

La técnica de adsorción es bastante popular debido tanto a su simplicidad como a la disponibilidad de un amplio rango de adsorbatos. La remoción de los contaminantes orgánicos de un medio acuoso por medio de carbón activado es una buena opción para la adsorción debido a su naturaleza porosa y su área superficial [19]. Sin embargo, tiene un costo relativamente alto, siendo las resinas poliméricas y los adsorbentes poliméricos la siguiente opción [20]. De cualquier manera, la dificultad del proceso de separación y el alto costo lleva a la necesidad de buscar otros adsorbentes alternativos, como es el caso de las zeolitas [21], arcillas [22], superficies metálicas [23] y materia húmica [24].

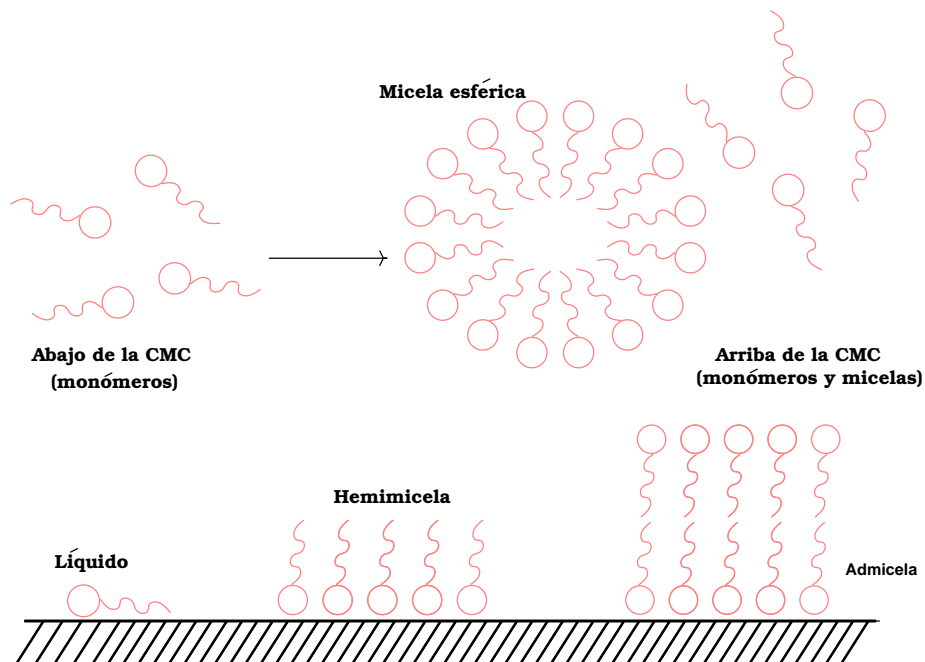
La eliminación de compuestos orgánicos hidrofóbicos por medio de adsorción requiere de materiales que sean capaces de atraer moléculas hidrofóbicas. El carbón activado es un ejemplo de este tipo de materiales que pueden ser considerados como “adsorbentes universales”, debido a su carácter hidrofóbico y a la distribución de su tamaño de poros que pueden ser modificados por varios métodos [25, 26]. Durante las últimas décadas se han sintetizado nuevos materiales capaces de extraer compuestos hidrofóbi-



cos de las soluciones acuosas. Algunos de ellos son materiales modificados por medio de moléculas tensoactivas; ése es el caso de algunos solutos hidrofóbicos que no se adsorben en la interfase Óxido mineral-Agua, pero que se ha demostrado que pueden ser co-adsorbidas en la presencia de tensoactivos. Este fenómeno se ha denominado “solubilización” [27] ó “adsolubilización” [28].

La mayoría de los tensoactivos se adsorben en la interfase Óxido mineral-Agua, sin embargo, la estructura exacta del adsorbato ha sido sujeto de debate. De cualquier manera, dependiendo de la concentración de tensoactivo, agregados pequeños (hemimicelas [29] o admicelas [30]) y monocapa de tensoactivos son las estructuras generalmente aceptada (ver figura 1.1). Tanto en las hemimicelas como en las admicelas se considera una agregación de las moléculas en una bicapa, en la cual las cabezas de la capa inferior se orientan hacia la superficie y las de la capa superior se orientan a la solución. Las colas hidrocarbonadas forman un núcleo hidrofóbico de manera que las interacciones cola-cola son similares a las presentadas en una micela en bulto. La presencia de los núcleos hidrofóbicos dentro de las admicelas proveen sitios capaces de solubilizar componentes de naturaleza insoluble en agua. Entonces, la adsolubilización es formalmente definida como “La concentración en exceso de una especie en la interfase en presencia de una admicela que no existiría en su ausencia” [31].

Se han realizado diversos estudios de adsolubilización que incluyen alcoholes aromáticos y alifáticos, tintes y fármacos entre otros. Monticone *et al.*, estudiaron la co-adsorción del 2-naftol con cloruro de cetilpiridinio en la interfase sílica/agua en relación con el efecto de solubilización micelar encontraron que el proceso adsorción/desorción del soluto ocurría en la interfase sílica/agua dependiendo de la concentración de tensoactivo. Este comportamiento fue opuesto a los encontrados en alcoholes y tintes previamente estudiados y concluyeron que la adsorción del soluto estaba relacionada con el grado de disponibilidad de las cabezas de tensoactivo para interactuar y a su vez esto depende de las estructuras de los agregados micelares



**Figura 1.1:** Estructuras formadas por moléculas tensoactivas

y adsorbidos [32]. Por otro lado, Dickson y O'Haver investigaron la adsorbilización de naftaleno y de  $\alpha$ -naphthol en admicelas del tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) al variar la longitud de la cola hidrocarbonada del tensoactivo, no hallando ninguna relación clara entre la longitud de la cola y la máxima adsorbilización del soluto, mas aún vieron que al aumentar la fracción molar de la admicela se presentaba una mayor adsorción del soluto, lo que implica que el componente es adsorbido primeramente en el núcleo [33]. Hanna *et al.* compararon las propiedades de solubilización de diversos compuestos aromáticos tanto en micelas en bulto como en fase confinada de tensoactivos en sílica. Estos autores encontrando que la principal diferencia entre ambos sistemas es que la fase confinada llega al equilibrio con una concentración muy baja de tensoactivos, mucho más pequeña que la concentración micelar crítica (CMC). Además la localización de estas moléculas de soluto en las micelas en bulto era probablemente diferente de la presentada en la fase confinada, además que los compuestos fenólicos estaban probablemente localizados

en la frontera hidrofóbica-hidrofílica de la micela agua, mientras que su localización en la fase micelar confinada no era bien conocida [34].

Aunado a los estudios experimentales se ha estudiado ampliamente el fenómeno de adsolubilización por medio de simulaciones computacionales los cuales han proporcionado un conocimiento más profundo de la estructura de las admicelas en diversas superficies sólidas. Shah *et al.* realizaron una comparación de la morfología y de las propiedades mecánicas de agregados de CTAB en interfases agua-sílica y agua-grafito por medio de simulaciones de Dinámica Molecular. Ellos encontraron una formación del agregado en forma de esferas en sílica, mientras que en grafito, se formaron micelas hemicilíndricas. Ambos resultados coincidieron con los resultados experimentales reportados [35]. Sammalkorpi *et al.* examinaron la estructura de los agregados de dodecilsulfato de sodio (SDS)/dodecanol en grafito, proponiendo que la interacción de las cadena hidrocarbonadas con el grafito favorece una orientación preferencial a un nivel de una molécula individual. Dicha orientación se pierde al aumentar la cobertura de la superficie para ambas moléculas y la cabeza del tensoactivo juega un rol importante en la estructura del agregado [36]. Domínguez, H., realizó un estudio de Dinámica Molecular sobre la estructura del agregado del SDS en una superficie de grafito, cuando se varía la fuerza iónica de la disolución y observó que en todas las disoluciones estudiadas se formó la estructura hemicilíndrica reportada experimentalmente [37], sin embargo, la estructura de ésta cambió de capas bien definidas en una disolución de fuerza iónica baja a una estructura menos ordenada cuando se incrementaba la concentración de sal.

# Capítulo 2

## Hipótesis

El método de adsorción en superficies modificadas con moléculas tensoactivas representa una opción viable para la remoción de contaminantes orgánicos (p.ej. fenol). Esto es debido a que la formación de las admicelas provee sitios hidrofóbicos que favorecen la adsorción de moléculas insolubles en agua.

La estructura de la admicela formada depende del tipo de molécula tensoactiva empleada así como de la superficie sólida. La formación de diversos agregados de tensoactivo (cilindros, bicapas, esferas, etc.) tendrá un efecto importante en la adsorción de las moléculas de fenol.

# Capítulo 3

## Objetivo

El propósito de este trabajo es estudiar la adsolubilización de fenol con tensoactivos tanto iónicos como no iónicos en diversas superficies sólidas, con el objetivo de encontrar el sistema más factible que permita llevar a cabo el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos de tipo fenólico por medio de Simulaciones Computacionales utilizando el método de Dinámica Molecular.

### 3.1. Objetivos Particulares

Estudiar la interacción de las moléculas de fenol con los diversos tensoactivos empleados en este trabajo tanto en disolución acuosa como en superficie sólida.

Estudiar la estructura de los agregados micelares formados en cada uno de los sistemas de estudio y su efecto en la adsorción de fenol.

# Capítulo 4

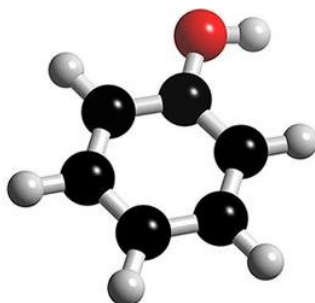
## Aspectos Generales

### 4.1. Fenol

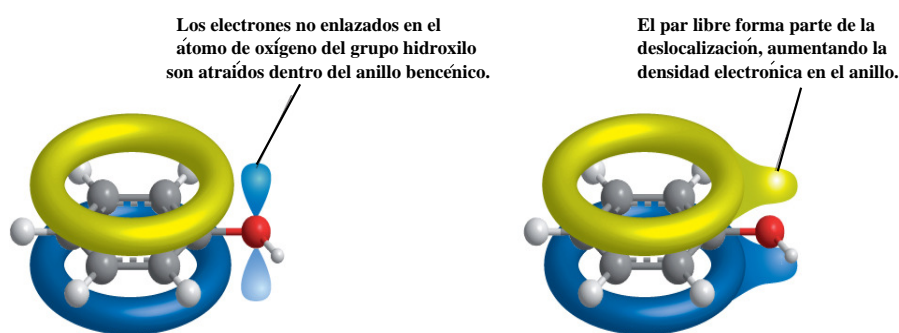
El fenol, también conocido como ácido fénico o ácido carbólico, es el derivado monohidroxílico del benceno. Se presenta en forma pura como un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Aunque esta molécula presenta un grupo hidroxilo no pertenece al grupo de los alcoholes debido a que estos presentan el grupo funcional R-OH, mientras que en el caso del fenol el grupo funcional es Ar-OH, su estructura se muestra en la figura 4.1.

Esta molécula tiene la característica de presentar una interacción entre los electrones del anillo bencénico y uno de los pares de electrones libres del oxígeno. El par libre del oxígeno se traslapa con los electrones deslocalizados del sistema (fig. 4.2 izquierda) con lo que se obtiene la estructura presentada del lado derecho en la figura 4.2, lo cual tiene un efecto en las propiedades del anillo, así como en las del grupo hidroxilo.

Esta deslocalización del par electrónico del oxígeno provee a la molécula de sus propiedades ácidas. En general los alcoholes son catalogados como ácidos débiles con



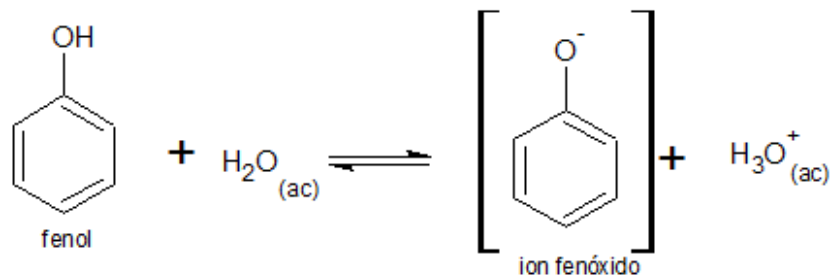
**Figura 4.1:** Molécula de Fenol. Consiste en un anillo bencénico con un grupo OH. En color negro se muestran los átomos de carbono, en blanco los hidrógenos y en rojo el átomo de oxígeno.



**Figura 4.2:** Interacción de los electrones deslocalizados del anillo bencénico con el par libre de electrones del grupo hidroxilo.

propiedades ácidas casi imperceptibles mientras que el fenol tiene una acidez suficiente para ser reconocida debido a el traslape de electrones del oxígeno con el anillo que estabiliza la formación del ión fenóxido, al deslocalizar la carga negativa resultante en el oxígeno (ver figura 4.3).

Además esta *donación* del par electrónico libre del oxígeno al anillo aromático incrementa la densidad de carga sobre el anillo, lo que le provee una mayor reactividad que la del propio benceno [38]. Es así que esta molécula presenta características particulares fisicoquímicas, así como efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente.



**Figura 4.3:** Reacción ácido-base del fenol.

#### 4.1.1. Propiedades Físicas

A temperatura ambiente, el fenol se encuentra en estado sólido como un sólido blanco amorfo. Por arriba de su punto de fusión, el fenol es un líquido transparente incoloro. Cuando se expone al aire rápidamente se vuelve rosa debido a ciertas impurezas traza como Hierro y Cobre que forman parte de su proceso de producción o contaminación durante el almacenaje. A continuación se enlistan algunas de sus propiedades físicas.

- *Masa molecular:* 94.11 g mol<sup>-1</sup>
- *Fórmula molecular:* C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O
- *Color:* incoloro o ligeramente rosa
- *Estado físico:* sólido cristalino (8% de H<sub>2</sub>O)
- *Solubilidad en agua:* 87.0 g/L
- *Solubilidad en otros solventes:* Muy soluble en alcoholes, cloroformo, éteres, acetona, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados.
- *Punto de fusión:* 40.6 °C
- *Punto de ebullición:* 181.8 °C



- *Presión de vapor a 25 °C:* 0,3513 mm Hg
- *Densidad relativa a 20 °C:* 1.001
- *Densidad relativa del vapor:* 3.2
- *Límite de explosividad:* 1.7 a 8,6 %
- *Temperatura de auto-inflamación:* 715 °C
- *Umbral de olor en agua:* 7.9 ppm
- *Umbral de olor en aire:* 0.040 ppm
- *Carácter hidrofóbico/hidrofílico:* hidrofóbico.

#### 4.1.2. Comportamiento en el Medio Ambiente

El fenol es más pesado que el agua por lo que se acumula en los fondos acuáticos. Se disuelve lentamente y forma, incluso en dilución, soluciones tóxicas.

Sus vapores son más pesados que el aire y, expuestos al calor, forman mezclas explosivas, esto debido a que el anillo fenólico se encuentra altamente activado para sustituciones electrofílicas por lo que se pueden formar productos altamente explosivos como son el caso del ácido pícrico y los cresoles .

La biodegradabilidad de los compuestos fenólicos naturales como los taninos ( $C_{14}H_{14}O_{11}$ ) y flavonoides ( $C_{15}H_{10}O_2$ ) es en general muy buena, de modo que casi no hay degradación en plantas o animales. La degradación bacteriana del fenol continúa hasta la descomposición total en dióxido de carbono. En el suelo puede producirse su condensación a ácido húmico (fórmula promedio:  $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_1$ ).

Por otro lado los fenoles sintéticos como el bisfenol A ( $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ ), el hidroxitolueno butilado ( $C_{15}H_{24}O$ ) y el 4-nonilfenol ( $C_{15}H_{24}O$ ) se degradan con menos

facilidad puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. La toxicidad de los derivados de fenol se incrementa con el número de átomos de cloro o de nitrógeno que hayan sido incorporados a los fenoles, por ejemplo el pentaclorofenol ( $C_6Cl_5OH$ ) presenta una toxicidad 700 veces mayor que la del fenol [39, 40].

Se ha reportado que el fenol tiene baja adsorptividad en los suelos arcillosos y nula en montmorilonita y caolinita. Se le atribuye una gran movilidad en los suelos y puede ser transportado a aguas subterráneas cerca de sitios de gasificación de carbono [41, 42].

La descomposición en los cuerpos de agua superficiales como los ríos, lagos y mares se cumple aproximadamente en 7 días al 90 % y en el suelo alcanza la misma proporción en aproximadamente 1 día (dependiendo de la microflora y concentración).

Los metabolitos de los fenoles pueden ser extraordinariamente tóxicos, por ejemplo, la combustión incompleta del 2,4,5-triclorofenol puede desembocar en la formación de TCDD (dioxina).

En general se produce poca acumulación de fenol en los alimentos. Sin embargo, la presencia de fenol en aguas subterráneas también contamina el agua potable, lo que evita su consumo debido a su sabor desagradable aun en concentraciones muy bajas. Además los fumadores se encuentran expuestos al fenol, pues el humo de cigarrillo contiene fenoles.

### **4.1.3. Toxicidad**

Los vapores y líquidos del fenol son tóxicos y pueden ingresar fácilmente al cuerpo por vía cutánea. Los vapores inhalados lesionan las vías respiratorias y el pulmón. El contacto líquido con la piel y los ojos produce severas quemaduras (el fenol es un poderoso tóxico protoplásmico). Beber agua contaminada con fenol resulta en diarrea, entumecimiento en la boca, quemaduras bucales y orina oscura. La exposición pro-

longada paraliza el sistema nervioso central y produce lesiones renales y pulmonares. La parálisis puede desembocar en la muerte. Los síntomas que acompañan la afección son cefalagias, zumbido de oídos, maréos, trastornos gastrointestinales, obnubilación, colapso, intoxicación, pérdida del conocimiento, respiración irregular, paro respiratorio, paro cardíaco y, en algunos casos, convulsiones. Se cree ejerce efectos teratógenos y cangerígenos, su toxicidad es similar en animales y humanos [39].

Aunque la dosis letal mínima de fenol oral y de sus derivados en humanos está establecida en la bibliografía en 140 mg/kg [43] se ha reportado que una ingestión de 1.5 gramos de fenol puro provocó la muerte [44].

Respecto de su incidencia con el medio ambiente, es una sustancia nociva para los organismos acuáticos, provocando efectos adversos de distinta magnitud en función de la concentración a la que se encuentren expuestos. Se encuentra clasificado como Compuesto Orgánico Volátil (VOC) y puede contribuir potencialmente a la formación de ozono troposférico, dañino para los cultivos, la fauna y el hombre.

#### **4.1.4. Usos**

En el año 2003 se produjeron 7.3 millones de toneladas a nivel mundial, mientras que en el año 2011 este valor aumentó a alrededor de 10 millones de toneladas [45], debido a la gran variedad de usos que esta molécula presenta por su gran reactividad. Se emplea principalmente en la producción de resinas fenólicas y en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. También se usa en productos químicos para matar bacterias y hongos en cieno, como desinfectante y antiséptico y en preparaciones tales como enjuague bucal y pastillas para el dolor de garganta. Por sus propiedades desinfectantes también es empleado en productos de limpieza de baños, pisos y drenajes [46], además de que tanto la quema de madera, de cigarrillos y de plástico libera fenoles al ambiente.

De la misma manera el fenol se emplea en la producción de anilina, alquil fenoles y xilenos, compuestos a su vez con una gran variedad de usos como producción de caucho, resinas, colorantes y detergentes. Además es utilizado como adhesivo para la industria maderera y está relacionado ampliamente con los sectores de la construcción y la automoción, aplicándose fundamentalmente en forma de resinas y policarbonatos. Esta es la razón por la que se presenta en cantidades importantes en las aguas residuales de industrias como las mencionadas anteriormente, además de la industria de hierro, acero, aluminio, piel, caucho y combustibles sintéticos [46].

Además del fenol producido sintéticamente, también se presenta en la naturaleza en la madera y en las agujas de pino, en la orina de los herbívoros y en el alquitrán de hulla. Antiguamente se solía obtener a partir de la destilación del alquitrán de hulla, pero la cantidad obtenida era muy baja [39]. De hecho numerosas esencias aromáticas, como por ejemplo: vainilla, timol, carvacrol se obtienen con base en el fenol.

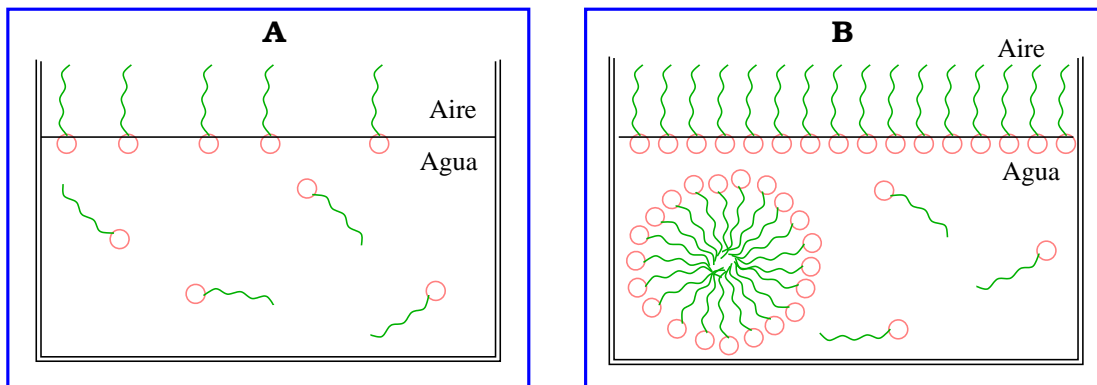
Es así que debido a su enorme producción, su gran reactividad, su alta toxicidad y su alta movilidad, el problema de contaminación por fenol en agua se presenta como un problema de gran importancia ambiental. Así entonces a lo largo de este trabajo se estudia un método de descontaminación alternativo, mediante adsorción en superficies modificadas con moléculas tensoactivas.

## 4.2. Moléculas tensoactivas

Los tensoactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, de ahí su nombre en inglés surfactants que proviene de “Surface Active Agent” o agentes con actividad superficial. Presentan un carácter anfífilo, es decir que en su estructura estas moléculas muestran una parte polar compuesta por grupos funcionales como alcoholes, tioles, éteres y una parte no

polar la cual generalmente es una cadena hidrocarbonada [47]. Esta forma estructural hace que una parte de la molécula presente afinidad con el agua (hidrofilicidad), mientras que la otra parte repele el agua (hidrofobicidad).

Al contacto con el agua, cada molécula se orienta de manera que su parte hidrofóbica (no polar) se orienta en la interfase agua-aire de manera que sobresalen del nivel de agua, mientras que la parte hidrofílica se queda sumergida, con lo que la tensión superficial disminuye (fig. 4.4 A). Una vez que se satura la superficie las moléculas de tensoactivo restantes en la disolución se organizan en estructuras conocidas como micelas en las cuales se protege la sección hidrofóbica de las moléculas dentro de un medio polar, exponiendo la parte hidrofílica en la superficie (fig. 4.4 B) [48].



**Figura 4.4:** Estructura de las moléculas tensoactivas en disolución acuosa. A) Las moléculas de tensoactivo migran a la superficie. B) Una vez saturada la superficie las moléculas de tensoactivo en el seno de la disolución tienden a agregarse formando agregados micelares. En rosa la parte hidrofílica de los tensoactivos y en verde la parte hidrofóbica.

Los tensoactivos se pueden clasificar dependiendo de las propiedades de su parte polar, de tal modo que se dividen en iónicos y no iónicos. Esta clasificación se basa en el poder de disociación del tensoactivo, así como sus propiedades fisicoquímicas.

La atracción electrostática con los dipolos del agua, hace que los tensoactivos iónicos tengan una alta afinidad con el agua. Se dividen en aniónicos y catiónicos [49]:

**Tensoactivos aniónicos:** Son los más producidos por la industria pues tienen una mejor relación efectividad/precio. La parte hidrofílica presenta una carga negativa y suele tratarse de un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato; mientras que la parte hidrofóbica suele estar constituida por una cadena alquílica lineal o ramificada (10 a 12 carbonos) [50]. Se disocian en agua en una estructura aniónica y un catión, generalmente un metal alcalino. Entre más corta es la cadena hidrocarbonada mayor es la solubilidad en agua. Un ejemplo típico de este tipo de moléculas es el dodecil sulfato de sodio [51].

**Tensoactivos catiónicos:** Al contrario de los tensoactivos aniónicos, estos poseen una carga positiva en la parte hidrofílica. Suelen tener una alta adherencia en diferentes sustratos. Pueden estar formados por aminas. Son comunmente empleados como componentes de los detergentes y agentes limpiadores, representando el 5% del consumo mundial de los tensoactivos. Al disociarse en agua, se obtiene una estructura catiónica y un anión (generalmente halogenuros).

**Tensoactivos no iónicos:** No contienen grupos funcionales disociables. Los grupos polares suelen ser un grupo alcohol o éter [52]. Tienen la ventaja de que son estables con la mayoría de productos químicos en las concentraciones usuales de empleo.

### 4.3. Adsorción sobre superficies sólidas

Cuando una molécula se acerca a una superficie sólida puede repelerse o fijarse en ella, es decir, sufrir adsorción. En este último caso, la molécula adsorbida puede moverse a lo largo de la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en la superficie. Podemos definir dos comportamientos límite de adsorción, la fisorción y

quimisorción [53]:

**Fisorción** Las moléculas del líquido se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de van der Waals (interacciones dipolares, dispersión o inducción). Se caracteriza por ser una interacción débil por lo que las moléculas adsorbidas mantienen su identidad, es decir que no hay rompimiento de enlaces pero si puede haber una distorsión de la geometría a lo largo de la molécula.

Este proceso se produce en multicapas y sobre una capa fisorbida puede adsorberse otra.

**Quimisorción** En este caso las moléculas forman un enlace químico fuerte con los átomos de la superficie. Se trata de una interacción más fuerte que la fisorción.

Dado que implica la formación de un enlace, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque puede producirse adsorción física de nuevas capas sobre la primera.

En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la estructura electrónica original.

**Clasificación de superficies Sólidas** La clasificación de los diferentes tipos de sólidos permite sistematizar, en la mayoría de los casos, el fenómeno de adsorción de líquidos en superficies sólidas y así las reglas que gobiernan las distintas interacciones presentes pueden ser establecidas sin tener que estudiar una gran variedad de sólidos.

Existen diversos criterios de clasificación de superficies que dependen de distintas propiedades superficiales, la mayoría de estas clasificaciones se relacionan con las fuerzas intermoleculares que las gobiernan. Tales categorías son:

- Hidrofóbica-Hidrofílica
- Electricamente neutra o cargada eléctricamente
- Capacidad o incapacidad para formar puentes de hidrógeno
- Orgánica o inorgánica.

Estas características de la superficie sólida dictan cómo se lleva a cabo la adsorción molecular. En la superficie sólida los sitios altamente energéticos de adsorción pueden tener su interacción con el sustrato mediante diversos mecanismos, como son:

- Interacciones electrostáticas. Cuando se tiene una superficie con carga eléctrica y las moléculas que se adsorben también presentan carga, o se trata de iones, se lleva a cabo un intercambio iónico con la superficie, resultando en un fuerte enlace electrostático en los átomos de la superficie y de las moléculas adsorbidas que presentan cargas opuestas [54].
- Por enlaces de hidrógeno sobre la superficie sólida. Si la superficie presenta grupos con alta electronegatividad, estos grupos serán capaces de enlazar a los átomos de hidrógeno de las moléculas adsorbidas.
- Interacciones de van der Waals o factores geométricos. Se presenta en las interacciones no específicas como los enlaces hidrofóbicos formados entre cadenas alifáticas y superficies hidrofóbicas. Los sitios más energéticos en la superficie serán aquellos donde la cadena se coloca en una orilla o grieta de la superficie. Estos sitios presentan una mayor energía de interacción con las moléculas adsorbidas [55].

La adsorción sobre superficies sólidas es de gran importancia ambiental, debido a que permite remover de manera efectiva contaminantes de fases tanto acuosas como



gaseosas. Presenta un alto grado de remoción de contaminantes, y es comúnmente empleado como una etapa en los métodos de descontaminación en numerosos procesos industriales [56].

En muchas de las aplicaciones industriales de la adsorción se puede incluso reutilizar los contaminantes adsorbidos, debido a que, bajo ciertas condiciones, la adsorción es un proceso reversible, convirtiendo un método relativamente costoso en un método que genera ganancias.

El método de adsorción para control de contaminantes generalmente se emplea para el control de contaminantes orgánicos. Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), pesticidas, bifenilos policlorados (PCB's), fenoles y compuestos orgánicos sintéticos son típicamente controlados por adsorción. El adsorbente más típicamente utilizado con estos fines es el carbón activado debido a que tiene un alta área superficial y gran capacidad de adsorción pero es muy costoso y es necesario regenerarlo por desorción térmica o combustión para poder continuar con su utilización, proceso en el que se pierde una fracción de la superficie. Esta pérdida de adsorbente tiene un impacto económico importante en cualquier proceso de remediación a gran escala [57]. La necesidad de encontrar técnicas alternativas de bajo costo ha impulsado una búsqueda de nuevos adsorbentes [58].

Se han realizado diversos estudios para diseñar adsorbentes inorgánicos reciclables para una remoción eficaz de contaminantes orgánicos, sin embargo, debido a la naturaleza hidrofílica de muchos de estos adsorbentes se presenta una pobre adsorción de contaminantes presentes en disolución acuosa y la modificación de la superficie representa una posible solución [59, 60]. Una de estas modificaciones que ha sido propuesta es el recubrimiento de la superficie con moléculas tensoactivas, las cuales al modificar la hidrofiliidad de la superficie permiten una mayor adsorción de moléculas orgánicas típicamente hidrofóbicas [61, 62, 63].

En este trabajo proponemos la fisisorción de moléculas tensoactivas como medio de modificación de diversas superficies sólidas para la adsorción de fenol en disolución.

## 4.4. Simulación por computadora

Con el desarrollo de las computadoras ha surgido una nueva herramienta en la ciencia para estudiar los fenómenos de la naturaleza, la cual ha influido en el desarrollo de las áreas tradicionales del conocimiento: las simulaciones por computadora.

Las simulaciones por computadora proveen una ruta directa para entender diferentes sistemas físicos o químicos desde los detalles microscópicos (las masas de los átomos, las interacciones entre ellos y la geometría molecular) hasta las propiedades macroscópicas de interés experimental (la ecuación de estado, los coeficientes de transporte, los parámetros de orden estructural, entre otros). Este tipo de información es útil tanto desde el punto de vista académico como tecnológico.

Una característica importante de las simulaciones por computadora es que hacen posible estudiar sistemas en condiciones extremas de temperatura y presión que de otra forma no sería posible estudiar. Permiten analizar algunos detalles muy sutiles de la estructura y movimiento molecular, por ejemplo en catálisis heterogéneas, conducción de iones rápidos o acción de enzimas, los cuales son muy difíciles de monitorear experimentalmente. Otra característica importante de estos estudios es que mientras que la velocidad de los eventos moleculares es por sí misma una dificultad experimental, no presenta “resistencia” para las simulaciones [64].

Las simulaciones computacionales juegan un doble rol en la ciencia, por un lado funcionan como un puente entre los modelos y las predicciones teóricas y por el otro relacionan los modelos y los resultados experimentales. Cuando se ha encontrado el modelo adecuado, ofrecen un mayor entendimiento del fenómeno experimental, y

ayudan en la interpretación de nuevos resultados.

Existen dos métodos principales en la simulación computacional clásica: Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD). La técnica de Monte Carlo (llamada así debido al papel que tienen en este método los números aleatorios) consiste en colocar un número de partículas (iones o moléculas) en una celda de simulación. Así entonces, el método consta en tomar una de las partículas al azar y moverla aleatoriamente de posición. Por medio de las leyes de la mecánica estadística se determina si este movimiento es o no aceptado dependiendo del cambio en la energía del sistema producido. Esto se repite para todas las partículas un determinado número de pasos, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico [65].

Sin embargo, se requiere una técnica diferente para obtener propiedades dinámicas de sistemas de muchas partículas, llamada Dinámica Molecular. Este método se basa en resolver las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Newton) de las moléculas. Se calcula la fuerza en cada molécula debido a la interacción con las demás moléculas dentro de la celda de simulación, determinando así la forma en que la molécula se mueve. El cálculo se realiza para todas las moléculas por lo que las trayectorias de todas ellas pueden seguirse en el espacio y el tiempo. La primera simulación fue lograda a finales de los años 50 para un sistema de esferas rígidas [64]. En este caso, las partículas se movían a una velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas y fue posible solucionar el problema dinámico sin hacer aproximaciones, dentro de los límites impuestos por la exactitud de la máquina.

En el equilibrio termodinámico una simulación de Dinámica Molecular siempre debe dar el mismo resultado final que una de Monte Carlo.

La versatilidad de las simulaciones por computadora ha hecho que éstas sean utilizadas para estudiar diversos sistemas, desde la forma en que el NaCl se ioniza en agua hasta las interacciones de polímeros y proteínas [66] y su utilidad se ve aplicada en diferentes

áreas del conocimiento como:

- Física. Estudios de mecánica estadística, materia condensada, física de partículas, teoría de campos, física del plasma y gravitación [67]. La Dinámica Molecular se ha utilizado también para estudiar propiedades de líquidos [68].
- Química. Estudio de sistemas tales como sales iónicas, compuestos orgánicos, mezclas moleculares, y transporte a través de membranas [69].
- Biología. Se estudian macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos (ADN, ARN) [70].

# Capítulo 5

## Aspectos generales de la Simulación

### 5.1. Dinámica molecular

En la realización de este trabajo se utilizó el método de simulación computacional conocido como Dinámica Molecular. Este método fue desarrollado por Alder y Wainwright [71] en el año de 1959, aplicando la suposición que el movimiento de las partículas de un sistema puede ser descrito mediante la mecánica clásica a través de las ecuaciones de movimiento de Newton, convirtiéndose desde sus inicios en una técnica ampliamente utilizada para el cálculo de propiedades en el equilibrio de diversos sistemas, así como de las propiedades de transporte de un sistema de varios cuerpos con comportamiento clásico [72].

En un sistema de  $N$  partículas que interactúan entre sí a través de un potencial, las trayectorias de cada partícula pueden ser determinadas por la ecuación clásica de movimiento, la cual puede ser descrita en términos de la segunda ley de Newton,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}_i(r) \quad , \quad (5.1)$$

donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ , y  $\mathbf{f}_i(r)$  es la fuerza total ejercida sobre ella. El estado dinámico de un sistema aislado con  $N$  partículas en el instante  $t$  está determinado por  $6N$  coordenadas:  $3N$  corresponden a las posiciones de cada partículas y  $3N$  a sus momentos; de manera que para calcular la trayectoria de las partícula del sistema es necesario resolver un sistema de  $N$  ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas o su equivalente de  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden. Por la complejidad que representa dicho sistema de ecuaciones no es posible obtener su solución de manera analítica, sin embargo se han desarrollado una serie de métodos numéricos que permiten resolver este problema. Entre los métodos mas comunes utilizados en la Dinámica Molecular están aquellos basados en las diferenciales finitas como el algoritmo de Verlet y su modificación conocida como algoritmo “salto de rana” (*leap-frog*) [72].

### 5.1.1. Algoritmo de Verlet

Este método es uno de los más ampliamente utilizados y fue propuesto en el año de 1967 por Verlet de quien recibe el nombre [73]. Este algoritmo resuelve directamente las ecuaciones de segundo orden de movimiento por medio de un procedimiento numérico que requiere las posiciones  $r(t)$  y las aceleraciones  $a(t)$  en un paso de tiempo  $t$ , así como la posición  $r_i(t - \delta t)$  en el paso anterior. El método comienza con el desarrollo de las series de Taylor para las posiciones de cada partícula tanto en el paso posterior como en el paso previo al instante  $t$ ,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}_i(t)\delta t^2}{2} + \mathcal{O}(\delta t^n) \quad , \quad (5.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}_i(t)\delta t^2}{2} + \mathcal{O}(\delta t^n) \quad , \quad (5.3)$$

donde  $\delta t$ , conocido como 'time-step', es el tiempo de integración y es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y  $a_i(t)$  es la aceleración de la partícula que es calculada utilizando la masa ( $m_i$ ) de la partícula y la fuerza (el gradiente del potencial). Sumando las dos ecuaciones anteriores y reorganizando términos se obtiene una expresión para la posición al tiempo  $t+\delta t$  expandida hasta el término cuadrático,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad . \quad (5.4)$$

En esta ecuación no aparecen las velocidades de las partículas, sin embargo, se pueden obtener al restar las ecuaciones 5.2 y 5.3,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad . \quad (5.5)$$

Con lo que se puede calcular la energía cinética del sistema y por consecuencia la energía total del sistema.

Una vez que se obtuvieron las posiciones por medio de la ecuación 5.4, el algoritmo continúa calculando nuevamente la aceleración de las partículas para obtener la siguiente posición. El algoritmo se emplea para cada una de las partículas componentes del sistema, de tal forma que un paso de tiempo, *time-step*, de la Dinámica Molecular consiste en mover todas las partículas de un tiempo  $t$  a un  $t + \delta t$ . El proceso se repite tantos pasos como sean necesarios hasta que el sistema alcance el equilibrio.

Con este método el cálculo de las posiciones está sujeto a errores de orden  $\delta t^4$ , mientras que el de las velocidades tiene un error de  $\delta t^2$ . Una ventaja de esto es una buena

conservación de la energía incluso para grandes tiempos de simulación, así como la reversibilidad en el tiempo. Sin embargo, el manejo de las velocidades no es muy preciso, lo que puede introducir errores a lo largo de la simulación.

Existen otros métodos de solución para resolver las ecuaciones de movimiento, como el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet como el del salto de rana (leapfrog) [72].

### 5.1.2. Algoritmo de salto de rana

El algoritmo de Leap-Frog o salto de rana, introducido por Hockney en 1970 [74], constituye una mejora del algoritmo de Verlet. Comienza reescribiendo la ecuación 5.2 propuesta por Verlet,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \left( \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t}{2} \right) \quad , \quad (5.6)$$

Donde podemos ver que el término que multiplica a  $\delta t$  es  $\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})$ . Despreciando términos de orden cuadrático llegamos a las dos ecuaciones que describen el algoritmo de Verlet,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \quad , \quad (5.7)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t)\delta t \quad , \quad (5.8)$$

Las cantidades de entrada son la posición  $\mathbf{r}(t)$  y las aceleraciones  $\mathbf{a}(t)$  junto con las velocidades correspondientes a un medio-paso ( $\delta/2$ ) (*mid-step*)  $\mathbf{v}(t-\delta(t)/2)$ . La ecuación de la velocidad 5.8 es implementada primero y de este modo se obtiene



el valor para el siguiente medio-paso  $\mathbf{v}(t+\delta t/2)$ . Durante este paso las velocidades pueden ser calculadas.

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left( \mathbf{v}_i \left( t + \frac{\delta(t)}{2} \right) + \mathbf{v}_i \left( t - \frac{\delta(t)}{2} \right) \right) \quad (5.9)$$

Esto es necesario para que la energía pueda ser calculada al tiempo  $t$ , además de cualquier otra cantidad que requiera posiciones y velocidades en el mismo instante.

La ecuación 5.6 proporciona las posiciones una vez más adelante de las velocidades. Después las nuevas aceleraciones pueden ser evaluadas para el siguiente paso. Este proceso se repite hasta alcanzar el equilibrio del sistema.

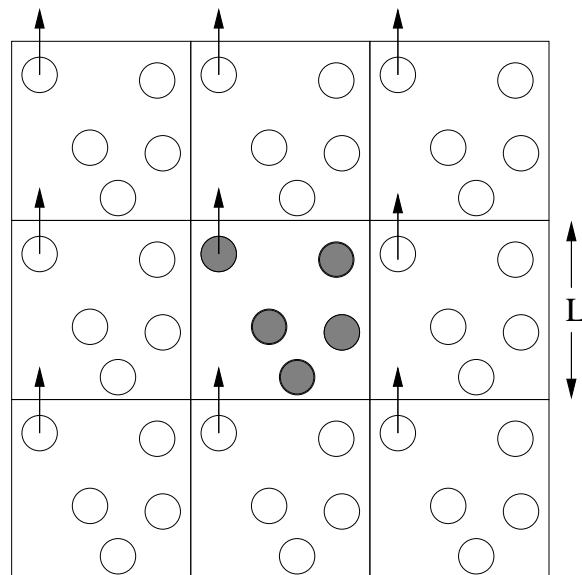
Al conocer las condiciones iniciales del sistema, con la Dinámica Molecular se consigue monitorear la evolución en el tiempo mediante el algoritmo de integración con lo que se puede obtener una detallada descripción, tanto de propiedades termodinámicas como dinámicas del sistema en estudio.

## 5.2. Aspectos generales de las simulaciones

### 5.2.1. Condiciones periódicas de frontera

Aunque las capacidades computacionales se han incrementado de manera importante en el transcurso de los últimos años aún no se puede llevar a cabo el estudio de sistemas reales a niveles microscópicos, es decir, de un número de partículas del orden de  $10^{23}$  por cada mol. Aunque las simulaciones son de gran utilidad para apoyar las investigaciones experimentales y teóricas también presentan limitantes, por ejemplo el tamaño del sistema.

Generalmente se realizan simulaciones de sistemas que van de cientos de partículas a decenas de miles. Estos tamaños de sistemas son adecuados para estudiar propiedades de sistemas pequeños (gotas o microcristales), sin embargo, cuando se quiere estudiar propiedades de sistemas grandes, como las presentadas en el bulto de un líquido, estos tamaños de sistema no son adecuados debido a que un gran número de partículas interactuará con los bordes del sistema presentando fuerzas muy diferentes de las fuerzas que se encuentran en el bulto de la disolución, a tal grado que en una caja cúbica que contiene 1000 moléculas al menos 488 están interactuando con las superficies [72].



**Figura 5.1:** Condiciones periódicas utilizadas en las simulaciones por computadora. Cuando las partículas abandonan la caja de simulación, en ese mismo instante su réplica entra en la caja por el lado opuesto.

Siendo una limitante el tamaño del sistema de simulación, es necesario implementar una técnica que permita eliminar el problema introducido por los efectos superficiales. Dicha técnica es conocida como “Condiciones Periódicas de Frontera”. El método consiste en replicar la celda de simulación en todas las direcciones para formar una

red infinita (figura 5.1).

A lo largo de la simulación las partículas de la celda de simulación original se mueven, y de la misma manera lo hacen las partículas de las celdas réplica. Si una partícula sale de la celda de simulación original, su réplica entra a la celda original por el lado opuesto del que salió, siendo constante en todo momento el número de partículas contenidas en la celda original.

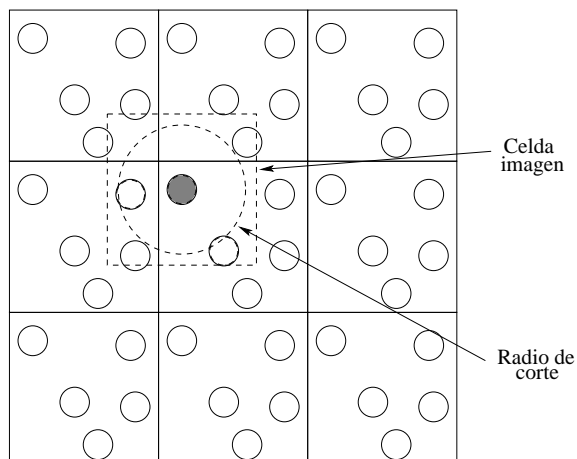
### 5.2.2. Convención de mínima imagen

La evaluación de las fuerzas que interactúan entre las partículas es la parte más costosa en términos de tiempo computacional en una simulación. Para un sistema de  $N$  partículas, evaluar en forma directa las interacciones de dos cuerpos requiere  $N^2$  operaciones, mientras que las interacciones de tres cuerpos requieren  $N^3$  operaciones, por lo que es necesario una técnica que permita ahorrar tiempo en esta tarea.

Por otro lado, durante la Dinámica Molecular de un un sistema de  $N$  partículas que interactúan a través de un potencial de pares donde se utilizan las condiciones periódicas de frontera, se requiere realizar el cálculo de las fuerzas que actúan sobre todas las partículas, lo cual implica calcular la fuerza en cada una de las partículas debida a las demás partículas de la celda. Debido a las condiciones periódicas, también es necesario calcular la fuerza por sus interacciones con las partículas de todas las celdas imagen, lo cual implica un número infinito de interacciones que resulta imposible de calcular. Así entonces, una forma de reducir el número de interacciones es la convención de mínima imagen.

En la convención de mínima imagen se construye una caja imaginaria de igual dimensión y forma que la celda original alrededor de la partícula  $i$ , de manera que sólo se consideran las interacciones de la partícula  $i$  con las partículas presentes en esta

celda imagen (figura 5.2). Se realiza el mismo procedimiento para cada una de las partículas contenidas en la celda de simulación original.



**Figura 5.2:** Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional. La caja central contiene cinco partículas. La caja construida con la partícula sombreada como centro también contiene cinco moléculas.

### 5.2.3. Radio de corte

Habiendo aplicado las condiciones periódicas de frontera y la convención de mínima imagen en un sistema de  $N$  partículas, el cálculo de la energía potencial tiene  $1/2 N(N - 1)$  términos, lo cual aún en sistemas pequeños puede consumir mucho tiempo computacional. La contribución principal a la energía y a las fuerzas sobre una partícula proviene de sus interacciones con los vecinos mas cercanos, por lo cual es posible ocupar potenciales de corto alcance e introducir un radio de corte (*cutoff*),  $r_c$ . Este radio establece un límite para las interacciones entre una partícula con las demás de manera que se considera la interacción de una partículas con las partículas que se encuentren dentro de la esfera de radio igual al  $r_c$  centrado en la partícula y su interacción con las partículas fuera de este radio se considera nula (figura 5.2).

Con esta aproximación ya no es necesario calcular el potencial en la totalidad del sistema sino solamente dentro del radio de corte, así por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones se puede escribir de la siguiente forma,

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} . \quad (5.10)$$

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquéllas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple (Lennard-Jones), se ve modificado dependiendo del tamaño del corte que se usa para el potencial por lo que se implementan las correcciones pertinentes a dichas propiedades [72].

El radio de corte  $r_c$  adecuado se elige conociendo la naturaleza de las interacciones. Al utilizar un radio de corte el tiempo de cálculo disminuye debido a que el número de interacciones a evaluar es menor. Sin embargo, este radio de corte no puede tomar cualquier valor, debe ser elegido considerando que las interacciones que no se cuantificarán no alteren de forma significativa el valor del potencial de interacción, sabiendo que entre mayor es el radio de corte menor serán las desviaciones introducidas por este truncamiento del potencial.

#### 5.2.4. Interacciones electrostáticas

El uso de las condiciones periódicas de frontera implica que las partículas dentro de la celda original se encuentren rodeadas de un gran número de partículas, las de su misma celda y las de el número infinito de celdas réplica. La mayoría de las interacciones entre partículas varían según la distancia tendiendo a cero a mayor

distancia de forma  $1/r^n$ , y por tanto la distancia en la que el potencial se hace *cero* depende del valor del exponente  $n$ .

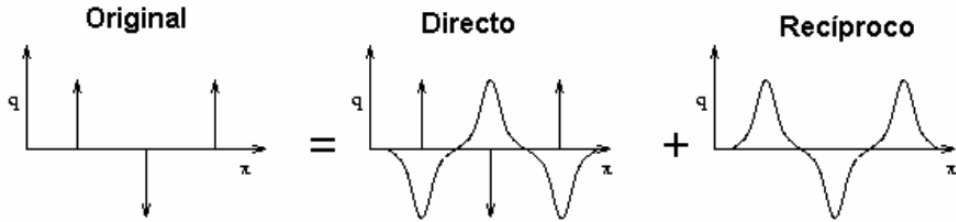
Es importante realizar una distinción entre las interacciones de corto y largo alcance, en este sentido se considera una interacción de *largo alcance* cuando el potencial  $U(r)$  decae con la distancia como  $r^{-d}$  ó más lentamente que  $r^{-d}$ , siendo  $d$  la dimensionalidad del sistema (generalmente  $d = 3$ ) y  $r$  la distancia entre las partículas. Por el contrario si el potencial de la interacción  $u(r)$  decae más rápidamente que  $r^{-d}$  la interacción se considera de *corto alcance*. Cuando se trabaja con interacciones de *corto alcance* el potencial tiende rápidamente a *cero* y es posible truncarlo por medio del radio de corte llevando a cabo una corrección al modelo para disminuir el error. Sin embargo, las interacciones electrostáticas no se pueden manejar de esta manera pues son de largo alcance, para calcular esta interacción se utiliza el potencial de Coulomb, del cual se hablará más adelante, este potencial varía con la distancia de forma  $1/r$ , es decir que sigue teniendo un efecto importante a distancias grandes entre átomos.

Es por esto que para el cálculo de las interacciones electrostáticas se introduce una técnica especial conocida como *Sumas de Ewald*. Inicia calculando la interacción de cada partícula  $i$  de la celda original con las demás partículas de esta celda, seguido por el cálculo de la interacción de la partícula  $i$  con las partículas de las celdas más cercanas. En el caso de una celda cúbica esto implica calcular la interacción con las 6 celdas inmediatas. Una vez calculadas las interacciones en este segundo nivel de proximidad se continúa con las siguientes réplicas y después las réplicas siguientes y así sucesivamente en forma de capas. Dado las condiciones periódicas de frontera esto también resultaría en un proceso infinito. El método de Ewald resuelve esta cuestión.

El modelo matemático de las sumas de Ewald divide la interacción coulombica (representada por  $1/r$ ) en una función que representa el término de corto alcance ( $f(r)/r$ ) y otra para la interacción de largo alcance ( $1 - f(r)/r$ ), de manera que se obtienen dos series de convergencia rápida,

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (5.11)$$

La primera suma, realizada en el espacio real, equivale físicamente a neutralizar cada ion por la sobreposición de una densidad de carga opuesta de forma esférica centrada en el ion. Este término converge rápidamente y es responsable de las interacciones de corto alcance.



**Figura 5.3:** Distribuciones de carga en el espacio real y recíproco respecto al sistema original utilizado en el método de las sumas de Ewald.

El segundo término compensa la distribución neutralizante del primer término, mediante una distribución de cargas opuestas a las del espacio real. Esta suma se realiza en el espacio recíproco y también converge rápidamente. El potencial obtenido debido a estas densidades gaussianas de carga se obtiene de la ecuación de Poisson y es resuelto con una serie de Fourier sobre el espacio recíproco [75]. En la figura 5.3 se esquematizan las dos densidades de carga utilizadas en el método de Ewald.

Finalmente se requiere una corrección adicional que elimine las interacciones de partículas con su imagen en las celdas réplica conocida como “*corrección de autoenergía*”. En este método el potencial electrostático se calcula con la ecuación,

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} z_i z_j \frac{erfc(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + (1/\pi L^3) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} z_i z_j (4\pi^2/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right)$$

$$- (\kappa/\pi^{1/2}) \sum_{i=1}^N z_i^2 + (2\pi/3L^3) \left| \sum_{i=1}^N z_{i\mathbf{r}_i} \right| \quad (5.12)$$

La primera parte de esta ecuación actúa sobre el espacio real, mientras que la segunda lo hace en el espacio recíproco. La última parte se da por la corrección de auto-energía. Aquí  $\text{erfc}(x)$  es la función complementaria de error

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (5.13)$$

que tiende a cero cuando la variable  $x$  aumenta y  $k$  son los vectores recíprocos dados por  $\mathbf{k}=2\pi\mathbf{n}/L^2$ , donde  $L$  es la dimensión de la celda.

De esta manera, si el vector de onda  $\kappa$  es suficientemente grande en la ecuación 5.12 sólo el término  $n=0$  contribuye a la suma en el espacio real y así el primer término se reduce a la convención de mínima imagen.

Con este método introducido por Ewald en 1921, la serie no convergente dada por las interacciones electrostáticas es remplazada por dos series rápidamente convergentes [76].

### 5.3. Potenciales de interacción

Para un sistema de  $N$  partículas, la ecuación que gobierna el movimiento de las partículas es,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}_i(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad , \quad (5.14)$$

donde  $m_i$  es la masa y  $r_i$  la posición de cada  $i$ -ésima partícula,  $F_i$  es la fuerza que



actúa sobre la partícula sometida al potencial  $V$  en el instante  $t$ ,

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad , \quad (5.15)$$

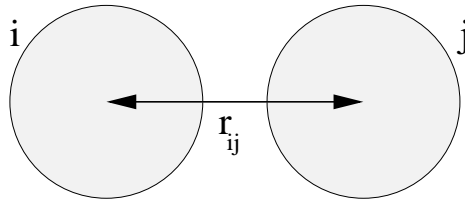
En el caso de las moléculas, los potenciales asociados consideran la geometría y la forma de éstas por medio de la descripción de los átomos, los enlaces, ángulos, etc. Ese es el caso de este trabajo, donde los sistemas se describen mediante una serie de potenciales *intermoleculares* e *intramoleculares*. Los potenciales intramoleculares proveen a la molécula flexibilidad, esto es importante en este trabajo debido a que las moléculas tensoactivas empleadas, son moléculas grandes con una cabeza polar y una cola hidrocarbonada, la cual tiene torsión y puede flexionarse. Por otro lado los potenciales intermoleculares definen la forma en que los átomos de una molécula interactúan con átomos de moléculas diferentes.

La energía potencial de cualquier sistema molecular puede ser expresado como una serie de términos de interacción de muchos cuerpos según,

$$U_{total} = U_r + U_\theta + U_\phi + U_{ij} \quad (5.16)$$

Donde  $U_r$  es el potencial de enlace entre los átomos,  $U_\theta$  es el potencial de ángulo de valencia entre tres átomos enlazados dentro de la molécula,  $U_\phi$  es el potencial de ángulo de torsión en la molécula (ángulo dihedro), todas estas interacciones son intramoleculares.  $U_{ij}$  es el potencial de interacción por pares de átomos, incluye a las interacciones del tipo Lennard-Jones y las coulómbicas. Este último potencial actúa tanto a nivel intramolecular como a nivel intermolecular.

A continuación se describe con detalle la forma de calcular cada una de estas contribuciones.



**Figura 5.4:** Representación del vector de enlace interatómico.

### 5.3.1. Potenciales intramoleculares

#### Potencial de enlace

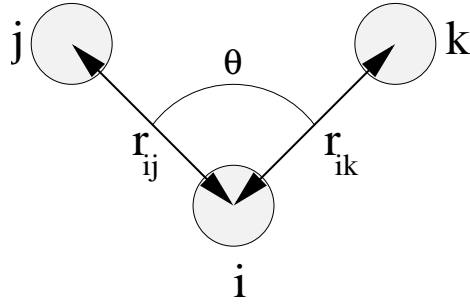
En este trabajo se utiliza el modelo de oscilador armónico proveniente de la Ley de Hooke de un resorte, para describir la vibración de los enlaces entre dos partículas [77],

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{k_r}{2}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{eq})^2 \quad (5.17)$$

donde  $\mathbf{r}_{ij}$  (ver figura 5.4) es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio  $\mathbf{r}_{eq}$  y  $k_r$  es una constante que está directamente relacionada con la fuerza de enlace. Si el enlace entre los dos átomos es fuerte, entonces la constante tendrá un valor grande.

En el presente trabajo, este potencial es utilizado en todos los casos excepto para el fenol, para esta molécula se utiliza una constricción de enlace, es decir, se fija una distancia de enlace a la que no se le permite variar, esto se implementa para mantener la estructura del anillo.

#### Potencial de ángulo de valencia



**Figura 5.5:** Representación del ángulo de valencia entre tres átomos enlazados.

Para describir el ángulo formado entre tres átomos enlazados se utiliza el potencial de ángulo de valencia. Un cambio en el ángulo  $\theta$  implica una fuerza en los tres átomos  $i$ ,  $j$  y  $k$ , la cual está definida por

$$\nabla_{\mathbf{r}}U(\theta) = \frac{dU(\theta)}{d(\cos \theta)}f \quad (5.18)$$

donde  $U(\theta)$  es el potencial y  $f = \nabla_{\mathbf{r}} \cos \theta$ .

De este modo, el potencial asociado con los cambios del ángulo de valencia también se puede evaluar por medio de un potencial de tipo armónico [77],

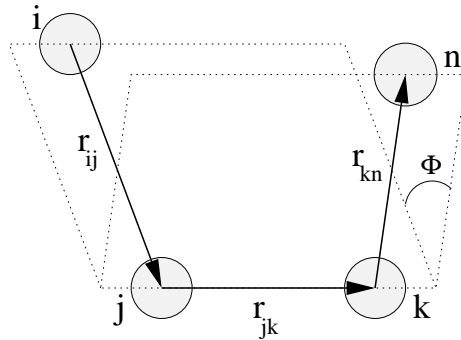
$$U(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (5.19)$$

donde  $\theta$  es el ángulo desplazado a partir de un ángulo de equilibrio  $\theta_{eq}$  y  $k_{\theta}$  es la constante de fuerza que caracteriza al sistema para los tres átomos  $i$ ,  $j$  y  $k$  [78]. La ecuación 5.19 es la utilizada en este trabajo de simulación.

### Potencial de ángulo de torsión

La fuerza de torsión se genera por la rotación de un átomo respecto a un enlace y se genera sobre 4 átomos enlazados consecutivamente. En la figura 5.6 se puede observar

una representación gráfica de este ángulo. Si entre estos 4 átomos los enlaces y ángulos se encuentran fijos la fuerza actuando sobre ellos dependerá solamente de la rotación del enlace central. Este ángulo se define como el ángulo entre el plano que pasa por los átomos  $i$ ,  $j$ ,  $k$  y el plano que pasa por los átomos  $j$ ,  $k$ ,  $n$ , medido en el plano normal al enlace entre los átomos  $j$  y  $k$  [77]. Esta configuración presentada entre los dos planos sobre el enlace  $j-k$  se conoce como ángulo diedro y es de gran importancia energética en las moléculas hidrocarbonadas.



**Figura 5.6:** Representación del ángulo diedro para cuatro átomos consecutivos.

De la figura 5.6 se puede ver que la ecuación que representa al ángulo es,

$$\cos \phi = \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \quad (5.20)$$

En el presente trabajo de investigación se utilizan dos expresiones para el cálculo del potencial de torsión de las moléculas tensoactivas [79].

$$U(\phi_{ijkn}) = A(1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})) \quad (5.21)$$

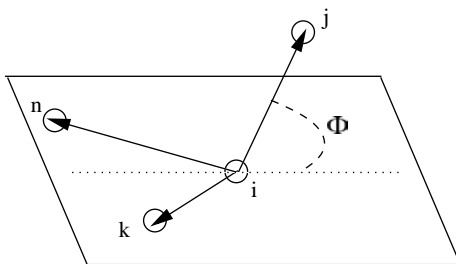
$$U(\phi_{ijkn}) = A(a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i \cos_i(\phi)) \quad (5.22)$$

Estas dos ecuaciones se utilizan en el caso de las moléculas tensoactivas, para la cabeza polar (ecuación 5.21) y para la cadena hidrocarbonada (ecuación 5.22).

En la molécula de fenol se emplea la ecuación 5.21 para describir el ángulo de torsión formado entre el grupo OH y el anillo; mientras que para mantener la estructura del anillo se utiliza un potencial de ángulo de inversión de tipo armónico,

$$U(\phi_{ijkn}) = \frac{k_{\delta}}{2}(\phi - \phi_{eq})^2 \quad (5.23)$$

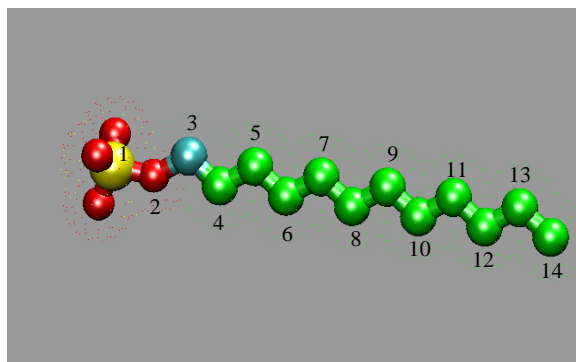
Los ángulos de inversión se utilizan para restringir la geometría de una molécula de forma que describen la interacción que surge de una geometría particular de 3 átomos alrededor de un átomo central, por ejemplo el arreglo de los átomos de hidrógeno alrededor del átomo de nitrógeno en el amoníaco (NH<sub>3</sub>) para formar una pirámide trigonal. La figura 5.7 representa el ángulo correspondiente a un diedro impropio.



**Figura 5.7:** Representación del ángulo de inversión.

### 5.3.2. Potenciales intermoleculares

En la metodología de simulación utilizada en este trabajo se consideran interacciones del tipo Lennard-Jones y Coulómbicas sólo entre átomos dentro de una molécula separados por al menos tres enlaces. Esto lo podemos ejemplificar con la molécula de Dodecil Sulfato de Sodio presentada en la figura 5.8, en este caso estas interacciones



**Figura 5.8:** Molécula de Dodecil Sulfato de Sodio con los átomos etiquetados.

se consideraran entre los átomos 1-4, 2-5, 3-6, etc. Esto para no alterar las longitudes de enlace o los ángulos de valencia debido a estas interacciones.

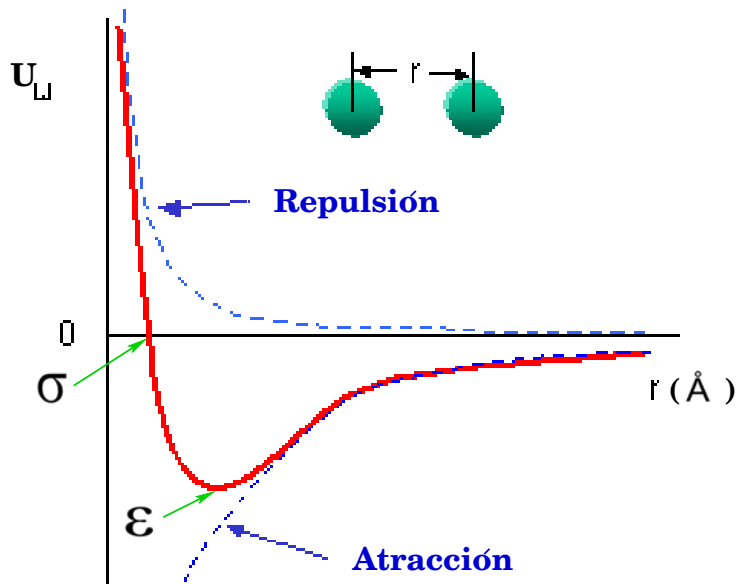
El potencial de Lennard-Jones y el potencial Coulómbico presentan un carácter híbrido, tienen influencia tanto en átomos pertenecientes a una misma molécula como en átomos de moléculas diferentes, ya que dichos potenciales son inter e intramoleculares.

### Potencial Lennard-Jones

Fue propuesto por primera vez en 1924 por John Lennard-Jones [80] es una aproximación a la interacción entre un par de partículas de átomos neutrales en función de su distancia de separación. La ecuación potencial es una diferencia entre las fuerzas atractivas (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido e interacciones de London) y las fuerzas repulsivas debido al traslape de los orbitales electrónicos,

$$U_{lj}(r_{ij}) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (5.24)$$

donde  $\epsilon$  es el valor mínimo de energía potencial y  $\sigma$  es una distancia específica de equilibrio entre dos partículas (ver figura 5.9). Tanto  $\sigma$  como  $\epsilon$  son parámetros que dependen del par de átomos para los cuales está siendo evaluada la interacción.



**Figura 5.9:** Potencial de Lennard-Jones.

La estabilidad de un arreglo de átomos depende de la distancia de separación entre ellos, cuando esta distancia decrece por debajo de la distancia de equilibrio se da un traslape de los orbitales moleculares que resulta en una fuerza repulsiva actuando entre los átomos. Por otro lado, si la distancia entre estos átomos es grande, esto da origen a una fuerza atractiva entre ellos que va en aumento conforme los átomos se acercan hasta llegar a la distancia de equilibrio, aquí se encuentra el mínimo de la energía potencial, en este punto las partículas están en la distancia más estable de la interacción y permanecerán así hasta que una fuerza externa interactúe sobre ellas (ver figura 5.9).

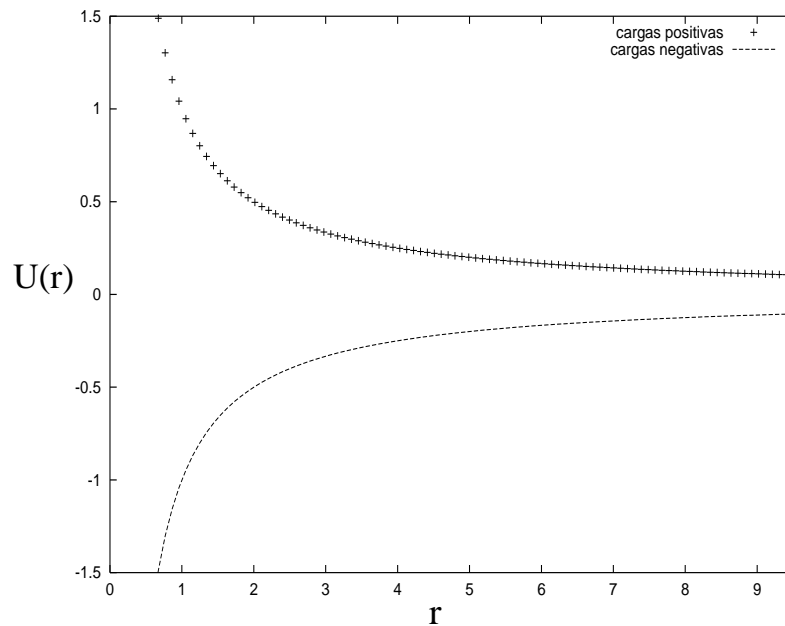
Es importante mencionar que para obtener estos parámetros para átomos distintos “a” y “b”, se utilizan las reglas conocidas como *reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot*, cuyas expresiones son,

$$\epsilon_{ab} \approx (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{\frac{1}{2}} \quad (5.25)$$

$$\sigma_{ab} \approx \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (5.26)$$

Aquí se asume que los parámetros son conocidos para la interacción por pares de cada una de las especies  $a$  y  $b$  por separado.

### Potencial electrostático



**Figura 5.10:** Potencial electrostático.

El potencial de interacción entre dos partículas con carga eléctrica está dado por la ecuación de Coulomb,

$$U_{coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5.27)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de las partículas  $i$  y  $j$  respectivamente y  $r_{ij}$  es la distancia entre los centros de masa de las cargas. En



la figura 5.10 se puede ver un esquema del potencial electrostático. Dependiendo de la naturaleza de las cargas la interacción será de atracción o de repulsión. En la figura es posible ver que ésta es una interacción de largo alcance, por tanto, su evaluación se realiza en este trabajo utilizando el método de las Sumas de Ewald.

## 5.4. Paquete DL-POLY Classic

DL-POLY Classic es un Software para realizar simulaciones de Dinámica Molecular desarrollado en el Laboratorio Daresbury (Inglaterra) por I.T. Todorov, T.R. Forester y W. Smith [77]. Es un código de libre distribución y gratuito para las instituciones académicas.

Este programa utiliza el algoritmo de *salto de rana*, que es una modificación del algoritmo de Verlet, para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton en un sistema de  $N$  partículas que interactúan mediante un potencial dado. Este potencial depende, como se mencionó en la sección anterior, de diversas contribuciones tanto intermoleculares (potencial de enlace, potencial de ángulo y potencial de torsión) como intramoleculares (potencial de pares).

En cada ciclo de la simulación se calculan las posiciones y velocidades de cada partícula del sistema. En el presente trabajo, cada uno de estos ciclos equivale a 0.002 ps. Las simulaciones realizadas para los sistemas en bulto fueron realizadas para un tiempo total de 14 ns, la formación de la capa adsorbida de tensoactivo en superficie se llevó a cabo en 10 ns, finalmente la interacción del sistema de superficie modificada con tensoactivo con las moléculas de fenol se realizó en 10 ns adicionales. Estos intervalos de tiempo fueron suficientes para alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema, lo cual se verifica mediante las fluctuaciones de la energía total. Los resultados presentados son promedios obtenidos sobre los últimos 2 ns de cada simulación.

# Capítulo 6

## Modelo

En el presente trabajo se realizaron experimentos computacionales, los cuales consistieron de 3 etapas:

**Estudio de la interacción Tensoactivo/Fenol en disolución acuosa.** Esta etapa se realiza para conocer la manera en que las moléculas de fenol interactúan con cada uno de los tensoactivos, esta información es importante pues tiene un efecto directo sobre la adsorción de fenol en las admicelas.

**Modificación de superficies sólidas con moléculas tensoactivas en fase acuosa.** En la segunda etapa se lleva a cabo la formación de las admicelas en las superficies sólidas, así como el análisis de las estructuras micelares formadas las cuales afectan directamente la capacidad de atracción de las moléculas contaminantes.

**Adsorción de fenol en superficies modificadas con tensoactivos.** Finalmente, una vez modificadas las superficies sólidas con cada uno de los tensoactivos se agregan las moléculas de fenol a estos sistemas para analizar su capacidad de adsorción.

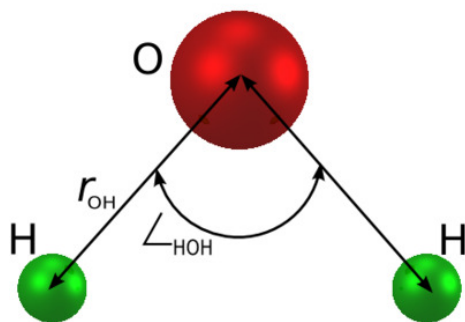
Para este propósito se utilizaron 2 moléculas tensoactivas, una iónica (SDS ó dodecil sulfato de sodio) y una no iónica (SPAN 80 o monoleato de sorbitan), así como 3 di-

ferentes superficies sólidas con características hidrofóbicas ó hidrofílicas particulares.

Como se mencionó en el capítulo anterior, en una simulación de Dinámica Molecular es necesario conocer los valores de cada potencial de interacción presente en las moléculas sistema; por ejemplo las distancias de equilibrio de enlace, las constantes de fuerza de enlace y los ángulos de equilibrios. Estos parámetros forman parte de lo que se conoce como el *Campo de Fuerzas* y se pueden obtener de la literatura, de bases de datos, o bien, por simulaciones *ab-initio* [81, 82, 83].

Los detalles de la descripción utilizada para cada molécula en este trabajo, así como las condiciones y construcción de los sistemas estudiados se describen en este capítulo.

## 6.1. Agua



**Figura 6.1:** Construcción de la molécula de Agua. Para obtener la neutralidad, la carga parcial negativa del oxígeno es del doble que la carga positiva de cada átomo de Hidrógeno.

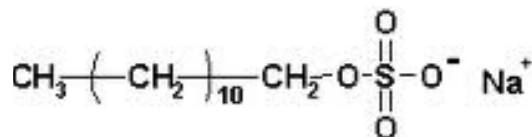
En este trabajo se emplea el modelo conocido como SPC [84] (por sus siglas en inglés *Simple Point Charge*) para describir las moléculas de agua. Este modelo es de los más simples y consiste en considerar 3 puntos donde se concentra la carga. Se coloca una carga predominantemente positiva sobre cada uno de los átomos de hidrógeno y

una carga negativa sobre el átomo de oxígeno. Sin embargo, utilizar cargas puntuales sobre los átomos lleva a un valor incorrecto del dipolo de la molécula de agua. Para corregir esto, el ángulo de enlace H-O-H (figura 6.1) se modifica a un valor de 109.2 grados (comparado con el valor experimental de 104.45 grados) [85].

El resultado de la concentración de las cargas y el aumento del ángulo formado entre los tres átomos es un dipolo permanente del Agua-SPC cercano al valor obtenido experimentalmente. Esta estructura del modelo también afecta la movilidad de las moléculas de agua, obteniéndose coeficientes de difusión mayores de los calculados experimentalmente debido a la falta del par de electrones libres sobre el oxígeno; sin embargo, este efecto disminuye al aumentar la temperatura [85].

## 6.2. Tensoactivo Iónico

Para el estudio de un tensoactivo iónico utilizamos como modelo el tensoactivo aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS) cuya fórmula molecular es  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  (figura 6.2).



**Figura 6.2:** Estructura del tensoactivo aniónico SDS

El SDS, también conocido como lauril sulfato de sodio, es parte de los compuestos conocidos como *alquil-sulfatos* pues presenta una cadena hidrocarbonada y un radical sulfonado, que le da las características de anfifilicidad requeridas en un detergente. Es un producto derivado de los aceites de coco y de palma lo cual lo hace muy barato.

Se utiliza principalmente en productos de limpieza y remoción de manchas de aceite. Se encuentra en concentraciones importantes en diversos productos para limpieza

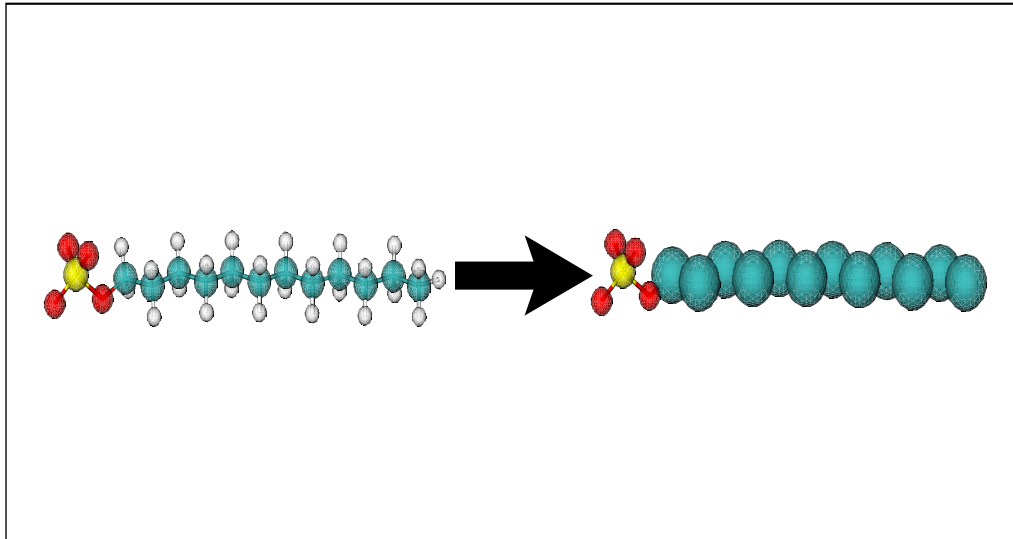
de motores, limpiadores de pisos y jabones para autos. También se encuentra en la pasta de dientes y en algunos shampoos, jabones de baño y cremas de afeitar por sus propiedades espumantes. Aunque sus aplicaciones son muy amplias su uso se ha visto disminuído debido a que a pH's ácidos el enlace -C-O- se hidroliza.

Industrialmente se obtiene por el tratamiento del alcohol láurico con trióxido de azufre gaseoso, o ácido clorosulfúrico para producir el laurilsulfato de hidrógeno. Este producto es neutralizado mediante la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio.

Este tensoactivo es probablemente el tensoactivo aniónico más ampliamente investigado. Anteriormente se han realizado estudios teóricos de la interacción de esta molécula con diferentes interfases líquido/vapor y sólido/líquido [86, 87, 88]. Los parámetros utilizados en este trabajo están reportados en la literatura [89] y se encuentran en el apéndice A de este trabajo.

### **Modelo de Átomo Unido o Pseudoátomos**

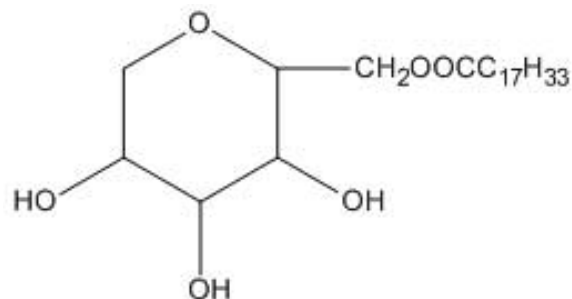
En este trabajo se utiliza un modelo de átomo unido para las colas hidrocarbonadas de los tensoactivos, el cual consiste en considerar los grupo de átomos  $CH_3$ ,  $CH_2$  y  $CH$  como un solo sitio con parámetros efectivos para las interacciones como se muestra en la figura 6.3. Una ventaja de la implementación de este modelo es que se disminuye el número de interacciones calculadas durante la dinámica molecular.



**Figura 6.3:** Representación del modelo de átomos unidos para la molécula de SDS. Cada sitio  $\text{CH}_n$  de la cadena hidrocarbonada se consideran como un solo sitio o pseudoátomo.

### 6.3. Tensoactivo No-Iónico

La molécula empleada en este trabajo para el estudio de interacciones con un tensoactivo no-iónico es el monooleato de sorbitan, también conocido como SPAN 80, cuya fórmula molecular es  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$  (figura 6.4). Esta molécula es un emulsificante lipofílico utilizado principalmente en la formulación de cosméticos y auxiliares textiles, también es empleado como aditivo alimentario y solubilizante de colorantes y aromas [90]. Se obtiene por la deshidratación del sorbitol ó por la esterificación de los ácidos grasos.



**Figura 6.4:** Estructura del tensoactivo no-iónico SPAN 80

Al igual que el SDS es una molécula que por su gran aplicabilidad ha sido ampliamente estudiada [91, 92, 93]. Los parámetros del SPAN 80 fueron obtenidos de la bibliografía [94] y se encuentran descritos en el apéndice A de este trabajo.

Tanto el SDS como el SPAN 80 han mostrado buenos resultados reproduciendo propiedades obtenidas experimentalmente al ser utilizadas junto con el modelo de agua SPC [91, 95, 96].

## 6.4. Fenol

Anteriormente se mencionó que el fenol consiste de un anillo bencénico con un grupo hidroxilo. Su fórmula química es  $C_6H_5OH$  y se utiliza principalmente en la producción de resinas fenólicas y la manufactura de telas sintéticas como el nylon, además de ser ampliamente utilizado en la industria como fungicida, bactericida y antiséptico. Sin embargo, es una sustancia de gran toxicidad para los mamíferos, las plantas y el medio ambiente (ver capítulo 2).

Se han realizado muchos estudios simulacionales para investigar el fenol y sus derivados [97, 98, 99]. De hecho, en estos estudios se han utilizado tanto modelos de átomo unido como modelos que consideran todos los átomos explícitamente y se ha encon-

trado que los modelos de átomo unido para moléculas cíclicas presentan limitaciones, por ejemplo, no pueden predecir algunas de las configuraciones presentadas por los anillos bencénicos y dan malos valores de difusión [100]. Una estructura que incluya todos los átomos da mejores resultados energéticos, además de que el empleo de los campos genéricos como es el OPLS [101] da resultados muy pobres en propiedades como el calor de vaporización y capacidad calorífica [102]. Por esta razón en este trabajo empleamos un campo de fuerzas que incluye todos los átomos explícitamente desarrollado específicamente para el fenol a partir del campo OPLS descrito en la bibliografía [103]. Se presentan los parámetros de esta molécula en el apéndice A.

Resta mencionar que aunque el campo OPLS fue desarrollado para el modelo de agua conocido como *TIP4P*, existen muchos trabajos donde el empleo del campo OPLS junto con el modelo SPC de agua ha reproducido de manera satisfactoria las propiedades experimentales de diferentes sistemas [104, 105, 106, 107]

## 6.5. Superficie Sólida

Para construir las superficies sólidas es necesario contruir la celda unitaria del sólido. Esta celda unitaria se multiplica en el espacio hasta tener las dimensiones deseadas. Para nuestros estudios se utilizaron 3 sólidos distintos: dióxido de silicio, dióxido de titanio y grafito.

### Dióxido de Silicio

El sílice se encuentra en la naturaleza más comunmente como cuarzo y como parte de organismos vivos. Además, es un componente mayoritario de la arena de diferentes partes del mundo, siendo así uno de los más complejos y abundantes materiales, pudiéndose encontrar tanto en diversos minerales como en productos sintéticos. Tiene numerosas formas cristalinas como son el cuarzo ( $\alpha$  y  $\beta$ ), la tridimita ( $\alpha$  y  $\beta$ ) y la



cristobalita [110].

La cristobalita es un polimorfo del sílice formado a altas temperaturas, es decir, tiene la misma fórmula química  $\text{SiO}_2$  pero su estructura cristalina es distinta. Se encuentra en las rocas volcánicas y en yacimientos de petróleo. La cristobalita se forma a temperaturas mayores a los  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  y mantiene su estructura al bajar la temperatura debido a que su transición a otras fases requiere el rompimiento total y la reestructuración de la estructura. Este sólido es utilizado en este trabajo como superficie modelo hidrofílica en su fase cristalina con orientación 001. La celda unitaria 001 de la cristobalita se muestra en la figura 6.5.

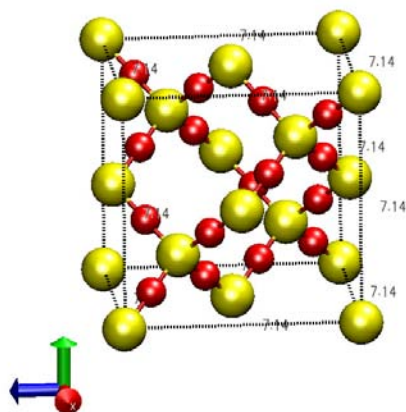
La mayoría del dióxido de silicio producido se utiliza en la industria de la construcción para fabricar cemento pero también se emplea como precursor en la producción de vidrio, fibras ópticas, cerámicas y porcelana. Además es también un aditivo alimenticio comunmente utilizado que actúa recubriendo algunos alimentos que crean grumos de manera que sus propiedades hidrofílicas mejoran la humectabilidad de los componentes. Esta misma propiedad es explotada por la industria farmacéutica para absorber agua con fines higroscópicos y aún más para aumentar la movilidad de las tabletas y cápsulas dentro del organismo.

Una vez elegida la superficie hidrofílica, se procede a estudiar una superficie hidrofóbica. La superficie modelo utilizada con este fin es del dióxido de titanio.

### **Dióxido de Titanio**

El dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula química  $\text{TiO}_2$ . Se presenta en la naturaleza en 3 formas minerales: rutilo, anatasa y brooquita, siendo la primera la forma que se presenta en mayor cantidad en la naturaleza y la más estable.

El rutilo se encuentra naturalmente en los yacimientos de zafiros, además de ser producido sintéticamente. En su forma más pura esta fase de dióxido de titanio es



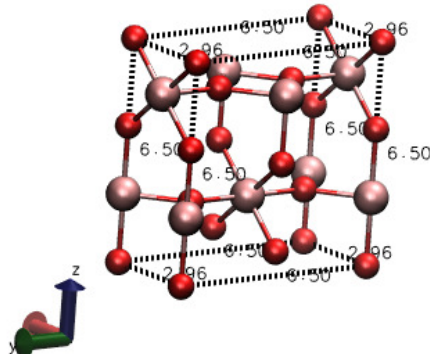
**Figura 6.5:** Celda unitaria 001 del dióxido de silicio en su fase conocida como cristobalita. En color rojo se muestran los átomos de oxígeno y en color amarillo los átomos de silicio. Los números mostrados representan las dimensiones de la celda.

transparente y casi incolora y llega a utilizarse en joyería por tener un aspecto similar al diamante, sin embargo su dureza es muy baja. Además tiene aplicaciones muy importantes en la industria, siendo la base del titanio metálico, también es utilizado en la fabricación de láseres titanio-zafiro y en la obtención de yoduro de titanio (IV), el cual es empleado como uno de los mejores catalizadores de polímeros etéricos.

Cuando se encuentra en polvo fino el rutilo es un pigmento blanco de mucho brillo utilizado en pinturas, plásticos, papel, alimentos y otras aplicaciones donde se necesita un color blanco brillante [109]. Por otro lado debido a su gran resistencia al ataque químico es utilizado en el recubrimiento de alimentos y en la industria automotriz.

En este trabajo utilizamos el dióxido de titanio en la orientación de la celda más estable termodinámicamente (100) (ver figura 6.6) [108]. Esta orientación de la celda presenta átomos de oxígeno en la superficie que son los que interactuarán directamente con las moléculas en disolución.

Los parámetros utilizados para describir la superficie de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se encuentran



**Figura 6.6:** Celda unitaria 110 de dióxido de titanio en su fase conocida como rutilo. En color rojo se muestran los átomos de oxígeno y en color rosa los átomos de Titanio. Los números mostrados representan las dimensiones de la celda.

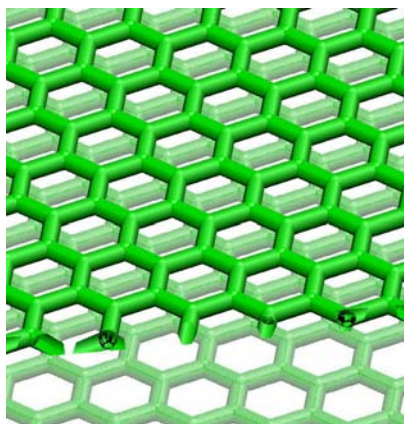
en el apéndice B y fueron obtenidos de la referencia [88].

## Grafito

Adicionalmente para realizar la comparación entre óxidos minerales y un sustrato de carbono, utilizamos el grafito como tercera superficie. El grafito es una forma cristalina de carbono, de hecho es la forma más estable de carbono en condiciones normales de presión y temperatura.

El grafito se encuentra en las rocas metamórficas debido a la sedimentación de compuestos de carbono, así como en las rocas ígneas y en meteoritos. Se obtiene tanto de manera natural como de manera artificial.

Este material consiste de capas planas en las que los átomos de carbono se encuentran estructurados de manera semejante a un panal de miel, es decir hexágonos interconectados (ver figura 6.7). Tiene la característica de ser muy estable a altas temperaturas además de ser poco reactivo y un aislante térmico. Estas propiedades hacen que sea utilizado en la fabricación de ladrillos, crisoles y moldes resistentes al calor (empleados incluso para manejar metales fundidos) [111]



**Figura 6.7:** Estructura de la superficie de Grafito hexagonal. Para fines visuales sólo se muestran los enlaces entre átomos de carbono.

El grafito también es un conductor eléctrico, por lo que es utilizado en electrodos y motores eléctricos. También es empleado por sus propiedades lubricantes en procesos de lubricación, exterior de empaquetaduras, lubricación de maquinarias y aditivo de grasas.

El grafito ha sido estudiado por sí solo como medio de adsorción de contaminantes [112, 113] demostrando ser muy buen adsorbente de moléculas orgánicas presentes en disolución. Los parámetros de esta superficie se encuentran en el apéndice B y fueron obtenidos de la referencia [114].

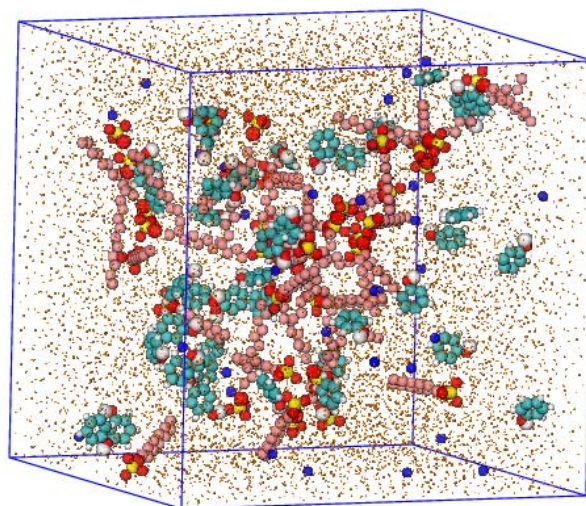
## 6.6. Preparación del sistema

### Interacción tensoactivo-fenol en disolución acuosa

Para estudiar la interacción de fenol con las moléculas tensoactivas en bulto se comenzó construyendo una celda de simulación de  $58 \text{ \AA}^3$ . En esta celda se colocaron 5500 moléculas de agua, 40 fenoles y 36 SDS, en el caso del SPAN 80 sólo se colo-

caron 25 moléculas debido a que presenta una menor concentración micelar crítica (CMC). Todas las moléculas se colocaron aleatoriamente. En la figura 6.8 se muestra la configuración inicial utilizada para el SDS.

Estos sistemas fueron simulados por 14 ns, y los resultados que se reportan son el promedio obtenido para los últimos 2 ns con un paso de simulación de 0.002 ps.



**Figura 6.8:** Configuración inicial de SDS con fenol en un bulto de agua. Todas las moléculas se colocaron inicialmente de manera aleatoria en la celda de simulación. En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en amarillo los átomos de azufre, en rosa las colas hidrocarbonadas, en celeste los anillos de fenol, en blanco los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo del fenol, en azul el contraión de sodio y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

### **Modificación de superficies sólidas con moléculas tensoactivas en fase acuosa.**

Para realizar las simulaciones sobre superficie sólida es necesario primero construir la superficie, esto se hace multiplicando la celda unitaria del  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  (figs. 6.5 y 6.6 ) en la dirección  $X$  y  $Y$  hasta obtener el tamaño de superficie requerido. Una vez

construida la superficie se construye la celda de simulación, la cual en los ejes  $X$  y  $Y$  está definida por las dimensiones de la superficie sólida mientras que la dirección del eje  $Z$  representa la altura del sistema, en este sentido las coordenadas en  $Z$  se fijan de tal modo que permitan una interfase agua-aire.

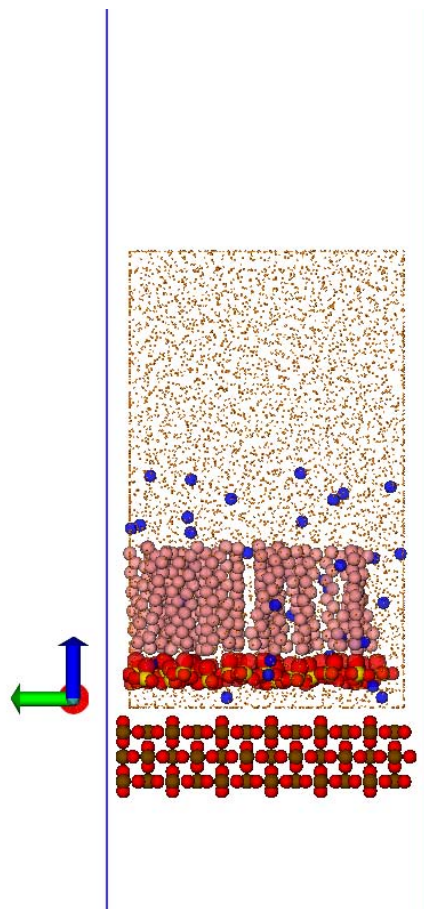
Se fija una altura suficientemente grande para la celda de simulación (150 Å) de manera que se permite la formación de la interfase agua/aire, alcanzando el sistema su densidad de equilibrio libremente al mismo tiempo que se asegura que sólo un número pequeño de moléculas de vapor ingresará a la celda de simulación por el lado inferior de esta por las propiedades periódicas de frontera. De esta forma se evita la formación de una segunda interfase con la superficie en el lado inferior de la celda que pueda afectar los resultados obtenidos. Las dimensiones de las celdas de simulación se muestran en la tabla 6.1.

Superficie	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
TiO <sub>2</sub>	39.942	40.246	150.0
SiO <sub>2</sub>	43.702	43.702	150.0
Grafito <sub>hex</sub>	40.523	38.995	150.0

**Cuadro 6.1:** Dimensiones de las celdas de simulación utilizadas para las distintas superficies sólidas.

Una vez construida la superficie sólida y definidas las dimensiones de la celda de simulación, se coloca una cantidad de tensoactivo tal que se exceda la concentración micelar crítica de estos para así asegurar la formación de un agregado micelar y a su vez una cobertura importante de las superficies. En el caso del tensoactivo SDS se utilizaron 36 moléculas, mientras que para el SPAN 80, 25 moléculas son suficientes debido a que su CMC es menor. La configuración inicial se construyó con 3000 moléculas de agua distribuidas aleatoriamente en la celda mientras que las moléculas

las de tensoactivo se posicionaron de manera que la cabeza hidrofílica se encuentre cercana a la superficie y las colas hidrocarbonadas orientadas al bulto de agua. En la figura 6.9 se muestra un ejemplo de una configuración inicial para estos sistemas.



**Figura 6.9:** Configuración inicial de SDS en agua sobre la superficie de rutilo (110). Los tensoactivos se colocaron perpendiculares a la superficie con las cabezas polares orientadas hacia la superficie sólida. Las moléculas de agua se colocaron aleatoriamente sobre toda la caja con una densidad de  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . Las líneas azules representan los bordes de la celda de simulación. Se emplea el mismo código de colore que en la figura 6.8, la superficie sólida esta representada por las esferas rojas (oxígeno) y café (titanio) en la parte inferior de la celda.

Adicionalmente en una etapa previa se comprobó que al variar la orientación inicial de las moléculas tensoactivas, colocando las colas hidrocarbonadas en la superficie y las cabezas polares orientadas al bulto de la disolución la formación de la admicela sucedía de la misma manera que con la orientación contraria, por lo que se decidió arbitrariamente comenzar las simulaciones del modo descrito en el párrafo anterior.

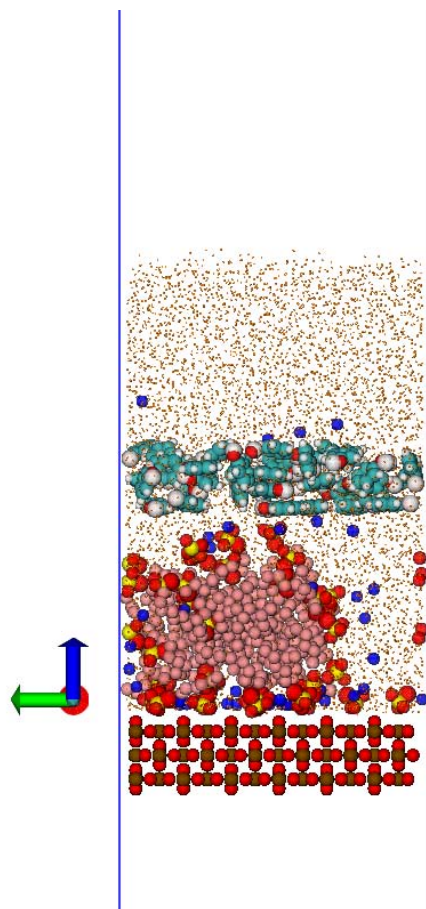
Estas simulaciones se realizaron por 10 ns, con intervalos de tiempo *time-step* de 0.002 ps, la formación de las admicelas se llevó a cabo en todos los casos en menos de 6 ns y las simulaciones se realizaron por 4 ns adicionales comprobando que ya no había cambios en la estructura del agregado ni en la energía total del sistema, es decir que se alcanzó el equilibrio termodinámico.

### **Adsorción de fenol en superficies modificadas con tensoactivos**

Finalmente en la tercera etapa de este proyecto se realizó el estudio de la interacción del fenol con las admicelas formadas en cada superficie. Para esto se tomó la configuración final de cada sistema obtenida en la etapa anterior y se agregaron 40 fenoles en una capa paralela a la superficie, colocada a 6 Å del átomo de tensoactivo a mayor altura (entre la admicela y la interfase líquido/vapor) y se lleva a cabo una simulación de 10 ns adicionales para poder estudiar la interacción de fenol con los sistemas formados por los tensoactivos en cada superficie.

La construcción de uno de estos sistemas se puede observar en la figura 6.10. Se puede apreciar sobre la superficie de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) la formación de la admicela de moléculas del tensoactivo SDS y la capa agregada de fenoles (en color celeste).





**Figura 6.10:** Configuración inicial para la interacción de fenol con la admicela de SDS sobre la superficie de rutilo (110) en agua. Una vez formada la admicela se agregan una capa de fenol paralela a la superficie a una distancia mínima de los tensoactivos de 6 Å. Las líneas azules representan los bordes de la celda de simulación. El código de colores es el mismo que en las figuras 6.8 y 6.9.

# Capítulo 7

## Resultados

### 7.1. Interacción Tensoactivo/Fenol en Disolución Acuosa

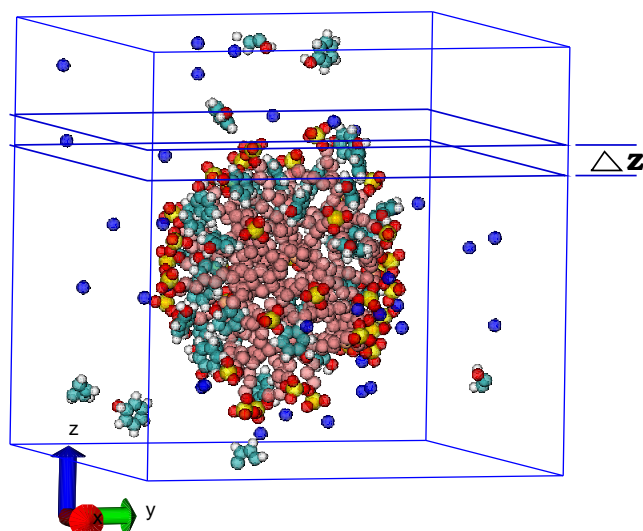
Como se mencionó anteriormente la primera parte de este trabajo de investigación consiste en el estudio de la interacción de las moléculas tensoactivas dodecil sulfato de sodio (SDS) y monooleato de sorbitan (SPAN 80) con fenol en disolución acuosa. Cada sistema consistió de 5500 moléculas de agua, 40 moléculas de fenol y 36 moléculas del SDS ó 25 moléculas del SPAN 80. Todas las moléculas se colocaron aleatoriamente en la celda de simulación (ver figura 6.8). Las simulaciones duraron en total 14 ns y los resultados son obtenidos para los últimos 2 ns de la simulación.

En esta sección se presentan los resultados en forma de perfil de densidad másico, de función de distribución radial y del cálculo de moléculas de fenol presentes en las estructuras micelares.

## Perfil de densidad

Para una configuración dada, el perfil de densidad se determina calculando la densidad local de átomos pertenecientes a los grupos definidos: 1) fenol, 2) cabeza polar de tensoactivo, 3) cola hidrocarbonada del tensoactivo, 4) agua.

La metodología para obtener un perfil de densidad en una dirección determinada, por ejemplo en la dirección  $Z$ , consiste en dividir el sistema en intervalos de tamaño  $\Delta Z$  (ver figura 7.1). Una vez determinadas las *rebanadas* en el sistema, se contabiliza el número de átomos del grupo 'a' que se encuentra en cada sección, posteriormente este número se divide entre el volumen de la rebanada. Este cálculo se realiza sobre los últimos 2 ns de cada simulación y finalmente se promedian los valores obtenidos para cada rebanada sobre el número de configuraciones.



**Figura 7.1:** Esquematización del cálculo del perfil de densidad en la dirección del eje  $Z$ . En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en amarillo los átomos de azufre, en rosa las colas hidrocarbonadas, en celeste los anillos de fenol, en blanco los átomos de Hidrógeno del grupo hidroxilo del fenol, en azul el contraión de sodio.

La ecuación 7.1 representa el cálculo del perfil de densidad  $\rho(z)$  para cada rebanada del sistema ( $\Delta Z$ ),

$$\rho_n(z) = \frac{\phi}{NL_xL_y\Delta Z} \sum_{i=1}^N n_i(z) \quad (7.1)$$

donde  $N$  es el número total de configuraciones,  $n_i(z)$  representa el número de partículas presentes en cada rebanada del sistema,  $L_x$  y  $L_y$  son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones  $X$  y  $Y$  respectivamente, el factor  $\phi$ , que involucra el número de Avogadro ( $N_A$ ) y la masa molecular ( $MM$ ) de la especie y un factor de conversión de unidades, se utiliza para transformar la densidad numérica en una densidad de masa.

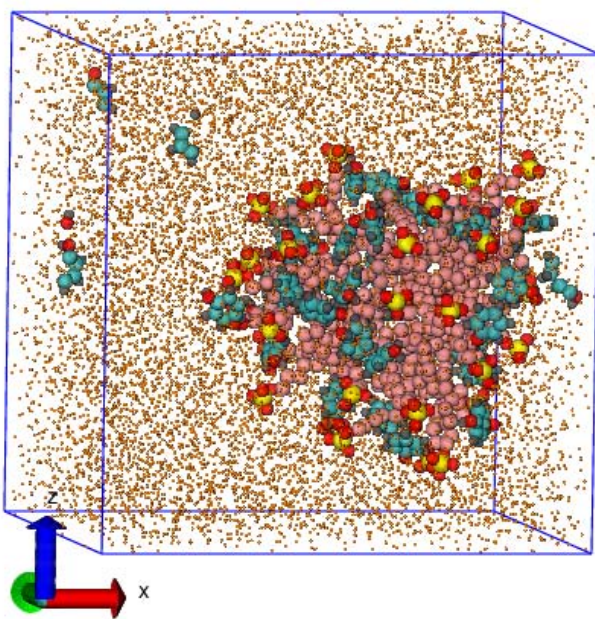
$$\phi = \frac{MM}{(N_A)(1x10^{-22})} \quad (7.2)$$

En este trabajo se calculó la densidad numérica de todos los átomos del sistema multiplicando cada una por su correspondiente valor de  $\phi$ . Posteriormente se sumaron las densidades másicas de los átomos pertenecientes a cada uno de los grupos definidos para así obtener la densidad másica del grupo (cabezas polares de los tensoactivos, colas hidrocarbonadas de los tensoactivos, agua y fenol). Por ejemplo, para el caso del agua, se contabilizaron todos los hidrógenos pertenecientes a moléculas de agua y se multiplicaron por  $\phi=1.673$ , después se contabilizaron los átomos de oxígeno de la misma molécula utilizando un valor de  $\phi=26.567$  y finalmente se sumó la densidad obtenida del hidrógeno a la del oxígeno para obtener la densidad másica del agua.

### 7.1.1. SDS

En la figura 7.2 se muestra la configuración final obtenida para el sistema SDS/Fenol en agua. Es posible observar la formación de un agregado micelar de SDS donde la

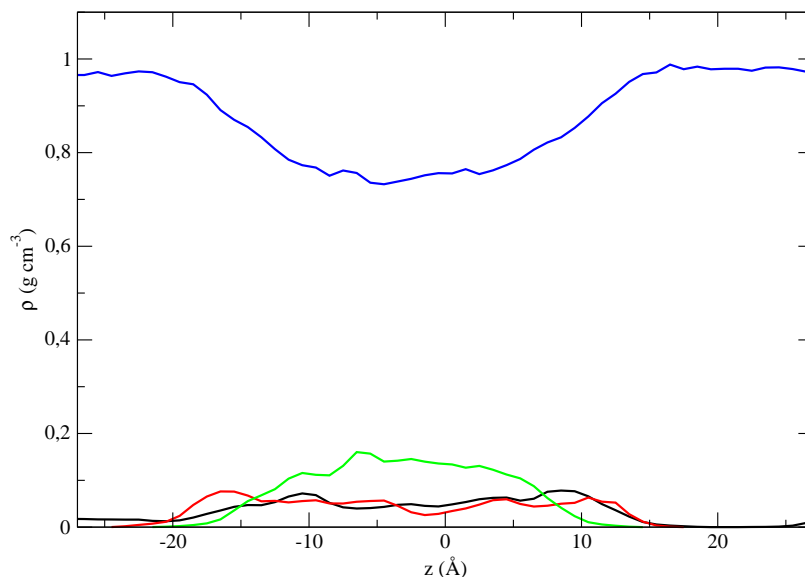
gran mayoría de las moléculas de fenol se encuentran compartiendo el espacio de la micela.



**Figura 7.2:** Configuración final del sistema SDS/fenol en agua. En color rosa se muestran las colas hidrocarbonadas, en color rojo los átomos de oxígeno, en amarillo los átomos de azufre, en gris los átomos de hidrógeno y en azul claro el anillo bencénico del fenol. Por fines de visualización las moléculas de agua son representadas como puntos naranjas.

Para esta configuración se calculó el perfil de densidad con respecto al eje  $Z$  (fig. 7.3). La concentración de colas de SDS se presenta como un pico de color verde de aproximadamente  $30 \text{ \AA}$  de ancho, indicando un número mayor de sitios de las colas hidrocarbonadas concentradas en el centro de la micela y de un ancho mayor la línea roja que representa la densidad de las cabezas polares. Lo anterior señala la formación de la micela con las cabezas polares en contacto con agua y las colas hidrocarbonadas en el interior de la micela, además es posible observar en esta figura que casi toda la concentración de fenoles en la disolución se encuentra en la misma zona que la micela.

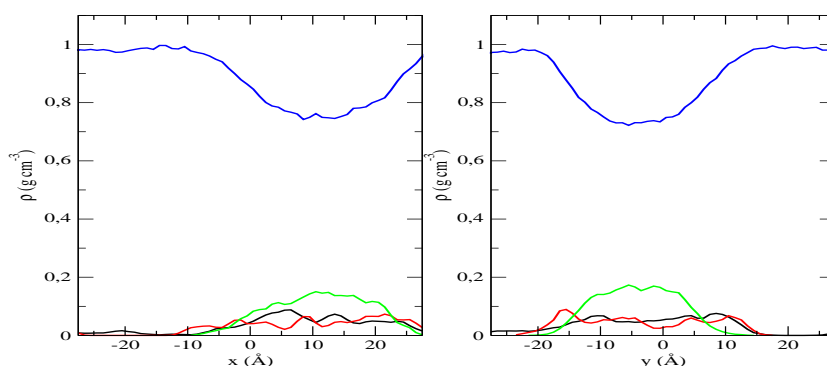
Es importante mencionar que el modelo SPC del agua, en las condiciones del sistema de 25°C y 1 atmósfera de presión, da una densidad de alrededor de 0.97 g/cc lo cual es ligeramente menor al valor reportado experimentalmente de 0.997 g cm<sup>-3</sup> [115], razón por la que se observa que la línea correspondiente al agua presenta un valor menor al esperado (línea azul).



**Figura 7.3:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS y en azul sitios del agua.

Para analizar con más detalle la estructura de la micela también se obtuvieron los perfiles de densidad másica en las direcciones de los ejes  $X$  y  $Y$  (fig. 7.4). Se puede observar que los perfiles de densidad muestran un comportamiento muy similar, tanto en estas dos direcciones como en el eje  $Z$ ; la concentración de las colas hidrocarbonadas (línea verde) es máxima en la parte central de la micela mientras que las cabezas polares las recubren (línea roja), la longitud de la micela es cercana a 35 Å en los 3 perfiles. Además se puede comprobar que la mayor parte de fenoles (línea negra) se encuentra dentro de la micela, pues las moléculas del fenol comparten el espacio

de la micela en los tres ejes. Finalmente, los perfiles de densidad muestran el mismo declive de la densidad de agua en el espacio ocupado por el agregado micelar. Estas similitudes en los perfiles es acorde a un agregado micelar esférico donde se observa el mismo comportamiento de las moléculas en todas las direcciones, lo que no sucede con otras estructuras micelares como en la de una micela cilíndrica.



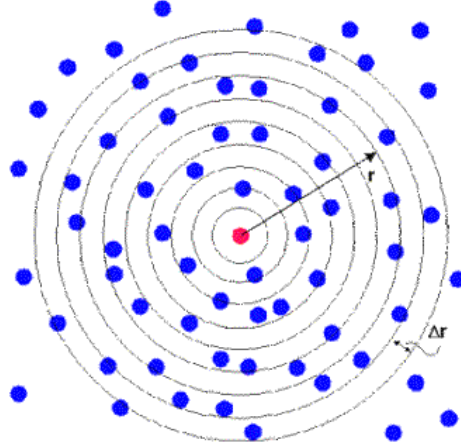
**Figura 7.4:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $X$  (izquierda) y  $Y$  (derecha) del sistema SDS/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS y en azul sitios del agua.

Para estudiar cómo interactúan las moléculas del tensoactivo con las moléculas de fenol (p.ej. entre que átomos se da la mayor interacción) se realiza el cálculo de la función de distribución radial.

### Función de distribución radial

La función de distribución radial, o función de correlación de pares, describe cómo la densidad varía en función de la distancia a una partícula de referencia. En este caso se toma una esfera de radio  $r$  con centro en la partícula de referencia y se calcula el número de partículas presentes en esta esfera. Se continúa con una esfera de grueso de  $r$  a  $r+dr$  y se calcula la densidad en esta esfera. Así se continúa hasta abarcar

todo el sistema.



**Figura 7.5:** Obtención de la función de distribución radial.

La función de distribución radial se define como la razón de densidad numérica local a una distancia  $r$  desde la partícula central hacia la mayor densidad numérica.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (7.3)$$

Para un sistema uniforme y homogéneo en 3 dimensiones, la función de correlación  $g(r)$  da la probabilidad de encontrar otras partículas en un elemento de volumen dado a una distancia fija de la partícula  $i$ . El número diferencial de partículas  $dN$  en un elemento de volumen esférico  $dr=4\pi r^2 dr$  a una distancia entre  $r$  y  $r+dr$  de la partícula central es

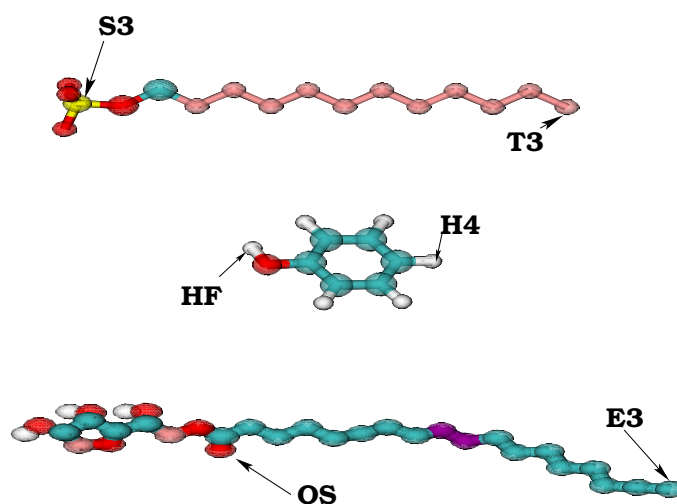
$$dN = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (7.4)$$

Tanto la  $g(r)$  como  $\rho(r)$  tienen un valor de *cero* para  $r$  menor a  $\alpha\sigma$ , siendo  $\sigma$  la distancia entre partículas donde la energía potencial tienen un valor de *cero* y  $\alpha$  cualquier número entero mayor que cero, a esta distancia. Una distancia entre partículas de  $\alpha\sigma$



es de alta probabilidad energética. Por otro lado debido a que en los líquidos no hay órdenes de largo alcance  $g \rightarrow 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$ .

Para un estudio más completo de la  $g(r)$ , se analiza la interacción de un átomo de la cabeza y un átomo de la cola del tensoactivo, con el grupo hidroxilo del fenol y el átomo de hidrógeno opuesto al hidroxilo. La nomenclatura de los átomos utilizados, se muestra en la figura 7.6

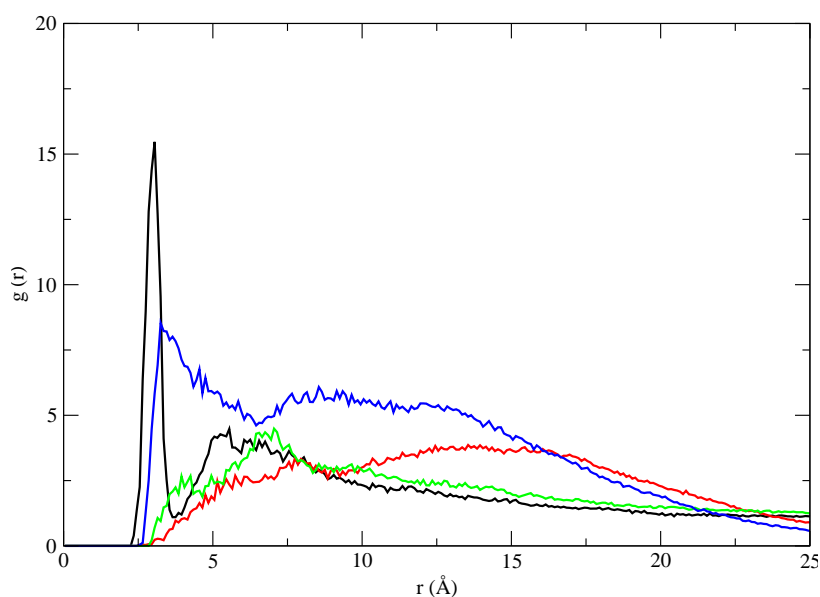


**Figura 7.6:** Nombre asignado a los átomos utilizados para el cálculo de la  $g(r)$ . De arriba hacia abajo: SDS, fenol, SPAN 80. Para los tensoactivos se utiliza un átomo de la cabeza polar y un átomo de la cola, para el fenol se utiliza el hidrógeno del grupo hidroxilo y el hidrógeno opuesto a éste.

Las funciones de distribución radial para la interacción de las moléculas de SDS con fenol se muestran en la figura 7.7. En esta figura se puede observar que la interacción más cercana y de mayor contribución se da entre el hidrógeno del grupo OH del fenol y la cabeza polar del tensoactivo (color negro), con un pico muy importante a una distancia entre los átomos de alrededor de 2.5. A una distancia ligeramente mayor se da la interacción del átomo H4 del fenol (opuesto al grupo OH) y el último átomo de la cola hidrocarbonada (línea azul). Ambos picos indican que las moléculas de fenol se

colocan dentro de la micela, con el grupo OH orientado hacia las cabezas polares de los tensoactivos y por tanto hacia las moléculas de agua, mientras que el lado opuesto de los fenoles se coloca cercano al centro de la micela.

También es importante mencionar que las funciones de distribución radial de este sistema tienden al valor de 1, es decir que a esta distancia no hay un orden en las moléculas que interactúan.

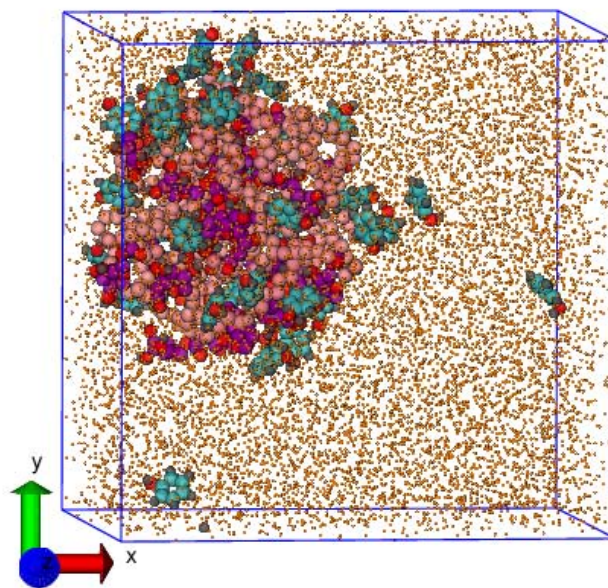


**Figura 7.7:** Función de distribución radial de la interacción SDS/fenol en agua. En negro HF-S3, en rojo HF-T3, en verde H4-S3 y en azul H4-T3.

Adicionalmente para el sistema SDS/Fenol, se calculó el número de moléculas totales de fenol en la micela, considerado como el número de moléculas de fenol a una distancia de las moléculas tensoactivas igual o menor a la de segundos vecinos presentada entre los átomos HF-S3 que se determina por el segundo pico de la línea negra en la figura 7.7, es decir hasta una distancia de 10 Å entre el grupo hidroxilo del fenol y la cabeza del tensoactivo. Se encontró que para una fracción mol ( $x_{fenol} = n_{fenol}/(n_{fenol}+n_{tensoactivo}+n_{agua})$ ) inicial de fenol de  $7.173 \times 10^{-3}$  se adsorbió el 90.51 %

de fenol, resultando una fracción mol de fenol adsorbida de  $6.493 \times 10^{-3}$ . Esta concentración es la concentración máxima de adsorción de fenol por la micela de SDS, pues al aumentar la fracción mol de fenol inicial a  $8.063 \times 10^{-3}$ , se encontró una fracción mol adsorbida, similar a la anterior, de  $6.325 \times 10^{-3}$  (78.45 % de fenol).

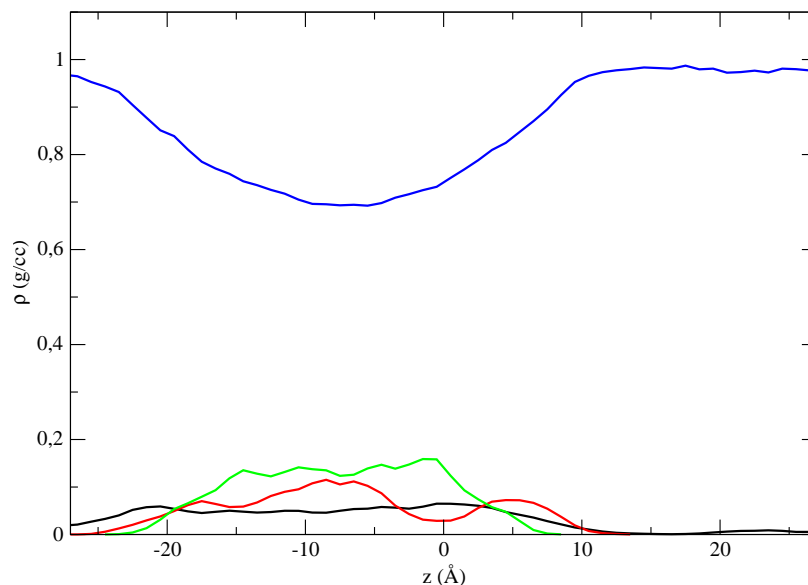
### 7.1.2. SPAN 80



**Figura 7.8:** Configuración final del sistema SPAN 80/fenol en agua. En color rosa se muestran los átomos de las colas hidrocarbonadas del SPAN 80, en color rojo los átomos de oxígeno y en morado los carbonos de las cabezas polares, en gris los átomos de hidrógeno y en azul claro el anillo bencénico del fenol. Para fines de visualización las moléculas de agua son representadas como puntos naranjas.

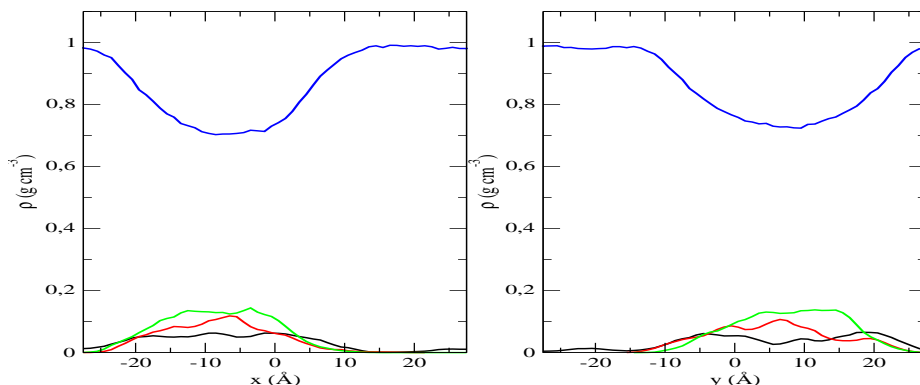
En la figura 7.8 se muestra la configuración final obtenida para una fracción mol de fenol de  $7.173 \times 10^{-3}$ . Similar al caso del SDS, se observa la formación de un agregado

micelar que contiene todas las moléculas del tensoactivo, la cual parece tener adsorbida la gran mayoría de moléculas de fenol, restando sólo unas pocas en el bulto de agua.



**Figura 7.9:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN y en azul sitios del agua. .

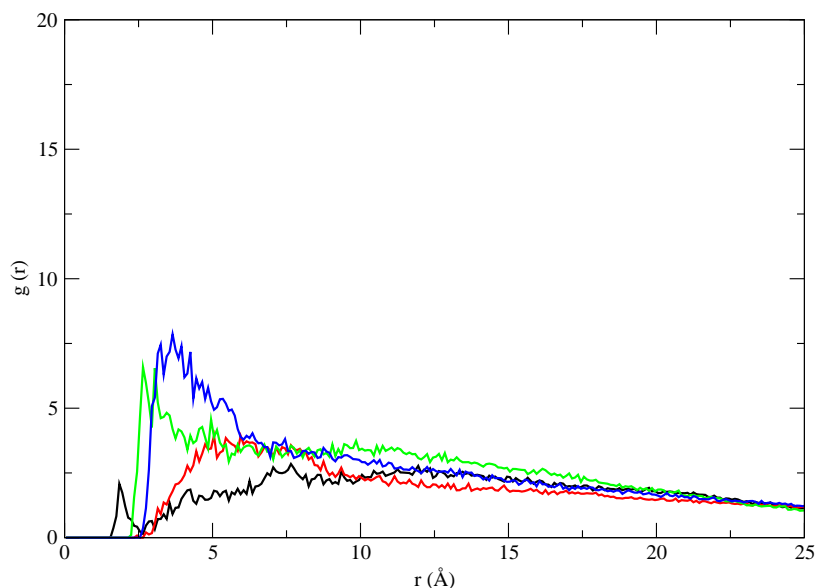
Se calculó el perfil de densidad másica correspondiente a este sistema (ver figura 7.9) en dirección  $Z$ . Este perfil se encuentra en concordancia con lo observado en la configuración final: todas las moléculas del tensoactivo se encuentran en un agregado y la ubicación de las moléculas de fenol es casi en su totalidad la misma que la del agregado. Al igual que en el sistema con SDS la concentración de las colas de SPAN es mayor en el interior de la micela. La línea correspondiente a las cabezas del tensoactivo (rojo) es de mayor anchura que la de las colas (verde), lo que indica que las cabezas polares recubren la micela, mientras que las colas, por su carácter hidrofóbico evitan el contacto con el agua colocándose en el interior de la estructura.



**Figura 7.10:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $X$  (izquierda) y  $Y$  (derecha) del sistema SPAN 80/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN y en azul sitios del agua.

Los perfiles de densidad másico en las direcciones  $X$  y  $Y$  (fig. 7.10) muestran la misma estructura descrita para el eje  $Z$ , con lo que se concluye que se trata de una micela esférica que atrae a la mayoría de las moléculas de fenol (línea negra). Este comportamiento es muy similar al observado para la micela de SDS en agua.

Análogamente al estudio con SDS, se obtuvo la función de distribución radial del SPAN 80 con fenol, éste se muestra en la figura 7.11. La interacción que se da a menor distancia se da también entre la cabeza polar del tensoactivo y el grupo  $OH$  del fenol (línea negra), sin embargo, es de menor intensidad que la presentada con el SDS. A distancias similares se presentan las otras tres interacciones, siendo la de mayor intensidad la interacción entre la cola del tensoactivo y el átomo opuesto al grupo hidroxilo (H4-E3 color azul). Esto nos habla de que en ambos casos (SDS y SPAN 80) se da una inserción de las moléculas de fenol en la micela.



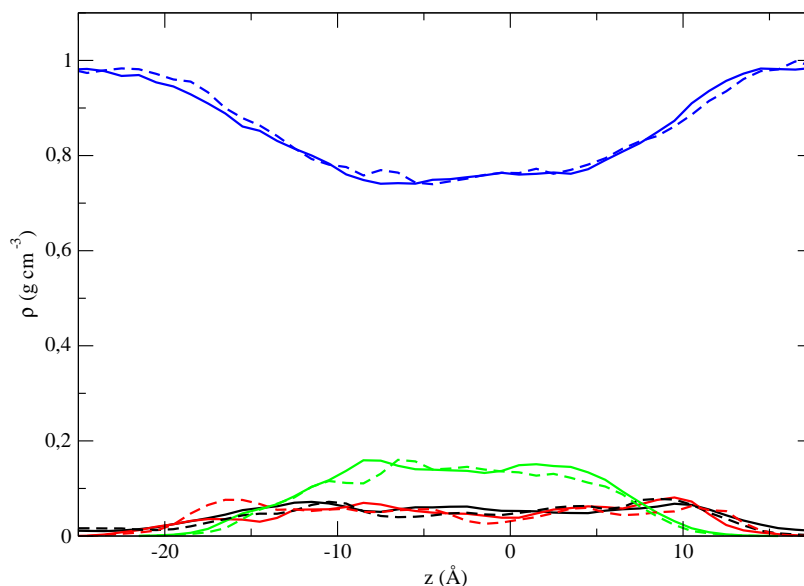
**Figura 7.11:** Función de distribución radial de la interacción SPAN 80/fenol en agua. En negro HF-OS, en rojo HF-E3, en verde H4-OS y en azul H4-E3.

Para este sistema se encontró que para una concentración inicial de fenol= $7.187 \times 10^{-3}$  (fracción mol  $x_{fen}$ ), se da una *adsorción* menor que para el SDS, siendo la concentración en fracción mol de fenol adsorbida en SPAN 80 de  $5.597 \times 10^{-3}$  (77.87 %), mientras que para el mismo número de fenoles agregados en SDS se obtuvo una adsorción del 90.51 %.

Al aumentar la concentración de fenol inicial en el sistema con el tensoactivo no iónico la concentración adsorbida aumentó. Al comenzar con una concentración  $x_{fen}$  de  $8.079 \times 10^{-3}$ , la concentración adsorbida fue de  $6.034 \times 10^{-3}$  (74.68 %), valor que continuó aumentando, de manera que al iniciar con una concentración de  $8.968 \times 10^{-3}$ , la concentración adsorbida fue de  $7.269 \times 10^{-3}$  (81.06 %). Es decir, aunque el sistema con SPAN 80 presenta una menor adsorción de fenoles a concentraciones bajas que la del sistema con SDS, la capacidad de adsorción se ve aumentada al aumentar la concentración de fenoles mientras que en el SDS la concentración adsorbida de fenol

no cambia al aumentar su concentración inicial.

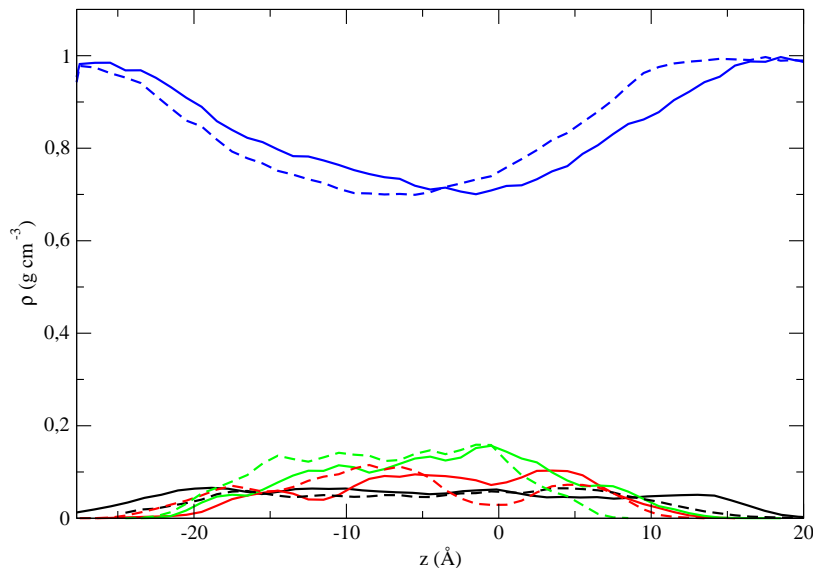
Para tratar de explicar el por qué la micela de SPAN permite una mayor adsorción de fenol en la micela al aumentar la concentración de fenol, mientras que el SDS no, se obtuvieron los perfiles de densidad a dos concentraciones iniciales de fenol distintas, correspondientes a 40 y 45 moléculas de fenol es decir una fracción mol en el SDS de  $7.173 \times 10^{-3}$  y  $8.063 \times 10^{-3}$ , mientras que en el SPAN es una fracción mol de fenol de  $7.187 \times 10^{-3}$  y  $8.079 \times 10^{-3}$ . Estos perfiles se muestran en las imágenes 7.12, 7.13. Es importante mencionar que por fines de apreciación sólo de muestra el área del agregado micelar y que las gráficas a las dos diferentes concentraciones fueron empalmadas en el eje  $X$ .



**Figura 7.12:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS y en azul sitios del agua. Líneas punteadas  $X_{fen,ini}=7.173 \times 10^{-3}$  y líneas sólidas  $X_{fen,ini}=8.063 \times 10^{-3}$ .

Se puede observar que en el caso de la micela de SDS (figura 7.12) las líneas de ambas

concentraciones se empalman casi perfectamente, es decir no hay ningún cambio en la estructura micelar o en el acomodo de las moléculas de fenol en la estructura, por lo que una vez saturada la micela de las moléculas de fenol, no se presenta una mayor adsorción.



**Figura 7.13:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $X$  (izquierda) y  $Y$  (derecha) del sistema SPAN 80/fenol en agua. En negro sitios de fenol, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN y en azul sitios del agua. Líneas punteadas  $X_{fenini}=7.187 \times 10^{-3}$  y líneas sólidas  $X_{fenini}=8.079 \times 10^{-3}$ .

En el caso del fenol en la micela de SPAN 80 (figura 7.13) se observa un comportamiento distinto al anterior. En este caso las líneas correspondientes al agua (azul) y al fenol (negro) se comportan de manera diferente en las dos concentraciones estudiadas. A mayor concentración (líneas sólidas) la concavidad observada en el agua se ensancha, lo cual habla de un crecimiento del espacio ocupado por el agregado micelar. Además se observa que al aumentar la concentración de fenol se produce un recubrimiento en la parte externa del agregado de SPAN 80, se puede ver que la densidad de fenol en el área de la micela es la misma en las dos concentraciones. Lo



anterior indicaría que inicialmente las moléculas de fenol se introducen dentro de la micela evitando así el contacto con las moléculas de agua, pero una vez saturados estos sitios al interior de la micela, las nuevas moléculas de fenol se colocan en el exterior del agregado micelar interactuando con las cabezas polares, lo cual explicaría que al aumentar la concentración de fenol, aumenta la concentración adsorbida en la micela.

## 7.2. Adsorción en Superficie de los Tensoactivos.

En esta sección se muestran los resultados para la interacción de los tensoactivos en las tres superficies estudiadas:

- Dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )
- Grafito

Los resultados se muestran a manera de perfil de densidad y distribución angular, así como las configuraciones finales para cada sistema.

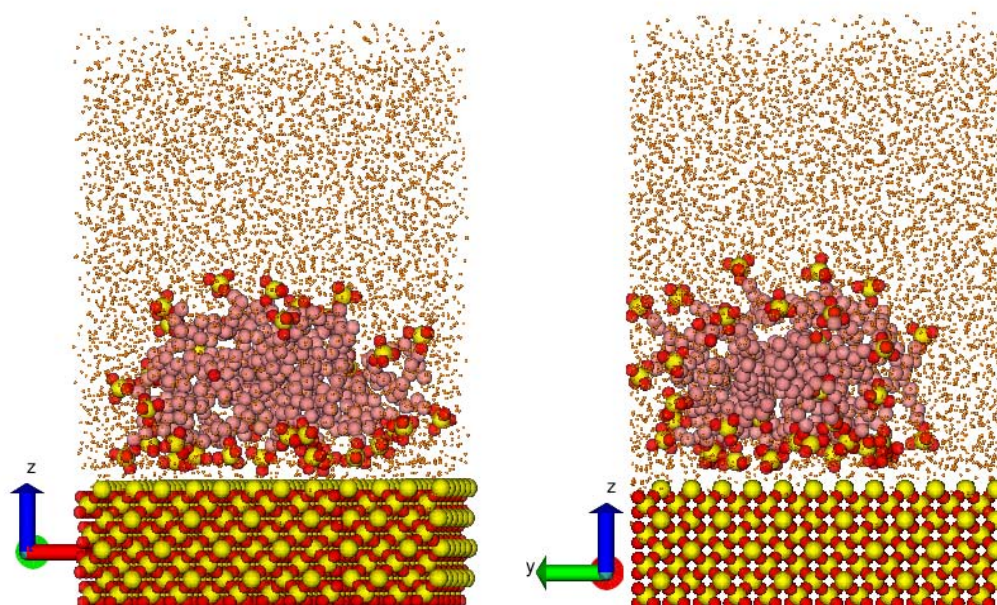
Los sistemas consistieron de 3000 moléculas de agua y 36 moléculas de tensoactivo en el caso del SDS ( $x_{SDS}=1.185 \times 10^{-2}$ ) ó 25 moléculas en el caso del SPAN 80 ( $x_{SPAN}=8.264 \times 10^{-3}$ ). La configuración inicial de cada sistema consistió en una capa de tensoactivos perpendiculares al eje  $Z$  orientados con la cabeza polar a la superficie a una distancia tensoactivo-superficie de 6 Å. Las moléculas de agua se colocaron aleatoriamente dentro de la celda de simulación con una densidad de 1 g/cc.

En estos sistemas las admicelas se formaron en los primeros 6 ns de simulación de manera que el tiempo total de simulación fue de 10 ns, tiempo en el que se comprobó

que ya no había cambios en la estructura ni en la energía total del sistema. Los resultados mostrados son promedios para los últimos 2 ns de simulación.

### 7.2.1. Dióxido de Silicio

SDS

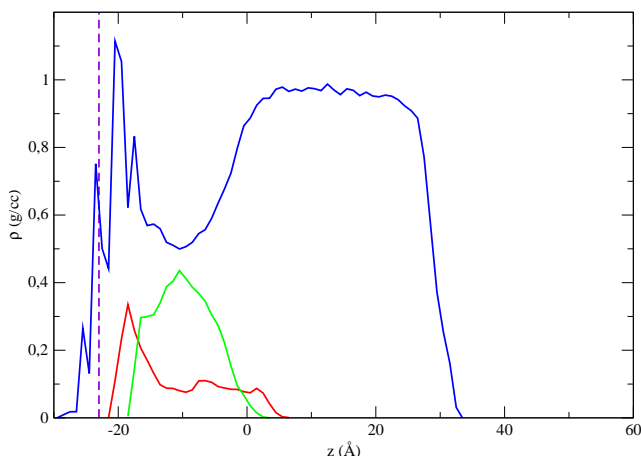


**Figura 7.14:** Configuración final de SDS en agua sobre la superficie de dióxido de silicio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color amarillo los átomos de azufre, en rosa las colas hidrocarbonadas, la superficie se representa en color rojo (oxígeno) y amarillo (silicio) y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

En la figura 7.14 se muestra la configuración final obtenida para el sistema SDS/Agua en dióxido de silicio y en la figura 7.15 se muestra el perfil de densidad correspondiente a este sistema.

En el perfil de densidad se puede observar que una gran cantidad de moléculas de agua

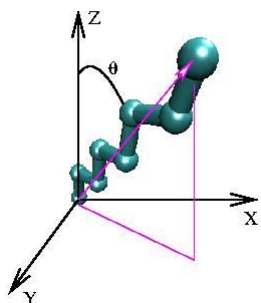
(línea azul) se encuentran adsorbidas en la superficie, incluso penetran la superficie, pues se encuentran en valores de  $Z$  menores a los de la superficie sólida representada por la línea punteada violeta. De esta manera lo primero que se adsorbe en la superficie son las moléculas de agua.



**Figura 7.15:** Perfil de densidad máximo en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/agua en dióxido de silicio. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas. La línea punteada indica la posición de la superficie sólida.

Sobre las moléculas de agua adsorbidas en la superficie se colocan las moléculas de SDS. Se puede ver que las cabezas polares del SDS (fig 7.15 rojo) son las que se adsorben más cerca de la superficie. Además se observa la formación de una estructura micelar, donde las cadenas hidrocarbonadas evitan el contacto con el agua y las cabezas polares se encuentran rodeando la estructura con una ligera preferencia a la superficie sólida (máximo a 3 Å de la superficie).

### Distribución Angular



**Figura 7.16:** Ejemplo de la proyección y ángulo utilizados para obtener la distribución angular de una cadena hidrocarbonada.

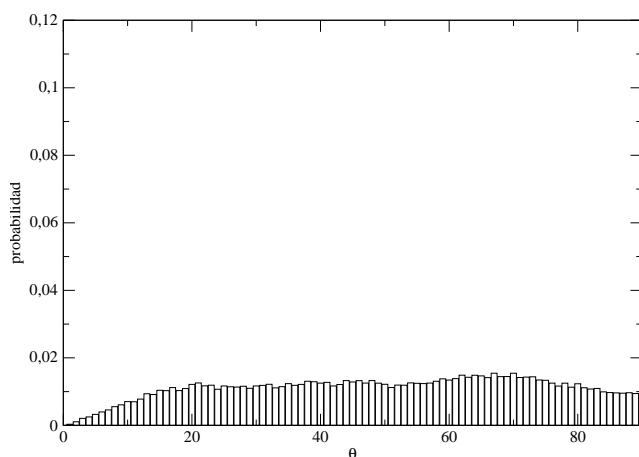
Para conocer más acerca del comportamiento de los tensoactivos y la influencia de la

superficie sólida se realiza un perfil angular, el cual es una distribución de los ángulos  $\theta$  que las moléculas forman con respecto al vector normal a la superficie sólida (ver figura 7.16),

$$\cos\theta_i = \left( \frac{\Delta Z_i}{\Delta r_i} \right) \quad (7.5)$$

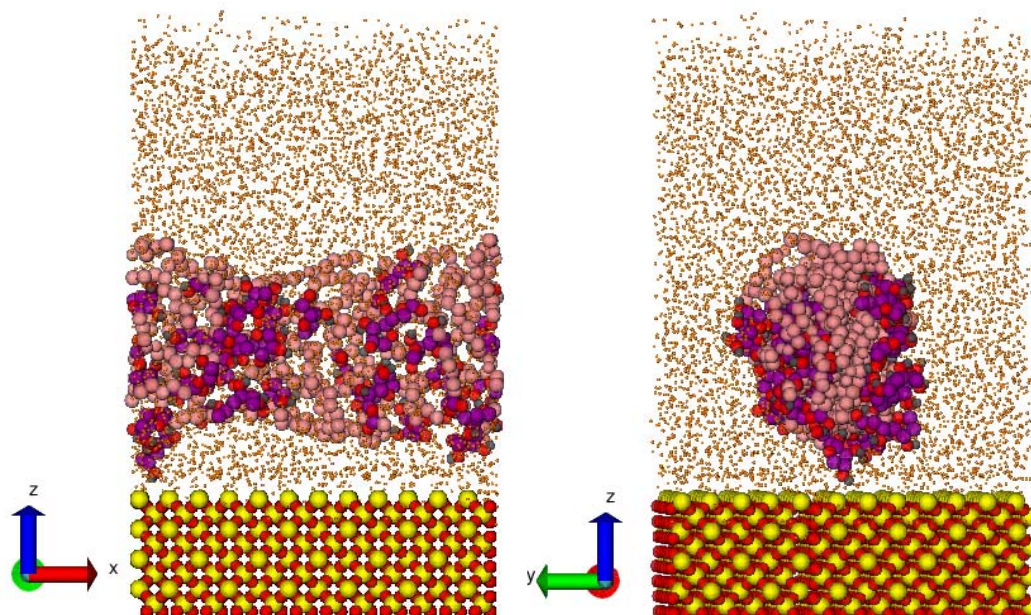
donde  $\Delta Z_i$  es la proyección en el eje  $Z$  del vector formado por la cadena hidrocarbonada y  $\Delta r_i$  es la dimensión de este vector. Este cálculo se realiza para las colas hidrocarbonadas de los moléculas tensoactivas.

En la figura 7.17 se muestra la distribución de ángulos de las cadenas hidrocarbonadas de SDS con base al vector perpendicular a la superficie de dióxido de silicio. Se puede observar que no hay una preferencia de orientación de las moléculas de SDS lo cual sugiere una baja influencia de la superficie sobre las colas hirofóbicas del SDS, posiblemente debido a la capa de moléculas de agua que se colocan entre la superficie y la micela.



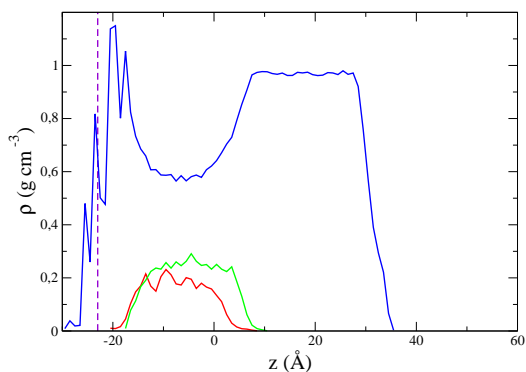
**Figura 7.17:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SDS en  $\text{SiO}_2$ .

## SPAN 80

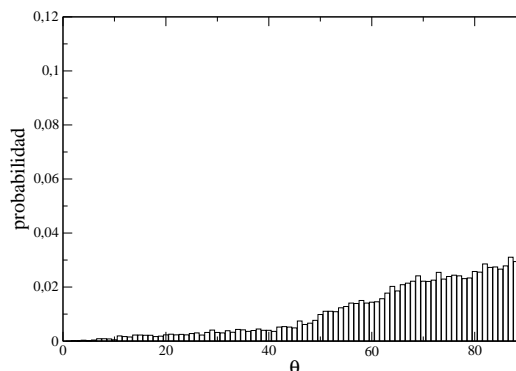


**Figura 7.18:** Configuración final de SPAN 80 en agua sobre la superficie de dióxido de silicio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color amarillo los átomos de silicio, en rosa las colas hidrocarbonadas, en púrpura las carbonos de las cabezas polares y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua.

En la figura 7.18 se muestra la configuración final obtenida para el sistema SPAN 80/agua en dióxido de silicio. Se observa en la dirección  $X$  un agregado que se extiende a lo largo de toda la celda (izquierda), mientras que en la dirección  $Y$  (derecha) se observa las moléculas tensoactivas concentradas en un área circular, con lo que el agregado formado presenta una estructura cilíndrica con la base en el plano  $X$ - $Z$ . Experimentalmente se ha observado que el SPAN 80 tiende a formar bicapas o vesículas en el proceso de encapsulamiento de fármacos [116, 117]



**Figura 7.19:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/Agua en dióxido de silicio. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN 80 y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80. La línea violeta marca la posición del sólido.



**Figura 7.20:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80 en  $\text{SiO}_2$ .

El perfil de densidad obtenido para este sistema se muestra en la figura 7.19, en la cual se puede observar, una vez más, la adsorción de moléculas de agua dentro y sobre la superficie (línea azul) representada por la densidad de agua con valores de  $Z$  por debajo de la línea violeta. Las moléculas del tensoactivo se encuentran al menos a una distancia de  $4 \text{ \AA}$  de la superficie sólida y en este perfil de densidad no se observa una preferencia obvia de un sitio por la superficie sólida pues tanto cabezas polares (rojo) como colas hidrocarbonadas (verde) se sitúan a la misma distancia del  $\text{SiO}_2$ .

Se puede observar que la presencia de las moléculas tensoactivas tiene un efecto sobre la adsorción de agua en la superficie sólida. Por debajo de la posición de la superficie se observa la formación de tres picos correspondientes a la adsorción de agua dentro de la superficie (línea azul) con una densidad correspondiente de  $0.02$ ,  $0.49$  y  $0.81 \text{ g/cc}$ , mientras que con la misma superficie pero con el tensoactivo iónico SDS (ver figura

7.15), se observan los mismos 3 picos pero con densidades menores (0.01, 0.26 y 0.75 g/cc). Se trata de una pequeña pero apreciable diferencia que también fue observada en el estudio realizado previamente por Edgar Nuñez [118], en el cual se calculó la orientación de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie encontrándose que cuando se agrega SPAN las moléculas de agua toman una orientación mucho más definida, con su momento dipolar orientado perpendicularmente a la superficie, mientras que en el SDS esta orientación no fue tan definida. Además, Nuñez encontró que las moléculas de agua tienen una posición preferencial muy bien definida sobre la superficie de dióxido de silicio, los oxígenos del agua se colocan sobre los átomos de silicio mientras que los hidrógenos del agua se coordinan con los átomos de oxígeno de la superficie. Es así que la adsorción de las moléculas de agua en la superficie del  $\text{SiO}_2$  se lleva a cabo de una manera muy definida y estructurada, sin embargo, cuando se agregan las moléculas de SDS los efectos electrostáticos presentados por esta molécula en la interfase sólido/líquido no hacen posible esta interacción tan ordenada de las moléculas de agua, mientras que el SPAN 80 al no presentar carga permite un mayor orden y ocupación de la superficie por las moléculas de agua.

También se calculó el perfil angular del SPAN 80, encontrando una ligera preferencia de las moléculas para orientarse de manera paralela a la superficie con un ángulo preferencial de  $90^\circ$  con respecto a la superficie (figura 7.20).

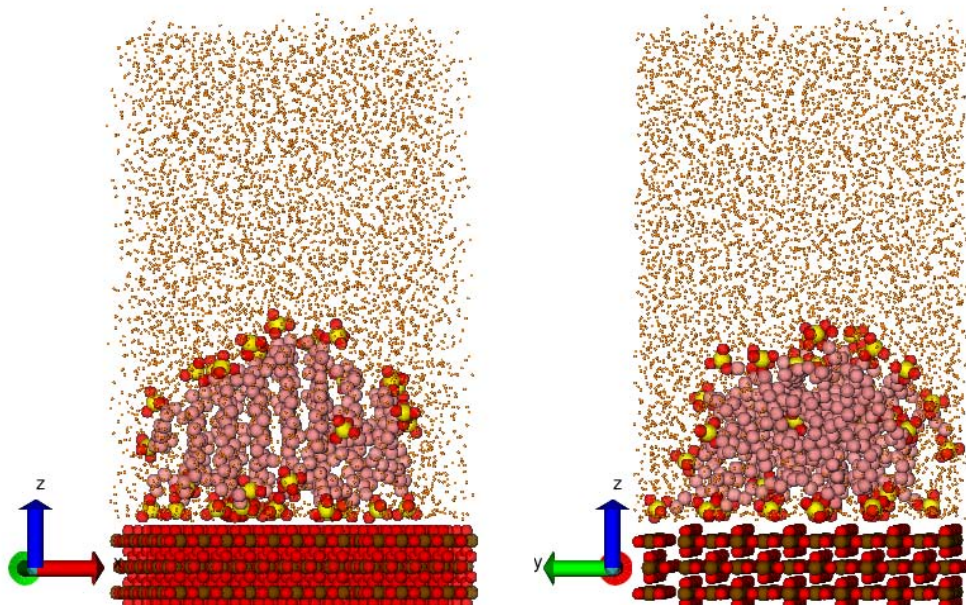
Aunque en este sistema la superficie parece tener un efecto mayor sobre la estructura formada por las moléculas tensoactivas de SPAN 80 ya que se obtiene un ángulo preferencial de  $90^\circ$ , mientras que en el caso del SDS no hay un ángulo preferencial (figura 7.17), se puede observar que la atracción de la superficie es mayor con las cabezas del SDS, debido a efectos electrostáticos, que con la cabeza del SPAN 80, como muestran los perfiles de densidad. El SDS muestra un pico de densidad de 0.34 g/cc que comienza a  $1.5\text{\AA}$  de la superficie sólida (fig. 7.15) mientras que en el caso del SPAN 80 (fig. 7.19) el primer pico correspondiente a las cabezas polares inicia a  $3\text{\AA}$



de la superficie con una densidad de 0.24 g/cc. Es así que aunque ambos tensoactivos consisten de una cola hidrogenada y una cabeza polar, el efecto electrostático es importante en la atracción de las moléculas a la superficie y por tanto en la formación de las admicelas.

## 7.2.2. Dióxido de Titanio

SDS



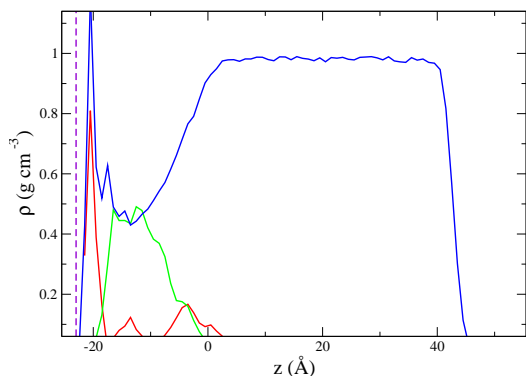
**Figura 7.21:** Configuración final de SDS en agua sobre la superficie de dióxido de titanio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color café los átomos de titanio, en rosa las colas hidrogenadas y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

La configuración final del SDS en la superficie de  $\text{TiO}_2$  en su fase conocida como *Rutilo* con orientación de la celda (110) se muestra en la figura 7.21. Se observa la

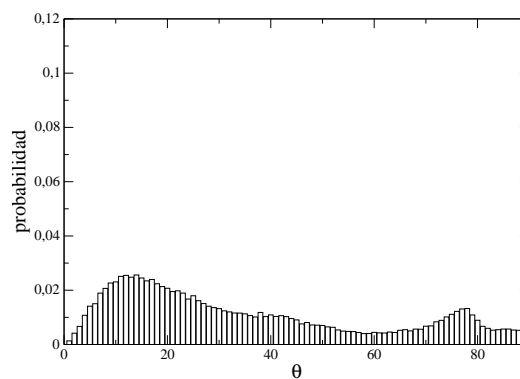


formación de un agregado donde las cabezas polares del SDS se encuentran orientadas al exterior del agregado y aparentemente son estas mismas cabezas polares las que se adsorben en la superficie.

Para estudiar un poco más la formación de una *admicela*, se calculó el perfil de densidad en el eje  $Z$  de este sistema, los resultados se muestran en la figura 7.22 donde se confirma que, en efecto, las cabezas polares del SDS se adsorben inmediatamente a la superficie (línea roja), mientras que las colas hidrocarbonadas se encuentran a mayor distancia de la superficie (línea verde). Este perfil de densidad nos confirma la formación de un agregado en el sólido, el cual se encuentra rodeado de las cabezas polares del tensoactivo. La atracción de las cabezas polares a la superficie es mucho más marcada que la presentada en el dióxido de silicio, en este caso la densidad de cabezas en la superficie alcanza un valor superior a 0.8 g/cc a 2 Å de la superficie, mientras que en el SiO<sub>2</sub> de 0.34 g/cc a 4 Å de la superficie.



**Figura 7.22:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/agua en dióxido de titanio. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS. La línea violeta marca la posición del sólido.



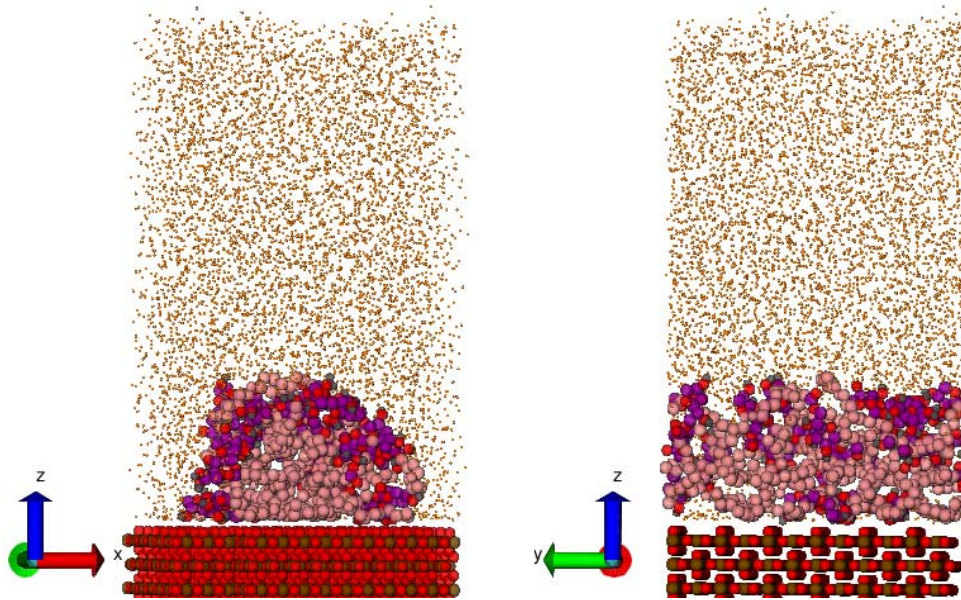
**Figura 7.23:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SDS en TiO<sub>2</sub>.

Además esta presencia de las cabezas polares sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ , hace que se lleve a cabo la formación de una capa de moléculas de agua a una distancia de 3 Å del sólido, sin embargo en este caso no hay penetración de las moléculas de agua en la superficie.

La distribución de ángulos de las cadenas hidrocarbonadas del SDS para este sistema (figura 7.23) muestra una frecuencia máxima de ángulo cercana a  $17^\circ$ , de esta forma la alta atracción de la superficie con las cabezas polares del tensoactivo provoca que las moléculas se coloquen de manera preferentemente perpendicular a la superficie formando una estructura similar a una bicapa que recubre lo más posible las colas hidrocarbonadas evitando su contacto con el agua. Experimentalmente se ha encontrado la formación de agregados micelares de tipo bicapas sobre una superficie de dióxido de titanio utilizando el tensoactivo aniónico *p*-3-nonilbencensulfonato (SNBS) [119], en este estudio se observó la formación inicial de una capa de SNBS orientados perpendicularmente a la superficie con las cabezas sobre el sólido y posteriormente se forma otra capa sobre la primera ahora con las cabezas orientadas al agua obteniéndose una estructura de bicapa similar a la formada por el SDS en la misma superficie.

## **SPAN 80**

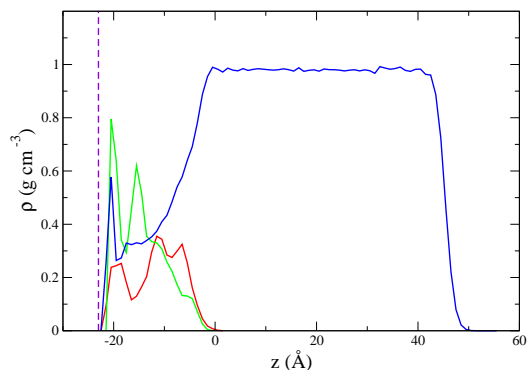
La configuración final obtenida para el surfactante no-iónico SPAN 80 en contacto con la superficie de  $\text{TiO}_2$  se muestra en la figura 7.24. Para este sistema, se observa la formación de un agregado que recubre la superficie a lo largo del eje *Y*, mientras que en la dirección *X* se forma una estructura curvada con forma semejante a un semicírculo con lo que se obtiene una estructura semicilíndrica con su base en el plano *X-Y*. Además se puede apreciar que los átomos que forman parte de las cabezas polares del SPAN 80 se encuentran orientados hacia el exterior del cilindro.



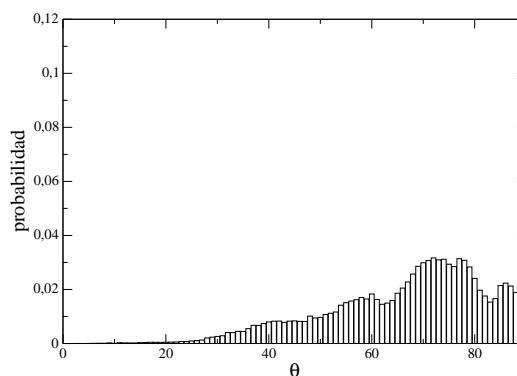
**Figura 7.24:** Configuración final de SPAN 80 en agua sobre la superficie de dióxido de titanio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color café los átomos de titanio, en rosa las colas hidrocarbonadas, en púrpura los carbonos de las cabezas polares y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

En la figura 7.25 se muestra el perfil de densidad obtenido. El sistema muestra la formación de capas paralelas a la superficie de cadenas hidrocarbonadas (línea verde) representada por varios picos consecutivos, mientras que la atracción de las cabezas polares es menor siendo mayor su presencia en el agua que en la superficie sólida (línea roja). Además se puede observar que de manera paralela al SDS en la misma superficie, las moléculas del tensoactivo se adsorben inmediatamente en la superficie, pero en este caso se pueden encontrar tanto las cabezas polares en la superficie como una densidad de 0.8 g/cc de colas hidrocarbonadas en la superficie, mientras que en el caso del SDS solamente se presentan cabezas polares inmediatas a la superficie. Esta presencia de colas en la superficie y una densidad menor de cabezas polares provoca

que la densidad de las moléculas de agua en esta zona sea menor que la presentada por el SDS (fig. 7.22), pues son las cabezas polares de los tensoactivos las que atraen a las moléculas de agua a la superficie que es típicamente hidrofóbica.



**Figura 7.25:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/Agua en dióxido de titanio. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN 80 y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80. La línea violeta marca la posición del sólido.

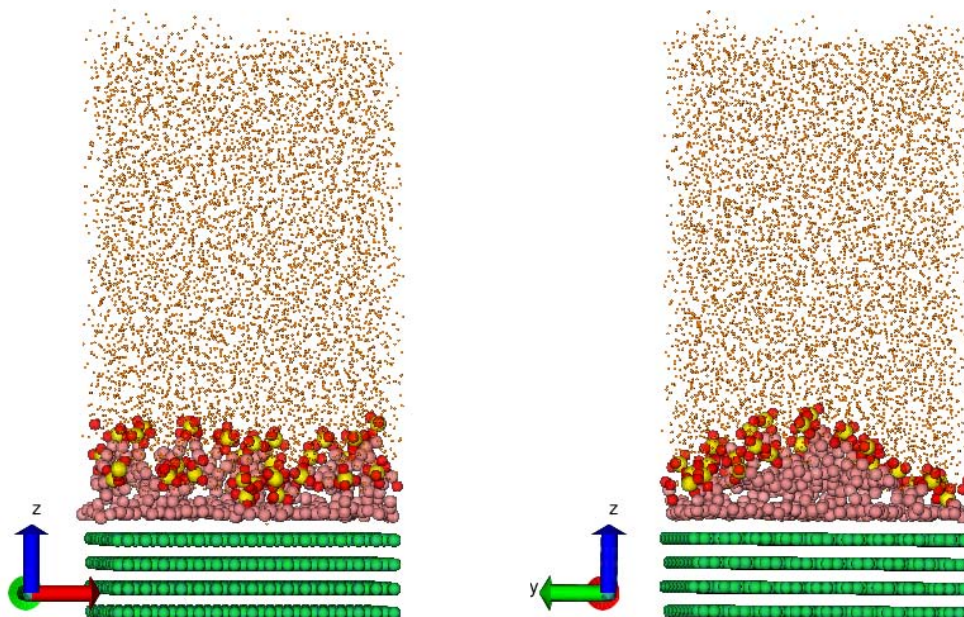


**Figura 7.26:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80 en  $\text{TiO}_2$ .

La formación de capas adsorbidas de las colas hidrocarbonadas se confirma con el perfil angular (figura 7.26), el cual presenta una preferencia de ángulos con valores altos, lo que habla de un arreglo paralelo a la superficie. De manera que la estructura agregada en la superficie tiene estructura curvada donde directamente en la superficie los tensoactivo se colocan paralelos a la superficie, cola contra cola y sobre éstas se colocan las demás moléculas de tensoactivo evitando así el contacto de sus parte hidrofóbicas con el agua por medio de una estructura redondeada.

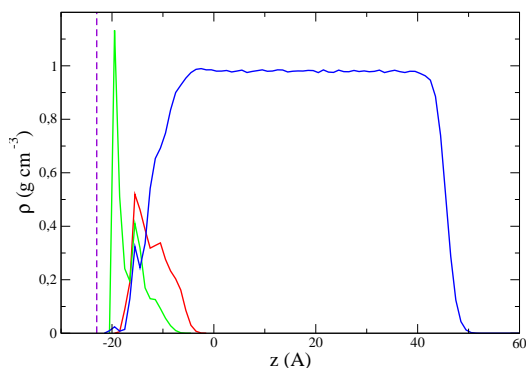
### 7.2.3. Grafito

SDS

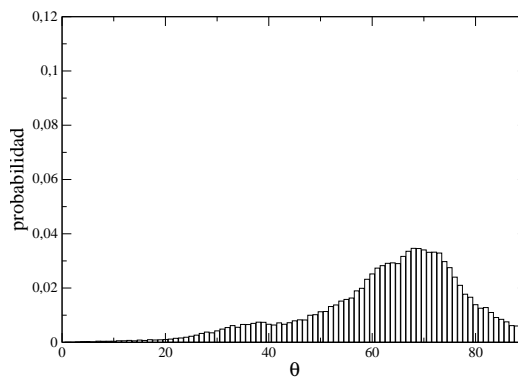


**Figura 7.27:** Configuración final de SDS en agua sobre la superficie de grafito en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en verde los átomos de grafito, en rosa las colas hidrocarbonadas y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

También estudiamos la interacción de los tensoactivos con una superficie de grafito hexagonal, como ejemplo de superficie orgánica. La configuración final para la interacción del tensoactivo iónico SDS en esta superficie se muestra en la figura 7.27. Se puede observar en esta configuración que a lo largo del eje  $X$  las moléculas forman un agregado alargado donde las colas hidrocarbonadas se encuentran en la superficie y las cabezas polares en contacto con el agua. En el eje  $Y$  se observa la formación de una estructura redondeada con las cabezas polares en el exterior.



**Figura 7.28:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/agua en grafito. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS. La línea violeta marca la posición del sólido.



**Figura 7.29:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SDS en grafito.

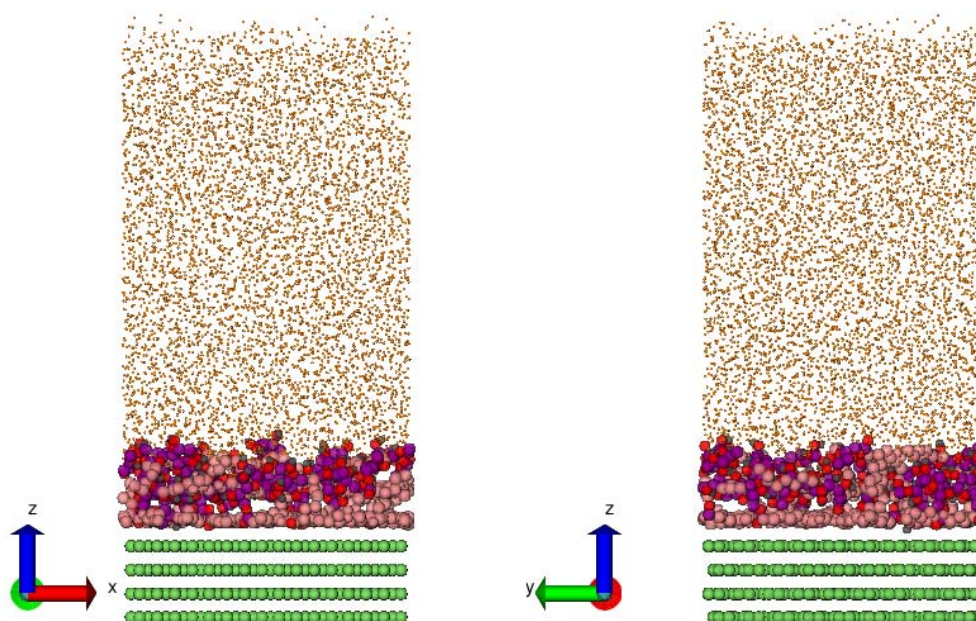
El perfil de densidad másico de este sistema confirma que son las colas hidrocarbonadas quienes se colocan primeramente en la superficie (fig. 7.28 línea verde). La densidad de colas hidrocarbonadas en la superficie es la más alta alcanzada en los sistemas hasta aquí estudiados, siendo cercana a la densidad numérica del bulto de agua (línea azul), además parece presentar un arreglo en capas paralelas a la superficie pues se observan dos picos muy definidos cercanos a la superficie representada por la línea punteada color violeta. Las cabezas del tensoactivo se colocan sobre estas colas hidrocarbonadas recubriéndolas. Finalmente se puede notar la escasez de agua adsorbida sobre la superficie, debido tanto a la saturación de colas hidrocarbonadas como al carácter hidrofóbico de la superficie.

La distribución angular de las colas hidrocarbonadas de SDS sobre grafito muestra una preferencia de las moléculas a la horizontalidad, es decir a colocarse de manera casi paralela a la superficie en una estructura de tipo semi-cilíndrica. Experimentalmente se ha observado la formación de admicelas semi-cilíndricas de SDS en grafito que crean



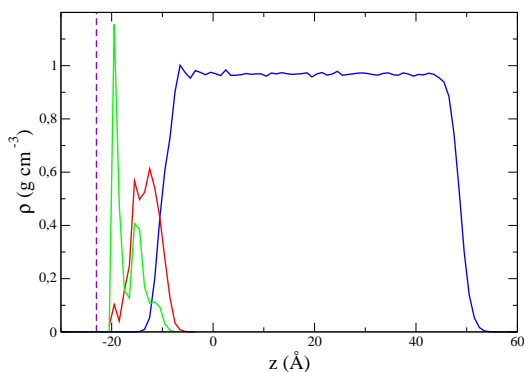
estructuras periódicas a lo largo de la superficie lo cual coincide con lo observado en la configuración final del sistema [120].

## SPAN 80

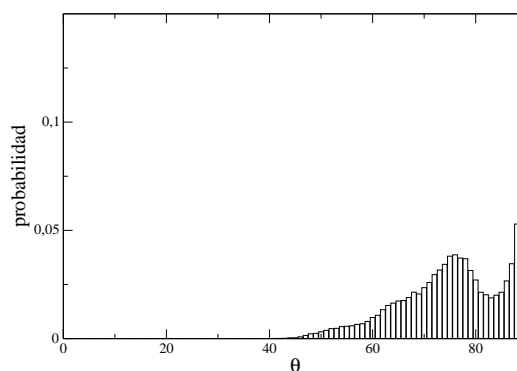


**Figura 7.30:** Configuración final de SPAN 80 en agua sobre la superficie de grafito en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color verde los átomos de grafito, en rosa las colas hidrocarbonadas, en púrpura los carbonos de las cabezas polares y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

La configuración final del tensoactivo no iónico SPAN 80 en grafito se muestra en la figura 7.30 donde se observa que, tanto en el plano X-Z como en el Y-Z, se forma un agregado alargado, el cual no parece presentar estructura particular, se observan átomos pertenecientes a las cabezas polares del tensoactivo, representadas por sitios púrpuras y rojos, tanto en la base del agregado como en la parte superior y a lo largo de todo este.



**Figura 7.31:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/agua en grafito. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN 80 y en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80. La línea violeta marca la posición del sólido.



**Figura 7.32:** Distribución angular, respecto al vector perpendicular a la superficie, de las colas hidrocarbonadas de SPAN en grafito.

En la figura 7.31 se muestra el perfil de densidad a lo largo del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/Grafito. Al igual que en el sistema de grafito con SDS se observa la formación de una capa de tensoactivos fuertemente adsorbida en la superficie, seguido por una segunda capa adsorbida e incluso una tercera de menor densidad (línea verde). Una pequeña cantidad de cabezas polares se colocan en la superficie, pero la mayoría parece traslaparse con la segunda y tercera capa de colas hidrocarbonadas (línea roja), en este caso la ausencia de agua en la superficie sólida es aún más marcada que la presentada con SDS (fig. 7.28), presentándose una densidad de *ceró* de agua hasta  $9 \text{ \AA}$  por arriba de la superficie (línea azul), lo cual nos habla de un recubrimiento total de la superficie por el tensoactivo.

El perfil angular muestra una muy marcada preferencia de las moléculas de SPAN a colocarse totalmente paralelas a la superficie, siendo la frecuencia de ángulo máxima igual a  $90^\circ$  respecto al vector normal a la superficie de grafito. Estos resultados están de



acuerdo con lo obtenido experimentalmente donde se ha encontrado que las cadenas hidrocarbonadas se acomodan en capas paralelas a la superficie [121].

Los experimentos computacionales presentados en esta sección ya habían sido realizados anteriormente [118, 122] (excepto el SPAN 80 en grafito) encontrándose las mismas estructuras descritas en este trabajo. La construcción de estas estructuras fue necesaria para poder continuar con la siguiente etapa que es la adsorción de fenol en las superficies modificadas con los tensoactivos, teniéndose respaldo simulacional y experimental sobre la estructura de las admicelas obtenidas en este trabajo.

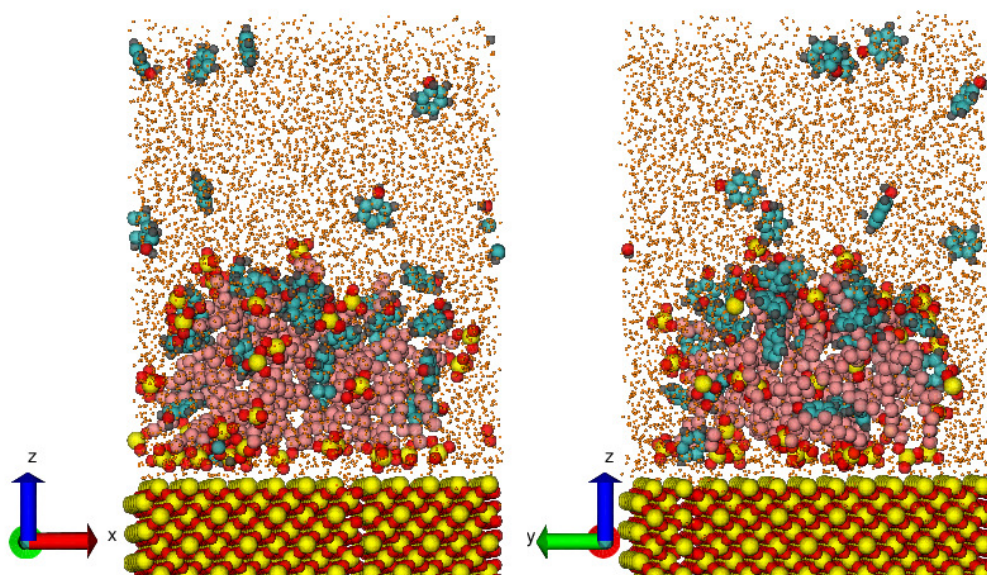
### 7.3. Interacción Fenol/Superficie Modificada

Para estudiar el efecto de cada estructura sobre la adsorción de fenol, una vez formados los agregados de los tensoactivo en presencia de cada una de las superficies sólidas, conocidos como *admicelas*, se adicionó a cada uno de estos sistemas 40 moléculas de fenol, alcanzando una fracción mol de  $1.300 \times 10^{-2}$  en los sistemas con SDS y de  $1.305 \times 10^{-2}$  en los sistemas con SPAN 80. Esto se llevó a cabo colocando las moléculas de fenol en una capa de 10 Å de grosor paralela a la superficie a una distancia de 5 Å entre los tensoactivos y las moléculas de fenol.

Estas simulaciones se realizaron por un tiempo de 10 ns, tiempo en el que ya no se presentaban cambios en la energía total del sistema. Los resultados de esta sección se muestran a manera de perfiles de densidad, funciones de distribución radial, número de moléculas de fenol adsorbidas y coeficientes de difusión.

### 7.3.1. Dióxido de Silicio

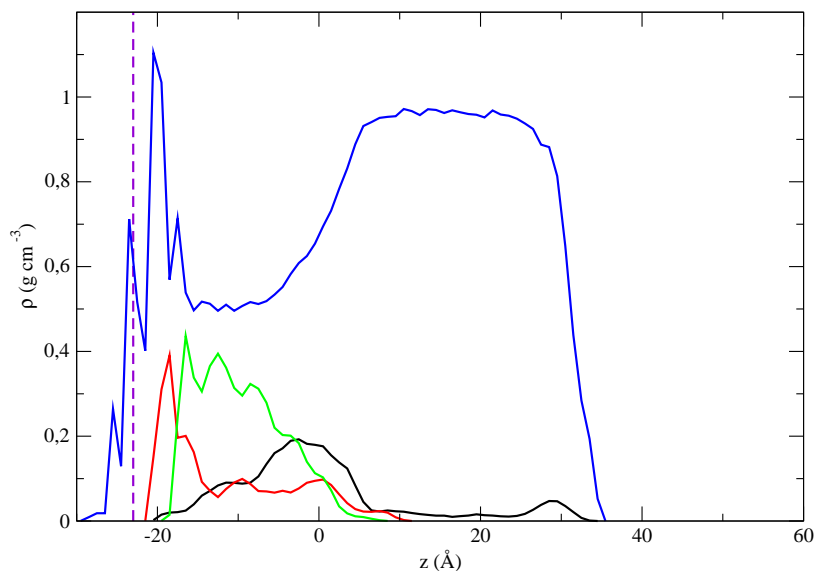
SDS



**Figura 7.33:** Configuración final de fenol en el sistema SDS/Fenol en agua sobre la superficie de  $\text{SiO}_2$  en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color amarillo los átomos de azufre, en rosa las colas hidrocarbonadas, en azul claro los átomos de carbono de fenol, la superficie se representa en color rojo (oxígeno) y amarillo (silicio) y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

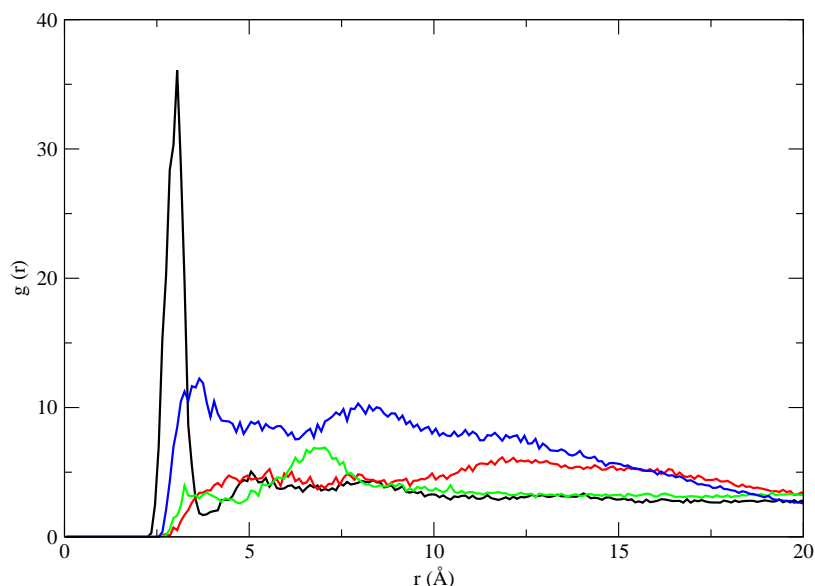
La configuración final del sistema SDS/Fenol en dióxido de silicio se muestra en la figura 7.33. Se observa que la admicela mantiene la estructura presentada sin fenol (fig. 7.15). Una concentración de fenol importante se coloca en la parte superior del agregado y un menor número parece estar en la micela en la parte media y se observa la concentración de fenol restante en la disolución. El perfil de densidad másico en el eje  $Z$  de este sistema (fig. 7.34) muestra que, en efecto, la mayoría de las moléculas

de fenol (línea negra) se encuentran adsorbidas en la parte superior de la micela y unas pocas penetran a valores menores de  $Z$ , una pequeña cantidad se encuentra en la interfase con el aire y aún menos en la disolución acuosa. Por otro lado los picos correspondientes a las cabezas y colas de SDS son similares a los mostrados sin fenol.



**Figura 7.34:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema de SDS/fenol en SiO<sub>2</sub>. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS, en negro los sitios de fenol. La línea violeta marca la posición del sólido.

La función de distribución radial para la interacción SDS/fenol (fig. 7.35) muestra que la interacción mas fuerte se da entre el grupo hidroxilo del fenol y la cabeza del tensoactivo (línea negra), sin embargo, también es importante la interacción contraria entre la cola del tensoactivo y el cuarto hidrógeno del fenol, lo que nos habla de la penetración de las moléculas de fenol en la micela. La altura tan importante de los picos puede deberse a la acumulación de las moléculas de fenol en la parte superior de la admicela, por lo que también la intensidad es mayor que la presentada en el sistema en bulto (ver fig.7.7).

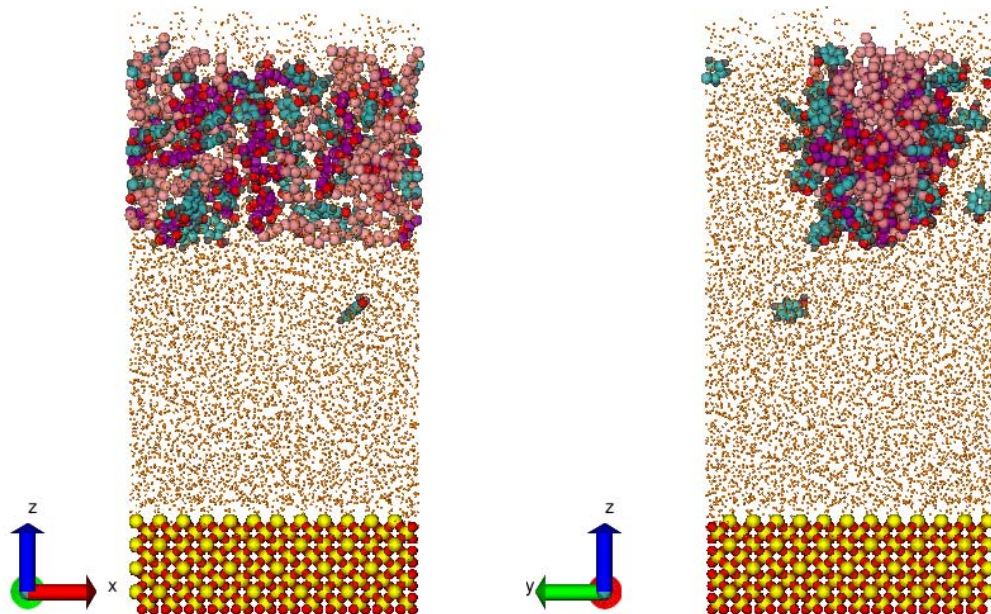


**Figura 7.35:** Función de distribución radial de la interacción SDS/fenol en agua en presencia de SiO<sub>2</sub>. En negro HF-S3, en rojo HF-T3, en verde H4-S3 y en azul H4-T3.

Es importante notar que en los sistemas en superficie no se alcanza la homogeneidad a grandes distancias debido a la formación de las interfases sólido/líquido y líquido vapor por lo que las funciones de distribución radial no llegan al valor de la unidad como en los sistemas en bulto.

## SPAN 80

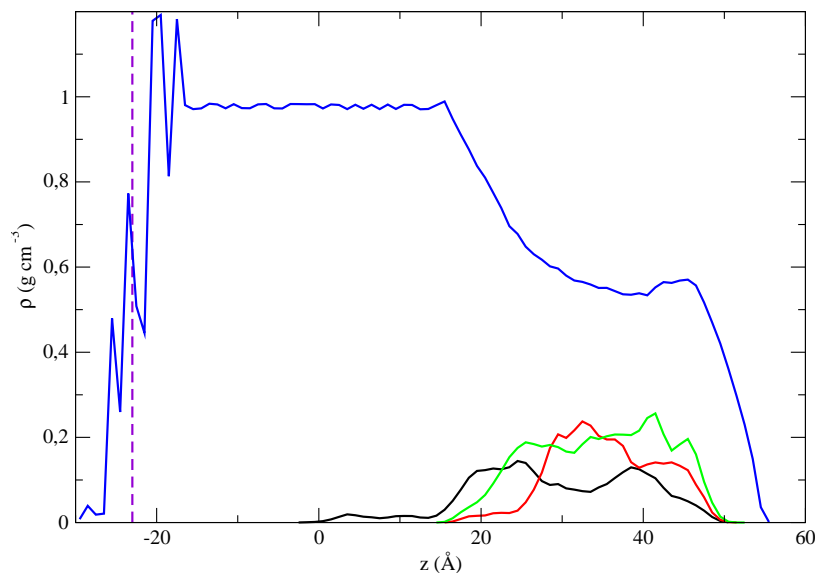
Una vez agregadas las moléculas de fenol a la admicela formada por SPAN 80 en dióxido de silicio se observa que el agregado formado se aleja completamente de la superficie, manteniendo la forma cilíndrica (ver figura 7.36). Esto es también apreciable en el perfil de densidad de la figura 7.37 que muestra la presencia de las moléculas tensoactivas (líneas roja y verde) muy cerca de la interfase agua/aire marcada por el declive de la densidad de agua (línea azul) hasta una densidad de *cero*.



**Figura 7.36:** Configuración final de SPAN 80/fenol en agua sobre la superficie de dióxido de silicio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color amarillo los átomos de silicio, en rosa las colas hidrocarbonadas, en púrpura los carbonos de la cabeza polar, en azul claro los átomos de carbono de fenol y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

Como fue mencionado en la sección anterior la adsorción del SPAN 80 en la superficie de dióxido de silicio es muy débil, presentándose la interacción entre las moléculas tensoactivas y la superficie a una distancia de al menos a  $3 \text{ \AA}$ , separadas por una capa de moléculas de agua adsorbidas en la superficie. Esto no sucedió en el caso del SDS donde se vio una clara interacción entre las cabezas polares del tensoactivo y la superficie sólida a una distancia de  $1.5 \text{ \AA}$  entre ambos. Por esta razón se observa el desprendimiento de la admicela para el SPAN 80 mientras que en el SDS este fenómeno no sucede.

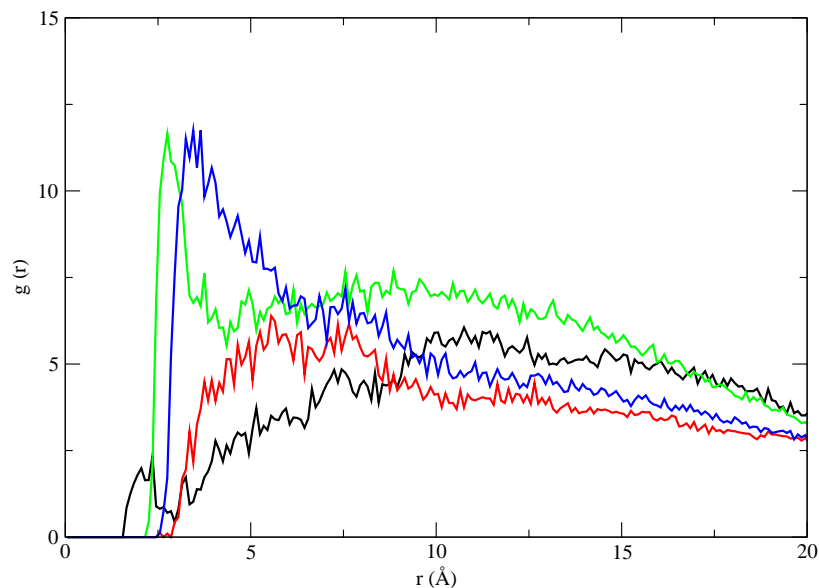
Además en el perfil de densidad de este sistema se observa que en la zona donde



**Figura 7.37:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/fenol en agua en  $\text{SiO}_2$ . En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN 80, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80, en negro los sitios de fenol. La línea violeta marca la posición del sólido.

se presenta el agregado se ve un declive de la densidad de agua (línea azul) hasta una densidad de 0.55 g/cc debido a la ocupación del espacio por el tensoactivo. Las moléculas de fenol se encuentran en su mayoría en la micela, aunque inicialmente los fenoles se colocaron en la parte superior del agregado micelar, una alta densidad de fenol (alrededor de 0.15 g/cc) se desplazó para situarse por debajo de la micela, lo cual podría explicar la separación de la admicela pues la superficie de sílice es hidrofílica y por lo tanto aleja a las moléculas hidrofóbicas como el fenol.

La función de distribución radial mantiene la forma mostrada por el sistema de SPAN 80/Fenol en bulto (ver figura 7.11), donde la primera interacción (mas no la de mayor intensidad) se da entre la cabeza polar del tensoactivo y el grupo  $OH$  del fenol (línea negra), siendo la interacción de mayor intensidad la interacción entre la cola del tensoactivo y el átomo opuesto al grupo hidroxilo (H4-E3 color azul).



**Figura 7.38:** Función de distribución radial de la interacción SPAN 80/fenol en agua en presencia de SiO<sub>2</sub>. En negro HF-OS, en rojo HF-E3, en verde H4-OS y en azul H4-E3.

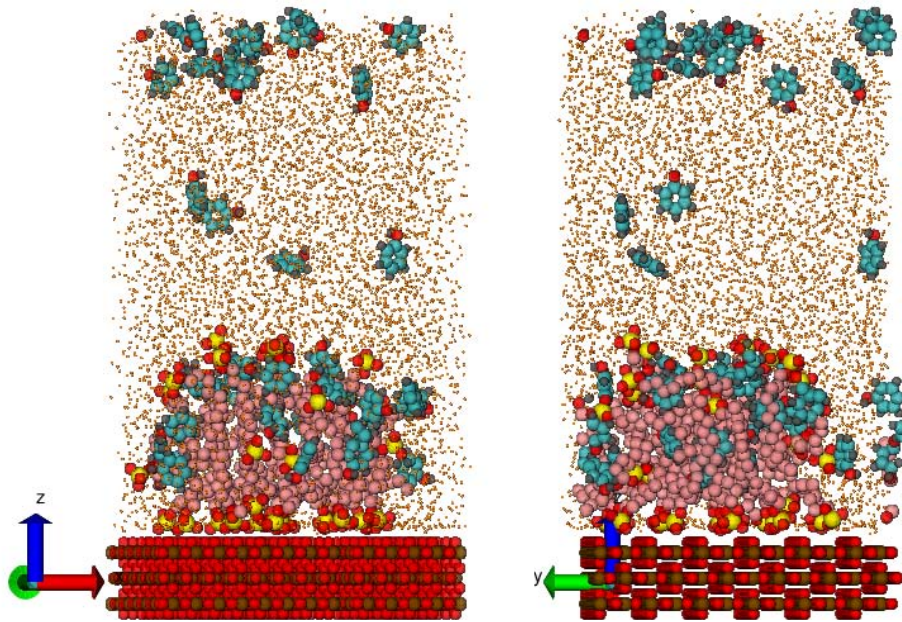
### 7.3.2. Dióxido de Titanio

#### SDS

En la figura 7.39 se muestra la configuración final obtenida para el sistema de SDS/fenol en dióxido de titanio. Se observa que las cabezas polares del tensoactivo se encuentran adsorbidas directamente en la superficie sólida y recubren el agregado micelar en el lado superior de este. Aunque inicialmente el fenol se encontraba más cerca de los tensoactivos que de la interfase agua/aire un número apreciable de fenoles prefiere esta interfase sobre el agregado micelar. Otra parte de fenol se presenta en el bulto de agua y finalmente una cantidad también significativa se encuentra formando parte de la admicela de SDS.

El perfil de densidad en el eje  $Z$  de este sistema, mostrado en la figura 7.40, muestra



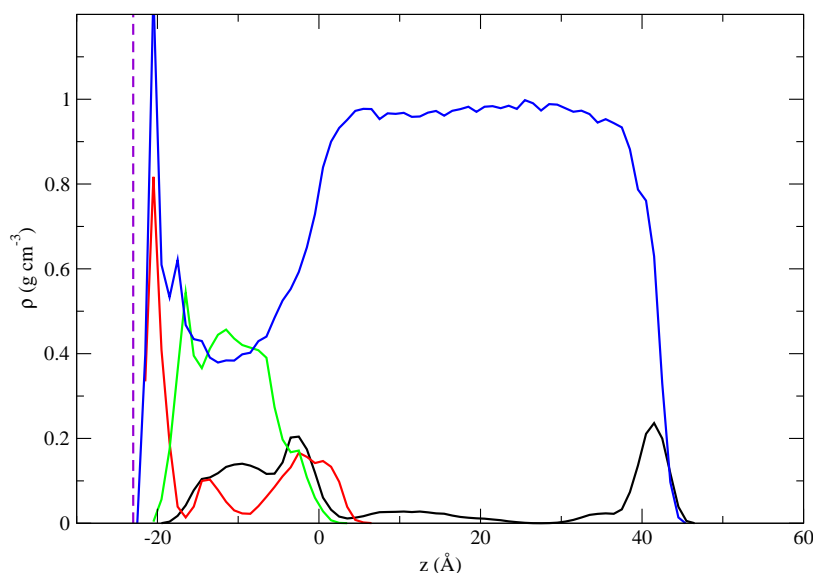


**Figura 7.39:** Configuración final de SDS/fenol en agua sobre la superficie de titanio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en café los átomos de titanio, en rosa las colas hidrocarbonadas, en azul el contraión sodio, en azul claro los átomos de carbono de fenol y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

que en efecto se presenta una densidad alta de fenol (línea negra) en la interfase aire/agua (superior a 0.2 g/cc). Se puede notar que por la forma relativamente similar de la admicela con la del sistema del SDS en  $\text{SiO}_2$  la mayoría de los fenoles que se presenta en la admicela se encuentra en la parte superior de ésta, con un máximo en la densidad a 20 Å del sólido. Sin embargo, también se aprecia una densidad importante de fenol desde 2 Å hasta 18 Å de la superficie que, por el gran recubrimiento de la superficie apreciado en la configuración final, se puede suponer que gran parte de esta densidad de fenoles penetra la micela. Además el perfil de densidad muestra que en efecto se da un recubrimiento de la superficie, por el lado inferior y superior, por las cabezas polares (línea roja) representado por dos picos principales, uno directamente



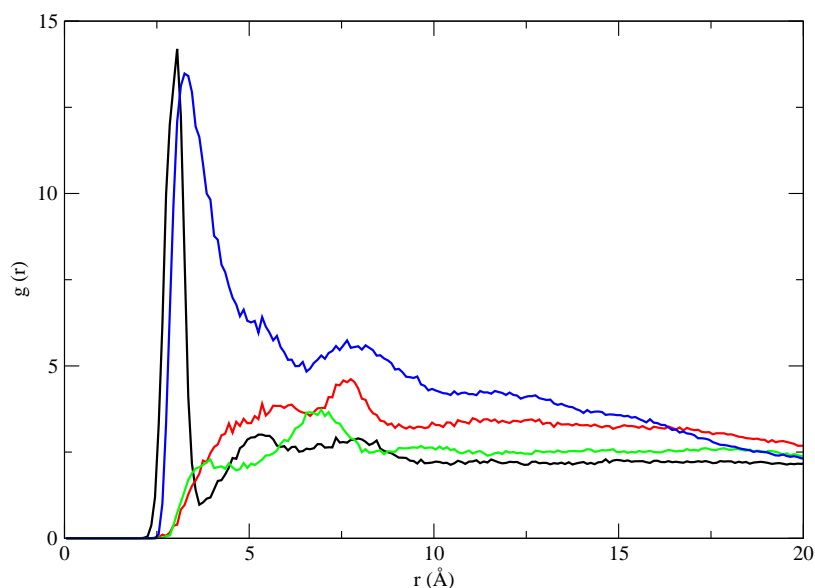
sobre la superficie y otro a una distancia de 23 Å de esta, los cuáles rodean las colas hidrocarbonadas (línea verde) confinadas justo en los límites mostrados por el máximo de estos dos picos de las cabezas.



**Figura 7.40:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SDS/fenol en dióxido de titanio. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS, en negro los sitios de fenol. La línea violeta marca la  $Z$  máxima del sólido.

Por otro lado, la función de distribución radial para la interacción SDS/Fenol en  $\text{TiO}_2$  (figura 7.41) muestra una altura y distancia muy similar para las interacciones HF-S3 y H4-T3, lo cual nos habla de una gran penetración de las moléculas de fenol en la micela de SDS. Esta gráfica muestra un comportamiento muy similar para los picos correspondientes a la interacción HF-S3, HF-T3 y H4-S3 de los observados para el SPAN 80/fenol en bulto (ver fig. 7.11), sin embargo, el pico correspondiente a la interacción H4-T3 aunque se presenta a la misma distancia entre las partículas,

tiene el doble de intensidad en la superficie de  $\text{TiO}_2$  probablemente debido a la gran concentración de cabezas polares del tensoactivo que se colocan en la superficie sólida, así como en la parte superior de la micela, lo cual deja en algún grado expuestas las colas de los tensoactivos en las caras de la micela permitiendo una mayor interacción del fenol con estas.

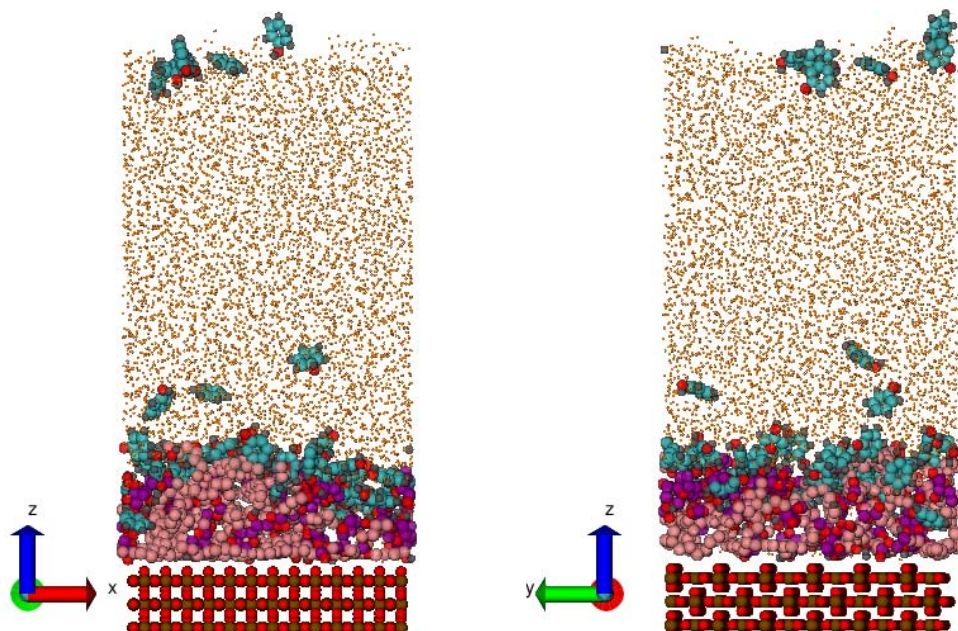


**Figura 7.41:** Función de distribución radial de la interacción SDS/fenol en agua en presencia de  $\text{TiO}_2$ . En negro HF-S3, en rojo HF-T3, en verde H4-S3 y en azul H4-T3.

Más adelante en este trabajo se realiza el análisis cuantitativo del número de moléculas de fenol adsorbido en cada sistema.

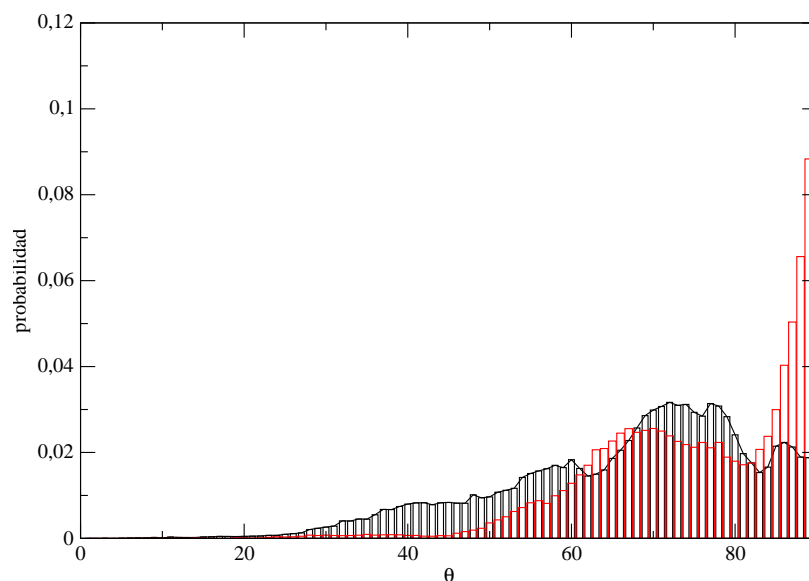
## SPAN 80

En la misma superficie sólida, se estudió la interacción del fenol con la admicela de SPAN 80. La configuración final se muestra en la figura 7.42 donde se puede ver que la admicela formada sin fenol (fig. 7.24) se ve modificada por la presencia de fenol. Ahora la estructura agregada cubre el espacio del sólido a lo largo de ambos ejes, en lugar del espacio sin tensoactivos mostrado en el eje  $X$  sin presencia de fenol.



**Figura 7.42:** Configuración final del sistema SPAN 80/fenol en agua sobre la superficie de dióxido de titanio en el plano X-Z (izquierda) y X-Y (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color café los átomos de titanio, en rosa las colas hidrocarbonadas, en azul claro los átomos de carbono de fenol y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

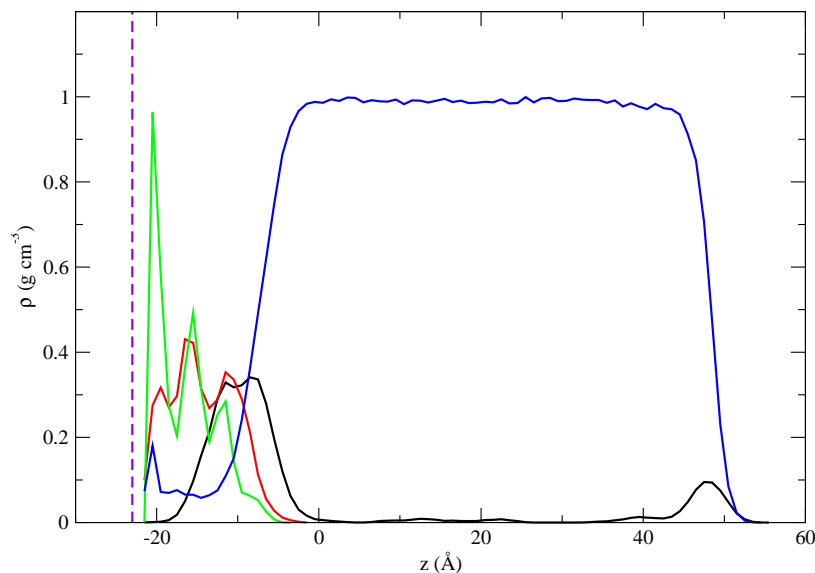
Podemos confirmar la modificación de la estructura micelar calculando el perfil de distribución angular de las colas hidrocarbonadas del tensoactivo una vez agregado el fenol, (fig. 7.43 línea roja) y comparando con el perfil sin fenol (línea negra). Se puede observar que en efecto la admicela se ha visto modificada, obteniéndose ahora una orientación preferente de las moléculas de SPAN 80 a colocarse paralelamente a la superficie en lugar del perfil angular más amplio obtenido antes con moléculas de SPAN 80 donde se formaban ángulos desde  $25^\circ$  hasta  $90^\circ$  con el máximo en  $72^\circ$  respecto al vector normal a la superficie. Además esta modificación también es apreciable en el perfil de densidad (fig. 7.44) donde ahora la densidad de agua en la superficie se ve disminuída con la presencia de fenol, mientras que las colas hidrocarbonadas (color verde) forman 3 picos bien definidos de mayor altura que los



**Figura 7.43:** Distribución angular respecto al vector perpendicular a la superficie de las colas hidrocarbonadas de SPAN 80 en  $\text{TiO}_2$ , sin fenol (negro) y con fenol (rojo).

presentados por el sistema sin fenol (fig. 7.25) y casi completamente empalmados a estos, 3 picos correspondientes a las cabezas hidrocarbonadas, con lo que se concluye que al agregar fenol la estructura de la admicela dio paso a la formación de 3 capas adsorbidas paralelamente a la superficie.

Se cree que en las superficies hidrofóbicas las moléculas tensoactivas, tanto aniónicas y catiónicas como no-iónicas, en superficies hidrofóbicas como el dióxido de titanio tienden a formar agregados de baja curvatura (como las capas paralelas a la superficie observadas con SPAN 80 en grafito), lo que minimiza el contacto de moléculas de agua con la superficie [123]. En el sistema SPAN 80/ $\text{TiO}_2$  se había establecido una estructura semicilíndrica debido a una gran atracción entre las moléculas de SPAN 80 y la repulsión de las colas hidrocarbonadas con el agua. Sin embargo, esta estructura se encontraba en un equilibrio débil de manera que al agregar las moléculas de fenol este equilibrio se rompió y se formó la estructura predicha por la teoría.

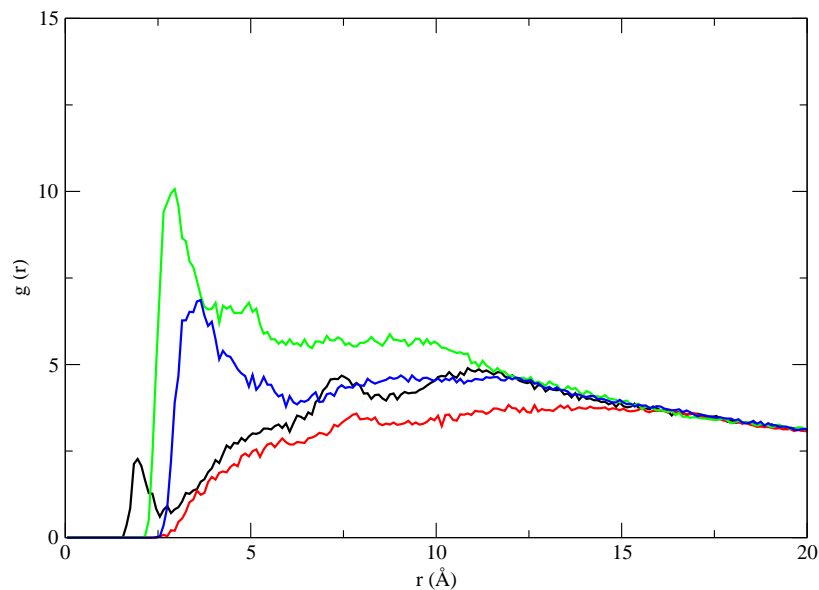


**Figura 7.44:** Perfil de densidad másico en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/fenol en  $\text{TiO}_2$ . En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SPAN, en negro los sitios de fenol. La línea violeta marca la posición del sólido.

Sobre la adsorción de fenol en la admicela de SPAN 80 en dióxido de titanio podemos observar tanto en la configuración final como en el perfil de densidad, que la mayoría de las moléculas de fenol se encuentran en la interfase formada por los tensoactivos y el agua, alcanzando una densidad de sitios de fenol en esta zona cercana a  $0.35 \text{ g/cc}$ , mientras que una minoría se encuentra en la interfase líquido/aire.

Resta decir que para este sistema la función de distribución radial obtenida y mostrada en la figura 7.45 también muestra una modificación respecto a las funciones de distribución radial obtenidas en bulto: el pico a menor distancia sigue gobernado por la interacción cabeza polar del tensoactivo y el grupo hidroxilo del fenol, sin embargo, la segunda interacción (y la de mayor intensidad) en este caso se da entre el hidrógeno opuesto al  $OH$  del fenol y la misma cabeza del tensoactivo, es decir, en este caso, la formación de las capas paralelas a la superficie no permite la inserción de las moléculas

las de fenol a la micela por lo que las moléculas de fenol optan por colocarse sobre las cabezas de los tensoactivos.

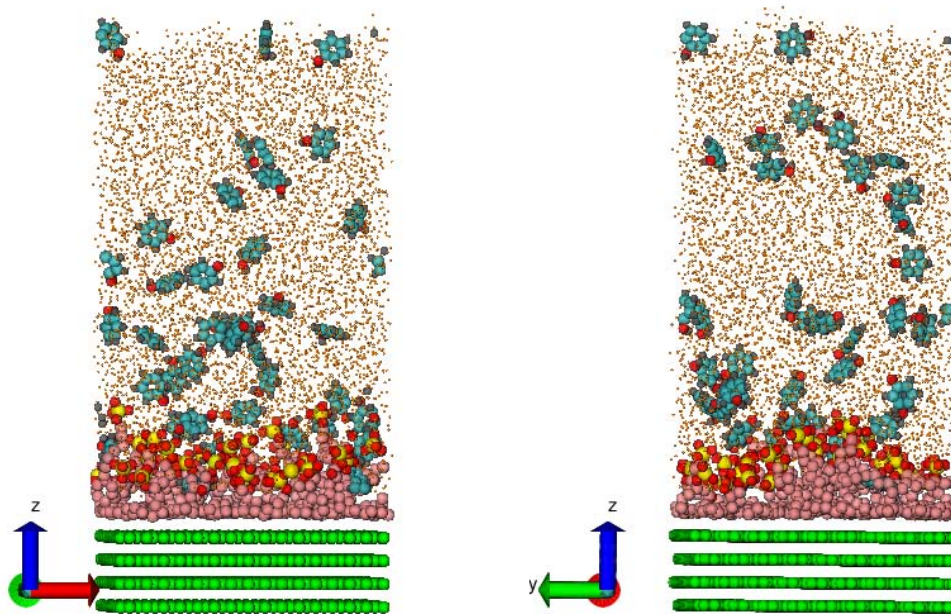


**Figura 7.45:** Función de distribución radial de la interacción SPAN 80/fenol en agua en presencia de  $\text{TiO}_2$ . En negro HF-OS, en rojo HF-E3, en verde H4-OS y en azul H4-E3.

### 7.3.3. Grafito

#### SDS

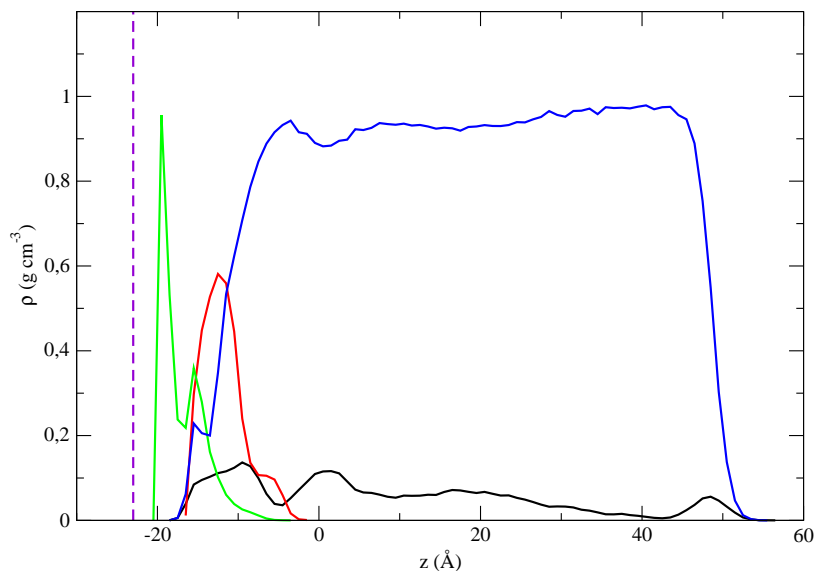
Se realizó el mismo estudio de la interacción de fenol con las admicelas formada por los tensoactivos sobre la superficie de grafito hexagonal. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tensoactivo iónico dodecilsulfato de sodio.



**Figura 7.46:** Configuración final del sistema SDS/fenol en agua sobre la superficie de grafito en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en verde los átomos de grafito, en rosa las colas hidrocarbonadas, en azul claro los átomos de carbono de fenol y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión por fines de visualización.

La configuración final de este sistema muestra aún la presencia de un agregado micelar (ver figura 7.46) que mantiene la misma estructura con forma de semi-cilindro obtenida sin fenol. En el eje  $X$  el tensoactivo está recubierto por las cabezas polares de manera paralela a la superficie, mientras que en la dirección  $Y$  se observa un recubrimiento de las cabezas polares de manera circular. Aunque en esta configuración se pueden ver unas cuantas moléculas de fenol en los tensoactivos, una gran concentración de fenol se presenta a lo largo de la disolución acuosa hasta la interfase agua/aire.

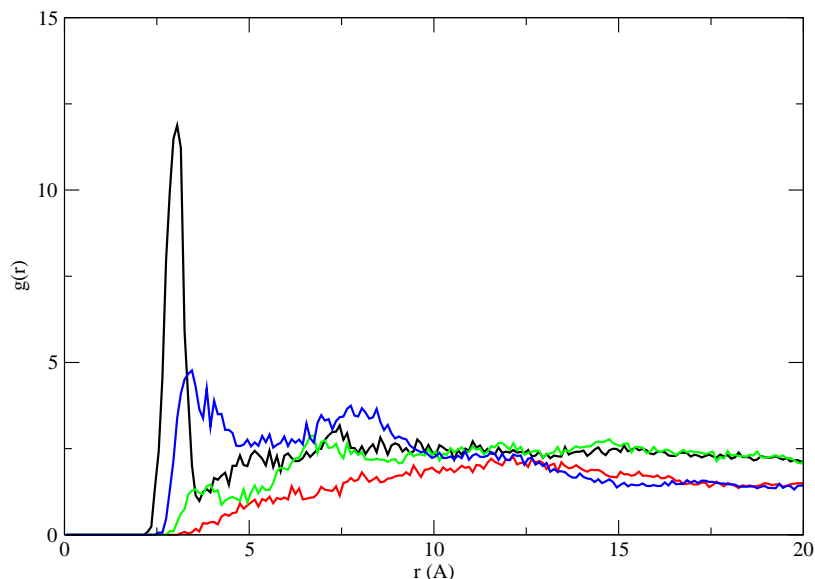
El perfil de densidad (fig 7.47) muestra los picos bien definidos correspondientes a las



**Figura 7.47:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema fenol/SDS en Grafito. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SDS, en verde sitios de las colas hidrocarbonadas de SDS, en negro los sitios de fenol. La línea violeta marca la posición del sólido.

capas paralelas a la superficie de las colas hidrocarbonadas de SDS en color verde, sobre estos las cabezas polares en rojo. El recubrimiento total de la superficie impide el acercamiento de moléculas de agua a esta (línea azul), presentándose hasta la altura de la segunda capa de colas hidrocarbonadas, a una distancia de  $10 \text{ \AA}$  de la superficie sólida. Una baja concentración de fenol, representada por la línea negra, se coloca en la micela, encontrándose una densidad importante de fenol a lo largo de todo el bulto de agua lo cual indica que no son los efectos electrostáticos entre la cabeza cargada del tensoactivo y la molécula de fenol los que gobiernan enteramente la adsorción de fenol en SDS, pues si ése fuera el caso se observaría un mayor número de moléculas de fenol recubriendo las cabezas polares del tensoactivo, sino más bien que la adsorción se da por fuerzas de Van der Waals, en particular por la repulsión entre el fenol y el agua, por lo que las moléculas de fenol buscan introducirse dentro de la micela.





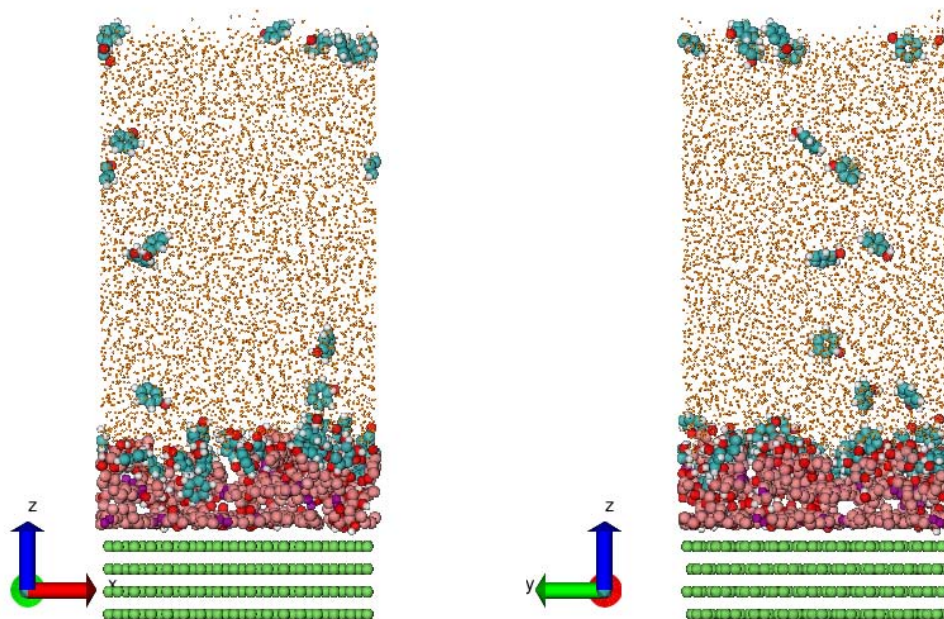
**Figura 7.48:** Función de distribución radial de la interacción Fenol-SDS en agua en presencia de grafito. En negro HF-S3, en rojo HF-T3, en verde H4-S3 y en azul H4-T3.

La función de distribución radial (fig.7.48) muestra que también en este caso las moléculas de fenol que interactúan con los tensoactivos lo hacen penetrando la estructura micelar interactuando con las cabezas de SDS (negro y verde) y con sus colas (rojo y azul). Esta gráfica confirma la teoría de que las moléculas de fenol buscan introducirse dentro de la micela, pues las moléculas que sí logran adsorberse muestran un perfil de distribución radial con la misma estructura de la mostrada en el sistema SDS/fenol en bulto (fig. 7.7), pero con menor intensidad de los picos debido a una menor cantidad de moléculas de fenol cercanas a la micela. De manera que el recubrimiento de la admicela por las cabezas polares no lleva a un aumento de la interacción con fenol, es decir que si no logran introducirse dentro de la micela entonces se quedan en el bulto de agua.

## SPAN 80

Para el tensoactivo no iónico, la interacción de la admicela con fenol mostró la confi-

guración final mostrada en la figura 7.49.

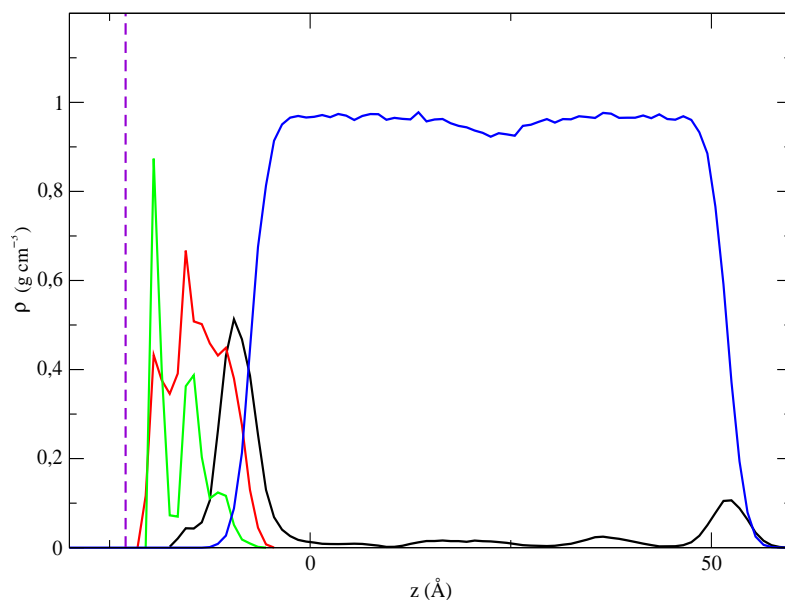


**Figura 7.49:** Configuración final del sistema SPAN 80/fenol en agua sobre la superficie de dióxido de silicio en el plano X-Z (izquierda) y Y-Z (derecha). En color rojo se muestran los átomos de oxígeno, en color verde los átomos de grafito, en púrpura los carbonos de las cabezas polares, en rosa las colas hidrocarbonadas, en azul claro los átomos de carbono de fenol y finalmente en naranja se representan las moléculas de agua de menor dimensión (por fines de visualización).

Se puede observar un número importante de moléculas de fenoles sobre las moléculas tensoactivas de SPAN 80, sin embargo, de igual manera parece haber una concentración apreciable de fenoles en la disolución, así como en la interfase agua aire.

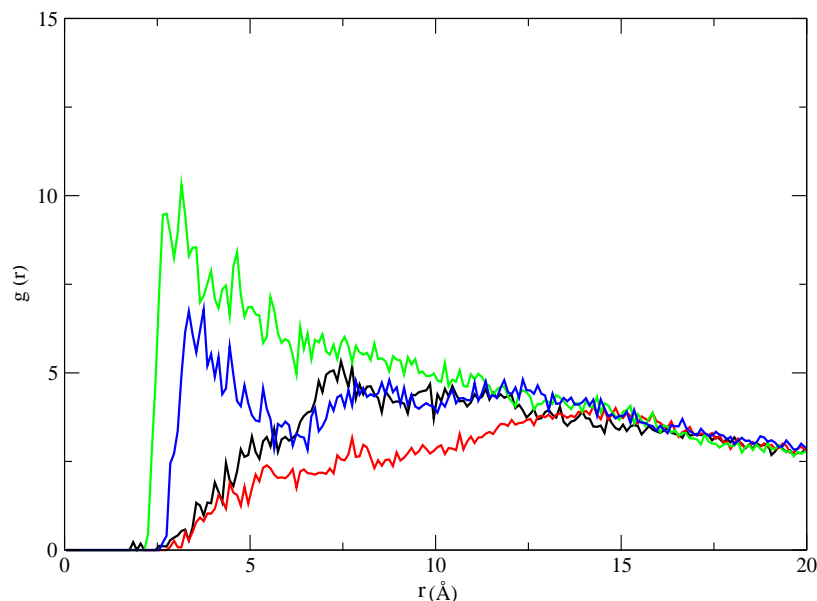
En este caso aunque las moléculas de fenol no pueden penetrar la admicela debido a la estructura de capas paralelas a la superficie formada por el tensoactivo, las moléculas de fenol se colocan en la superficie de la admicela. Esto se puede observar en el perfil de densidad en la dirección  $Z$  donde se muestra una mayoría importante de la densidad de fenol sobre los tensoactivos (fig.7.50). De esta manera las cabezas del tensoactivo no iónico presentan una mayor atracción con las moléculas de fenol.

Lo anterior explica lo observado en los sistemas en bulto donde la micela de SPAN 80 permitió seguir adsorbiendo más moléculas de fenol al aumentar la concentración total de fenol debido a que una vez saturados los sitios de adsorción dentro de la micela se llevo a cabo el recubrimiento de esta por las moléculas de fenol, lo que no sucedió en el caso del SDS.



**Figura 7.50:** Perfil de densidad másica en la dirección del eje  $Z$  del sistema SPAN 80/fenol en grafito. En azul los sitios del agua, en rojo sitios de las cabezas polares de SPAN 80, en verde sitios de las colas hidrogenadas de SPAN 80, en negro los sitios de fenol.

Por otro lado, la función de distribución radial muestra un comportamiento muy similar al observado con el mismo tensoactivo en la superficie de  $\text{TiO}_2$  (ver figura 7.45 donde la interacción mas cercana se da entre el  $\text{OH}$  del fenol y las cabezas polares del SPAN 80, seguida de la interacción entre el hidrógeno ‘*para*’ al  $\text{OH}$  del fenol con la misma cabeza, lo que indica que en estos casos por el arreglo del tensoactivo en capas paralelas a la superficie los átomos de fenol no penetran el agregado, colocándose sobre las cabezas polares del SPAN 80, confirmando lo mencionado en el párrafo anterior.



**Figura 7.51:** Función de distribución radial de la interacción Fenol-SPAN en agua en presencia de grafito. En negro HF-OS, en rojo HF-E3, en verde H4-OS y en azul H4-E3.

### Número de Moléculas Adsorbidas

También se calculó el número de moléculas de fenol adsorbidas en cada una de las estructuras micelares. Con este fin primero se determinó en los perfiles de densidad los picos correspondientes al fenol adsorbido, es decir los picos que se traslapan con los correspondientes a las moléculas tensoactivas y se tomó la  $Z$  máxima de estos picos como la altura máxima para considerar a los fenoles adsorbidos. Una vez definida la altura máxima de adsorción se contabilizó el número de moléculas de fenol por debajo de esta altura. Un ejemplo de esto se da para el último sistema presentado (SPAN 80/fenol en grafito. Ver fig. 7.50) para el cual se encontró que el pico de fenol que se traslapa con los tensoactivos va hasta una  $Z=0$  Å, por lo que se contabilizaron las moléculas de fenol posicionadas a una altura menor a este valor. Esto se calculó para los últimos 2 ns de simulación y se promediaron los valores obtenidos. Los resultados se presentan en la tabla 7.1.

Superficie	SDS	SPAN 80
Bulto	90.51 %	77.87 %
SiO <sub>2</sub>	78.34 %	-
TiO <sub>2</sub>	66.71 %	72.95 %
Grafito	34.97 %	66.86 %

**Cuadro 7.1: Porcentaje de fenol en las admicelas.**

El cálculo no se realiza para el sistema con SPAN 80 en dióxido de silicio debido a que este sistema es descartado pues la separación de la admicela de la superficie lo hace no-adeecuado para la adsorción de fenol en superficie sólida. El cálculo de las moléculas de fenol adsorbidas en bulto se realizó mediante la metodología descrita en la sección 5.1 de este trabajo.

Se puede observar que el sistema que permitió mayor interacción entre el fenol y la admicela fue el SDS en SiO<sub>2</sub>, seguido por el sistemas de SPAN 80 en dióxido de titanio y en tercer lugar los sistemas de SDS en TiO<sub>2</sub> y SPAN 80 en grafito. Estos resultados junto con los presentados antes, indican que tanto el tensoactivo como la superficie tienen un efecto en la atracción de los fenoles, esto debido a la formación de diversas estructuras micelares por la influencia de las superficies.

El sistema con menor número de fenoles en el agregado micelar fue el de SDS en grafito donde el tensoactivo formó una estructura semi-cilíndrica. La gran atracción de las colas hidrocarbonadas del tensoactivo con el grafito generó un empaquetamineto de las moléculas de SDS que no permite la inserción de las moléculas de fenol a la admicela. Por otro lado la estructura redondeada de las moléculas de SDS en el dióxido de silicio, donde no hay orientación preferencial de las moléculas, deja suficiente espacio entre las cabezas polares del tensoactivo para que los fenoles puedan penetrar la micela. Por otro lado, la estructura más parecida a una bicapa presentada por el SDS en dióxido

de titanio, donde las cabezas de tensoactivo se encuentran en su mayoría recubriendo la micela por su lado superior e inferior, dificulta un poco más la inserción de fenol a la micela.

La estructura de capas paralelas a la superficie formada por el SPAN 80, en presencia de fenol en dióxido de silicio y grafito, provoca que las moléculas de fenol se coloquen sobre las cabezas polares del tensoactivo, formando una capa paralela a la superficie.

Además los dos micelas esféricas formadas en los sistemas en bulto de agua permitieron mayor interacción de los tensoactivos con las moléculas de fenol que cualquiera de las admicelas, esto es mas obvio en el caso del SDS donde se adsorbió 11 % más que en el sistema de mayor adsorción en superficie, mientras que en el SPAN 80 esta diferencia es menor con el 5 %. Una vez más esto comprueba que en el SDS las moléculas de fenol deben introducirse dentro de la micela para ser adsorbidas y debido a que en el caso de las micelas en superficie esto no sucede tan fácil como en el bulto la adsorción es menor en las admicelas, mientras que en el SPAN 80 esta diferencia en la adsorción es menor debido a que las cabezas de este tensoactivo son capaces de atraer por sí mismas a las moléculas de fenol sin necesidad de que penetran la micela.

## **Difusión**

Una vez que se conoce la cantidad de fenol adsorbido en las admicleas es importante estudiar la fuerza con la que se adsorben, pues un buen sistema para la adsorción de fenol debe de ser capaz de retener las moléculas del contaminante en gran grado, evitando que una corriente en la disolución los retire. Una forma indirecta de determinar la atracción entre los fenoles y las moléculas tensoactivas es midiendo la movilidad de las moléculas de fenol adsorbidas, la cuál está directamente relacionada con un coeficiente de difusión.

Dicho coeficiente fue calculado utilizando la relación de Einsten [124]. En la dirección  $X$  este coeficiente se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$2D_x = \frac{\langle \Delta X^2(t) \rangle}{t} \quad (7.6)$$

dónde,

$$\langle \Delta X^2(t) \rangle = \langle (X(0) - X(t))^2 \rangle \quad (7.7)$$

que representa el desplazamiento cuadrático medio en la dirección  $X$ . Las mismas ecuaciones se utilizan para calcular el desplazamiento cuadrático en  $Y$  y  $Z$ .

Siguiendo el método de Schoen [125] y asumiendo que las partículas son estadísticamente independientes se tiene en coordenadas cartesianas para la componente  $Z$ ,

$$\langle \Delta Z^2(t_k) \rangle = (N_p L)^{-1} \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^{N_p} ((Z_i(t_j) - Z_i(t_j + t_k))^2) \quad (7.8)$$

donde  $N_p$  es el número de partículas o átomos de interés y  $L$  es el número total de tiempos origen utilizados que en este trabajo fue igual a 300. Ecuaciones similares son utilizadas para el cálculo de los desplazamientos en las direcciones  $X$  y  $Y$ .

El cálculo de difusión se realizó para los 4 sistemas que presentaron una mayor adsorción de fenol, es decir SDS en dióxido de silicio, SDS y SPAN 80 en dióxido de titanio y SPAN 80 en grafito.

En primer lugar se calculó la difusión de las moléculas tensoactivas en la superficies, pues entre menor sea la difusión de estas significa una mayor fuerza entre los tensoactivos y la superficie, por lo tanto el sistema es más apto para la remoción de fenol a través de la adsorción en superficie modificada con tensoactivos pues se desea que todo el agregado de tensoactivos y fenol permanezca en la superficie sólida. En la tabla 7.2 se muestran los coeficientes de difusión en las 3 direcciones obtenidos para los tensoactivos tanto en presencia del fenol como en ausencia de ella.

Tensoactivo	$D_x$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_y$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_z$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
Dióxido de silico			
SDS	0.0533	0.0808	0.0624
SDS (con fenol)	0.0332	0.0518	0.0412
Dióxido de titanio			
SDS	0.0855	0.0687	0.0336
SDS (con fenol)	0.0323	0.0389	0.0211
SPAN 80	0.0331	0.0311	0.0197
SPAN 80 (con fenol)	0.0183	0.0213	0.0125
Grafito			
SPAN 80	0.1481	0.0923	0.01791
SPAN 80 (con fenol)	0.0387	0.0979	0.0078

**Cuadro 7.2: Coeficientes de difusión de los tensoactivos en las superficies sólidas sin fenol y después de agregado el fenol.**

Lo primero que se nota en esta tabla es que todos los sistemas muestran una menor difusión en presencia de fenol, al parecer el fenol estabiliza el agregado pues aumenta la saturación del mismo, disminuyendo la movilidad de las moléculas tensoactivas en la superficie. Los dos sistemas que mostraron menor difusión del tensoactivo son los sistemas con SPAN 80, recordamos que de estos sistemas el sistema de dióxido de titanio adsorbió un 6% más de fenol que el sistema de grafito. La menor difusión del SPAN 80 tanto en grafito como en dióxido de titanio se puede atribuir a que ambas superficies son hidrofóbicas y al tener el SPAN 80 una cola hidrocarbonada más grande que la del SDS, además de un doble enlace que agrega hidrofobicidad al grupo, la atracción de este tensoactivo es mayor .

Por otro lado, el sistema que presentó mayor adsorción de fenol (SDS en  $\text{SiO}_2$ ) presenta



una difusión del SDS mucho mayor que la presentada por el SPAN 80 en  $\text{TiO}_2$  ( $D_z$  es 3 veces mayor en presencia de fenol), esto se debe a la capa de moléculas de agua presentadas entre las moléculas de SDS y la superficie sólida que hacen que la atracción entre estas dos se vea disminuida.

Finalmente el sistema de SDS en dióxido de titanio, además de también adsorber 6 % menos fenol que el SPAN 80 en la misma superficie, presenta una difusión en  $Z$  del tensoactivo 1.7 veces mayor que este último.

Otro factor importante a considerar es la afinidad de las moléculas de fenol con las admicelas por medio del cálculo la difusión de fenol en las admicelas. La importancia de esto radica en que se desea por un lado que el sólido atraiga fuertemente a las moléculas tensoactivas y por otro lado que la estructura formada por los tensoactivos en la superficie atraiga fuertemente a las moléculas de fenol; una baja atracción del fenol implica una posible pérdida del fenol adsorbido debido a factores adicionales como sería un flujo de corriente. Por esta razón se calculó el coeficiente de difusión para los fenoles adsorbidos en las micelas identificados con el mismo criterio que para el cálculo de concentración de fenol adsorbidos (pág. 112).

En consistencia con el cálculo de coeficientes de difusión de los tensoactivos en superficie se calcularon los coeficientes de difusión de fenol en las admicelas para los 4 sistemas que presentaron un mejor porcentaje de adsorción. Los resultados se presentan en la tabla 7.3.

Los sistemas que presentaron menor difusión de fenol en el eje  $Z$  sobre las admicelas son los sistemas de SPAN 80. La difusión en el eje  $Z$  es la de mayor importancia para este estudio pues como se mencionó antes lo que se busca es que las moléculas de fenol se queden adsorbidas en las micelas y no regresen a la disolución, transición que se presenta sobre el eje  $Z$ , mientras que la difusión en los ejes  $X$  y  $Y$  no afecta en este sentido, sin embargo, una difusión baja en los 3 ejes cartesianos es deseable.

Sistema	$D_x$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_y$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_z$ ( $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
Sistema en Bulto			
Fenol en SDS	0.1066	0.1131	0.1062
Fenol en SPAN	0.2135	0.2250	0.1979
Dióxido de silico			
Fenol en SDS	0.0969	0.1280	0.1083
Dióxido de titanio			
Fenol en SDS	0.0913	0.0804	0.0779
Fenol en SPAN 80	0.0816	0.1186	0.0467
Grafito			
Fenol en SPAN 80	0.1531	0.1717	0.0486

**Cuadro 7.3: Coeficientes de difusión del fenol en las admicelas.**

Aunque se observó previamente que en los sistemas estudiados aquí con SPAN 80 en superficie sólida los fenoles forman una capa adsorbida sobre las moléculas tensoactivas, donde los fenoles no penetran la admicela debido a la estructura en capas del tensoactivo paralelas a la superficie, su interacción con las moléculas de SPAN 80 es más fuerte que la presentada en el SDS. Aunque las moléculas de fenol sí penetran las admicelas de SDS presentan mayor difusión en el eje  $Z$ . Este efecto se debe probablemente a que en el caso del SDS la carga negativa del ion dodecil sulfato del SDS presenta una repulsión con el grupo hidroxilo del fenol así como con la alta densidad electrónica presentada en su anillo bencénico, sin embargo, la hidrofobicidad de las moléculas de fenol es tal que aún así las moléculas de fenol se introducen entre las moléculas tensoactivas para evitar el contacto con el agua presentándose una competencia de ambos efectos que hace que la fuerza de adsorción sea menor que en el tensoactivo no-iónico SPAN 80.

Para los sistemas en superficies sólidas tanto la difusión del tensoactivo en la superficie como la difusión de fenol sobre el tensoactivo es menor en los sistemas de SPAN 80. El sistema que presenta mayor adsorción de fenol (SDS/SiO<sub>2</sub>) es también el que presenta mayor difusión tanto del tensoactivo en la superficie como de fenol en la admicela.

Además de esta tabla se puede suponer que las superficies de dióxido de titanio y de grafito (ambas hidrofóbicas) ejercen una fuerza de atracción sobre las moléculas de fenol, pues la difusión en el eje  $Z$  es menor que la presentada en los otros dos ejes. No sucede así con la superficie de dióxido de silicio donde el comportamiento de la difusión es muy similar en las tres direcciones, posiblemente por la hidrofiliidad de esta superficie además de la capa de moléculas de agua presentada entre los tensoactivos y la superficie.

Una alternativa a la adsorción en superficies modificadas con superficie es la adsorción de las moléculas de fenol en las micelas en un bulto de agua seguido de la remoción del agregado micelar por un método alternativo (p.ej. filtración o adsorción en membrana porosa). Por esta razón resulta interesante realizar el cálculo de la difusión de fenol en los agregados esféricos formados en la sección 5.1. Para este fin se consideraron como *adsorbidas* las moléculas de fenol que se encontraban a una distancia de las moléculas tensoactivas igual o menor de a la distancia de segundos vecinos obtenidas en las funciones de distribución radial.

Se puede observar que la difusión de las moléculas de fenol en las micelas en bulto es similar en los 3 ejes lo cual concuerda con la formación de micela esféricas en las cuales el sistema es homogéneo en todas las direcciones y por lo tanto también lo debe ser la difusión del fenol. La difusión del fenol en SPAN 80 es del doble que la presentada en presencia de la superficie de dióxido de titanio en el eje  $X$  y  $Y$  y cuatro veces mayor en el eje  $Z$  para el mismo sistema, mientras que comparada con el sistema en grafito  $D_x$  y  $D_y$  son un 28% mayor y  $D_z$  es alrededor de cuatro veces mayor, de manera que se confirma el papel de estas superficies sólidas en la adsorción

de fenol en las admicelas, pues en presencia de éstas la difusión de fenol disminuye respecto a los sistemas en bulto.

En el caso de la interacción del fenol con SDS se observan valores de difusión muy similares en  $\text{SiO}_2$  y en bulto, confirmándose el bajo efecto de la superficie sobre las moléculas tensoactivas obteniéndose un comportamiento similar al de un agregado micelar en disolución. En el caso del SDS en dióxido de titanio donde se observó la formación de una estructura similar a una bicapa la difusión de fenol fue ligeramente menor que la presentada en bulto, es decir en este caso la superficie sólida sí tiene un efecto en el agregado formado.

# Capítulo 8

## Análisis y conclusiones

### 8.1. Interacción tensoactivo-fenol en disolución acuosa

Al estudiar la interacción del fenol con los tensoactivos SDS (iónico) y SPAN 80 (no-iónico) en disolución acuosa, se observó en ambos casos la formación de una micela esférica . El SDS mostró una mejor adsorción de fenol, adsorbiendo el 90.51 % de moléculas de fenol colocadas inicialmente, sin embargo, se encontró que éste es el valor máximo de adsorción para la micela de 36 SDS. En el caso del SPAN 80, aunque el valor de adsorción para el mismo número de fenoles inicial es más bajo (77.87 %), permite continuar adsorbiendo más fenol al aumentar la concentración de la disolución.

Las funciones de distribución radial mostraron que para ambos tensoactivos, las moléculas de fenol se introducen dentro de la micela. En ambos casos la interacción que se da a menor distancia es entre el grupo hidroxilo del fenol y la cabeza polar del tensoactivo. Por otro lado la interacción que se da en segundo lugar de dis-

tancia entre las partículas y que presenta gran intensidad se da entre el hidrógeno  $H4$  (opuesto al  $OH$ ) y la cola del tensoactivo. Esto es de acuerdo a lo esperado debido a que la molécula de fenol presenta hidrofobicidad en el anillo bencénico mientras que el grupo hidroxilo, al ser polar, presenta interacciones energéticamente favorables con las moléculas del agua que rodean la micela, así como con los átomos de las cabezas polares de los tensoactivos.

Además se encontró que el mecanismo que permite una mayor adsorción de moléculas de fenol a mayores concentraciones en SPAN 80 es en primer lugar la saturación de fenoles dentro de la micela y en segundo lugar el recubrimiento externo de la micela por las moléculas de fenol. Esto no sucede así con el SDS, donde una vez saturado el espacio dentro de la micela las moléculas de fenol permanecen en la disolución sin interactuar con los tensoactivos. En un estudio adicional y trabajo a futuro resultaría útil el estudio de adsorción de fenol a mayores concentraciones del tensoactivo, que en el caso del SDS podría permitir una mayor adsorción de moléculas de fenol dentro de la estructura micelar.

## 8.2. Adsorción en superficie de los tensoactivos.

Una vez realizado el estudio de la interacción fenol/tensoactivo en agua se llevó a cabo la formación de los agregados micelares conocidos como *admicelas* en 3 superficies sólidas distintas: dióxido de silicio, dióxido de titanio y grafito. Se utilizó un tensoactivo iónico (SDS) y uno no iónico (SPAN 80) encontrándose diversas estructuras micelares en cada caso, que están gobernadas por los átomos expuestos a la disolución en las superficies sólidas.

En el caso del dióxido de silicio los perfiles de densidad mostraron que son las moléculas de agua las que se adsorben inmediatamente a la superficie, incluso penetrando

en ella y es sobre esta capa de moléculas de agua que se lleva a cabo la formación de las admicelas. Además se encontró que la adsorción de moléculas de agua dentro de la superficie se ve afectada por la presencia de las moléculas tensoactivas, teniéndose mayor densidad de agua adsorbida en presencia del SPAN 80 debido a que los efectos electrostáticos presentados por la carga del tensoactivo iónico SDS no permiten a las moléculas de agua obtener su configuración de menor energía en la superficie libremente.

En el caso del SDS en  $\text{SiO}_2$  se formó una estructura micelar donde las cabezas polares del tensoactivo se encuentran recubriendo la micela y es este mismo grupo el que se adsorbe directamente en la superficie. En este sistema no se encontró una orientación preferencial de las moléculas tensoactivas debido a una baja interacción con la superficie causada por la capa de moléculas de agua presente entre ambos. Por otro lado, la misma superficie con el tensoactivo no-iónico SPAN 80 mostró la formación de un agregado cilíndrico donde las moléculas de tensoactivo se colocan preferencialmente paralelas a la superficie con una débil atracción tensoactivo/superficie indicada por una distancia mínima de 4 Å entre ellos. La presencia de capas adsorbidas de agua entre ambos, lo cual tiene una consecuencia importante al agregar las moléculas de fenol.

La segunda superficie estudiada en este trabajo fue el dióxido de titanio. En esta superficie se observó que de manera similar al SDS en  $\text{SiO}_2$ , el SDS forma un agregado micelar con las cabezas polares del tensoactivo orientadas al exterior, con la diferencia de que en este caso las moléculas presentan una orientación preferencial a la verticalidad, es decir, forman un arreglo más parecido a una bicapa donde son las cabezas polares quienes se encuentran directamente adsorbidas en la superficie. El SPAN 80 en la misma superficie formó una micela de forma semicilíndrica, donde las moléculas se orientan con las cabezas polares al agua, además se observó que la formación de la estructura se da con capas paralelas a la superficie.

En la superficie de grafito el SDS formó una estructura semicilíndrica. En este agregado las colas hidrocarbonadas recubrieron la superficie, mientras que los grupos polares se colocaron en la interfase tensoactivo/agua disminuyendo así la interacción desfavorable entre las colas hidrocarbonadas y el agua. El SPAN 80 formó capas adsorbidas paralelas a la superficie, con una orientación de las colas hidrocarbonadas de  $90^\circ$  respecto al eje  $Z$ .

Los resultados obtenidos en esta sección estuvieron de acuerdo con estudios tanto simulacionales como experimentales realizados previamente lo que permitió continuar con seguridad con la siguiente etapa del proyecto.

### **8.3. Interacción Fenol/Superficie Modificada**

La tercera etapa de este trabajo y la más importante consistió en el estudio de la interacción de fenol con las superficies modificadas por tensoactivos para así poder proponer el sistema o sistemas que presentan una opción viable para la remoción de fenol en disolución acuosa por medio de la adsorción en superficies modificadas. Se encontró que la formación de las diversas estructuras micelares debido a la presencia de las superficies sólidas afecta directamente la adsorción de las moléculas de fenol.

En el sistema de dióxido de silicio modificado con SDS se observó que la estructura micelar recubierta por las cabezas polares del tensoactivo, presentada sin fenol, se mantiene al agregar fenol. Esta estructura sin orientación preferencial de las moléculas permite que las moléculas de fenol penetren en ella, colocándose principalmente en su cara superior. En este sistema la interacción de las moléculas de fenol con las moléculas de tensoactivo se llevó a cabo de la misma manera que en bulto, siendo las interacciones más importantes las presentadas entre el grupo OH del fenol y la cabeza del tensoactivo, así como la del hidrógeno contrario al hidroxilo del fenol y la cola del



tensoactivo. Esto indica que las moléculas de tensoactivo necesariamente penetran la admicela para que ambas interacciones sean posibles. Este sistema adsorbió el 78.34 % de fenol presenta en la disolución.

Por otro lado la baja interacción de la micela cilíndrica de SPAN 80 con el dióxido de silicio provocó que al agregar fenol, la micela terminara por despegarse completamente haciendo de este un sistema totalmente inservible para los fines buscados por este trabajo.

La estructura similar a la formada por SDS en  $\text{SiO}_2$  presentada por el mismo tensoactivo en la superficie de dióxido de titanio permitió la introducción de las moléculas de fenol a la micela, sin embargo, se observó una densidad importante de fenol en la interfase agua/aire. La función de distribución radial de este sistema también muestra los mismos dos picos presentados por la interacción con SDS en bulto. Sin embargo, se encontró que la tendencia de las moléculas del tensoactivo a colocarse perpendicular a la superficie dificulta la penetración de las moléculas de fenol adsorbiéndose en promedio el 66.71 % de la concentración de fenol total.

La admicela de SPAN 80 en dióxido de titanio se vio modificada por la presencia de las moléculas de fenol. La estructura semicilíndrica presentada sin fenol dio paso a la formación de una admicela en capas paralelas a la superficie, presentando ahora una distribución angular con una clara preferencia a  $90^\circ$  respecto al vector normal a la superficie. La estructura presentada sin fenol mantenía un equilibrio precario con la superficie, tanto así, que al agregar el fenol se provocó una perturbación que modificó la estructura micelar. La nueva admicela es favorable energéticamente pues disminuye la interacción de la superficie típicamente hidrofóbica con las moléculas de agua, proceso en el cual se exponen las colas hidrocarbonadas al agua pero la presencia de los fenoles en la interfase tensoactivo/agua disminuye la interacción desfavorable entre las colas hidrofóbicas y el agua.

La estructura formada por SPAN 80 en  $\text{TiO}_2$  no permitió la penetración de las moléculas de fenol, por lo que en su lugar, se colocaron recubriendo la admicela situadas sobre las cabezas polares de los tensoactivos, evidenciado por la función de distribución radial que mostró que la interacción a menor distancia se sigue dando entre el hidroxilo del fenol y la cabeza polar, pero ahora la siguiente interacción y la de mayor intensidad se da entre el hidrógeno contrario al hidroxilo y la misma cabeza del tensoactivo. Este sistema permitió el acercamiento del 72.95 % de los fenoles.

El tensoactivo iónico SDS que formó una admicela semicilíndrica en grafito mostró una muy baja adsorción de fenol debido al recubrimiento de la admicela por las cabezas polares que no permitieron la penetración de las moléculas de fenol. Por otro lado el SPAN 80 en la misma superficie, que mostró la formación de capas paralelas al sólido, presentó un comportamiento similar al de SPAN 80 en dióxido de titanio en presencia de fenol, es decir, atrajo una cantidad importante de fenol (66.86 %), pero éstos no penetraron la micela, en su lugar formaron una capa adsorbida sobre los tensoactivos.

Por lo anterior se descartaron por completo los sistemas de SDS en grafito (pobre adsorción de fenol), así como de SPAN 80 en dióxido de silicio (desprendimiento del agregado). Para los 4 sistemas restantes se calculó la difusión de los tensoactivos en la superficie sólida así como del fenol en la admicela. Se encontró que para todos los sistemas la difusión de los tensoactivos en la superficie disminuye al agregar las moléculas de fenol, posiblemente por medio de una mayor saturación de la estructura micelar. Además los sistemas que presentaron menor difusión de tensoactivo fueron los de SPAN 80 tanto en  $\text{TiO}_2$ , como en grafito.

El sistema que presentó mayor adsorción de fenol (SDS en  $\text{SiO}_2$ ) es descartado debido a que presenta la mayor difusión tanto del tensoactivo en la superficie, como del fenol en el tensoactivo y además la presencia de una capa de moléculas de agua entre la superficie y la admicela hace que el desprendimiento de la admicela de la superficie

sea más posible, perdiéndose no sólo el fenol en la disolución sino además agregando una fuente posible de contaminación por la presencia de moléculas tensoactivas con propiedades detergentes.

En el estudio de la difusión del fenol en las admicelas se encontró que el sistema en el que se presenta menor difusión es SPAN 80 en dióxido de titanio, siendo éste el segundo sistema de mayor adsorción de fenol, además de la baja difusión del tensoactivo en la superficie se considera este sistema como la opción más viable para la remoción de fenol por medio de la adsorción en las superficies modificadas con moléculas tensoactivas estudiadas en este trabajo.

Por otro lado se estudió la posibilidad de crear un método de descontaminación partiendo de los sistemas de adsorción en bulto de manera que una vez formada la micela y adsorbidos los fenoles se removiera el agregado por medio de métodos como filtración o adsorción en una membrana porosa. El sistema de SDS demuestra buenas características para este fin, con una adsorción del 90.51 % del fenol agregado y una difusión baja, además de la posibilidad de aumentar la adsorción de fenol al aumentar el tamaño de la micela. En el sistema de SPAN 80/Fenol se obtuvieron los coeficientes de difusión más altos entre los calculado en este trabajo y con sólo 5% más de adsorción de fenol que el sistema de SPAN 80 en dióxido de titanio no se considera que este sistema sea la mejor opción.

A lo largo de este trabajo se encontró que las moléculas de fenol no se sienten particularmente atraídas por las cabezas polares del tensoactivo SDS, tal es así que cuando las moléculas de fenol no lograron introducirse dentro de los agregados micelares la adsorción de fenol fue muy baja, esto debido a la carga negativa del ion dodecil sulfato y la alta densidad electrónica presentada en el anillo bencénico del fenol, así como en el grupo hidroxilo. De esta manera las fuerzas que gobiernan la adsorción de fenol en las micelas de SDS son las fuerzas de Van der Waals presentadas entre las moléculas hidrofóbicas de fenol y las moléculas de agua. En el caso de la interacción

con SPAN 80 se observó que el fenol si puede interactuar con las cabezas polares del tensoactivo, pues como se observó en los casos en que las moléculas de fenol no lograron introducirse dentro del agregado micelar, se colocaron sobre las cabezas del tensoactivo.

La formación de los agregados micelares y la adsorción de fenol en ellos estuvo en todos los casos en concordancia con lo esperado.

# Capítulo 9

## Trabajo a futuro

Al observar los resultados obtenidos en este trabajo quedan algunas cuestiones por estudiar:

1. Estudiar la interacción de una molécula tensoactiva catiónica para encontrar las similitudes y diferencias con las moléculas estudiadas en este trabajo.
2. Analizar el efecto de diferentes concentraciones tanto de tensoactivo como de fenol sobre las superficies sólidas.
3. Estudiar las diferentes orientaciones presentadas tanto por el dióxido de silicio como por el dióxido de titanio, las cuales al presentar diferentes arreglos superficiales podrían tener un efecto en la formación de las admicelas.
4. Estudiar experimentalmente la interacción de fenol con las diferentes admicelas estudiadas en este trabajo.

# Capítulo 10

## Apéndice A

### 10.1. Parámetros intramoleculares para la molécula de Fenol

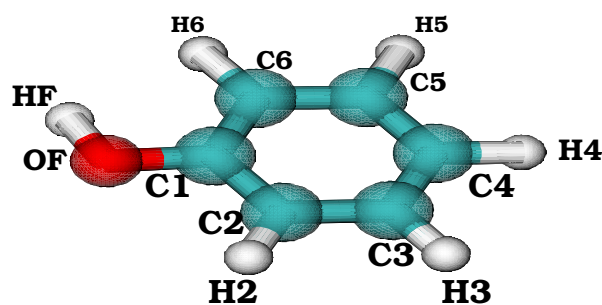


Figura 10.1: Etiqueta de los átomos para la molécula de fenol

Enlace	$r_{const}(\text{\AA})$
HF - OF	0.960
OF - C1	1.364
Cn - Cn	1.390
Cn - Hn	1.080

**Cuadro 10.1: Potencial de enlace.** Distancias de constricción de los enlaces de la molécula de Fenol

Enlace	$k_{\theta}(\text{kJ}/(\text{mol rad}^2))$	$\theta_{eq}(\text{rad})$
HF - OF - C1	397.7	110.5
OF - C1 - C2 ó C3	418.8	120.0
Cn - Cn - Cn	376.6	120.0
Cn - Cn - Hn	418.8	120.0

**Cuadro 10.2: Potencial de ángulo de valencia.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.19 para la molécula de Fenol.

Enlace	2A	$\phi_{eq}(\text{rad})$	$n$
O2 - S3 - OS - T2	10.5	180.0	2

**Cuadro 10.3: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.21 para la molécula de Fenol.

Enlace	$k_{\delta}$ (kJ/(mol $rad^2$ ))	$\delta_{eq}$ (rad)
Cn - Cn - Cn - Cn	167.4	0.0
C2 - C3 - C1 - H2	167.4	0.0
C1 - C2 - C6 - OF	167.4	0.0

**Cuadro 10.4: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.23 para la molécula de Fenol.

Átomo	carga (e)
HF	0.440
OF	-0.640
C1	-0.54
C2, C6	-0.4125
C3, C5	-0.030
C4	-0.300
H2, H6	0.200
H3, H5	0.143
H6	0.159

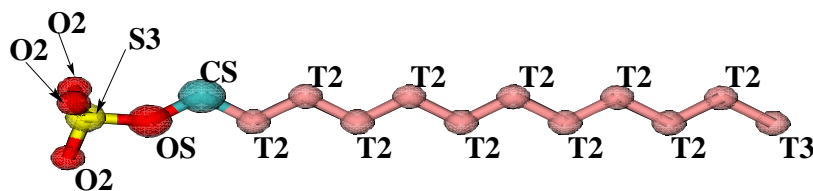
**Cuadro 10.5: Carga electrostática de los átomos en la molécula de Fenol.**



Enlace	$k_r$ (kJ/(mol $\text{\AA}^2$ ))	$r_{eq}$ ( $\text{\AA}$ )
S3 - O2	3765.60	1.46
S3 - OS	2510.40	1.58
OS - T2	2510.40	1.42
T2 - T2	2594.10	1.53
T2 - T3	2594.08	1.53

**Cuadro 10.6: Potencial de enlace.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.17 para la molécula de SDS.

## 10.2. Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS



**Figura 10.2:** Etiqueta de los átomos para la molécula de SDS

Enlace	$k_{\theta}(\text{kJ}/(\text{mol rad}^2))$	$\theta_{eq}(\text{rad})$
O2 - S3 - O2	426.77	115.4
O2 - S3 - OS	426.77	102.6
S3 - OS - T2	527.18	112.4
OS - T2 - T2	527.18	109.5
T2 - T2 - T2	527.18	112.4
T2 - T2 - T3	527.18	112.4

**Cuadro 10.7: Potencial de ángulo de valencia.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.19 para la molécula de SDS.

Enlace	2A	$\phi_{eq}(\text{rad})$	$n$
O2 - S3 - OS - T2	1.046	0.0000	3
S3 - OS - T2 - T2	3.033	0.0000	3
OS - T2 - T2 - T2	4.184	0.0000	3

**Cuadro 10.8: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.21 para la molécula de SDS.

Enlace	$a'_0$	$a'_1$	$a'_2$	$a'_3$	$a'_4$
T2 - T2 - T2 - T3	8.3073	0.0000	12.5520	2.0920	0.0000
T2 - T2 - T2 - T2	8.3073	0.0000	12.5520	2.0920	0.0000

**Cuadro 10.9: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.22 para la molécula de SDS.

Átomo	carga (e)
S3	1.284
O2	-0.654
OS	-0.459
C2	0.137
T2	0.000
T3	0.000

Cuadro 10.10: Carga electrostática de los átomos en la molécula de SDS.

### 10.3. Parámetros intramoleculares para la molécula de SPAN 80

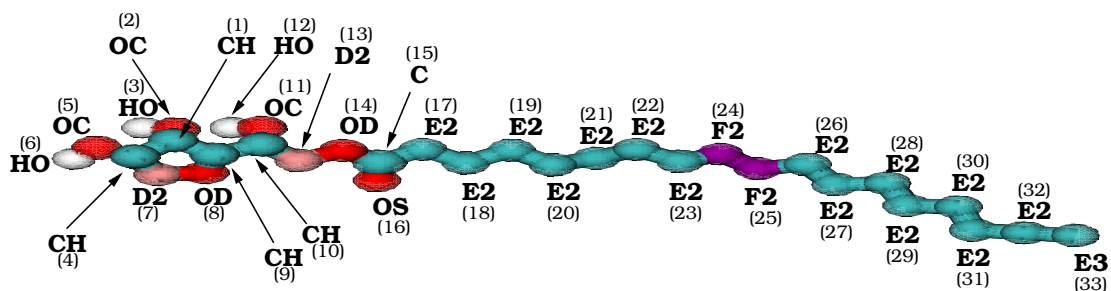


Figura 10.3: Etiqueta de los átomos para la molécula de SDS

Enlace	$k_r(\text{kJ}/(\text{mol } \text{Å}^2))$	$r_{eq}(\text{Å})$
CH - OC	3230.04	1.43
HO - OC	4627.50	0.96
CH - CH	2175.68	1.53
F2 - F2	4769.76	1.31
F2 - E2	2175.68	1.53
CH - D2	2175.68	1.53
D2 - OD	2677.76	1.43
OD - C	4100.32	1.34
O - C	4769.76	1.23
C - E2	2652.65	1.52
E2 - E2	2594.08	1.53
E2 - E3	2594.08	1.53

**Cuadro 10.11: Potencial de enlace.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.17 para la molécula de SPAN80.

Enlace	$k_{\theta}$ (kJ/(mol $rad^2$ ))	$\theta_{eq}$ (rad)
CH - OC - HO	460.24	108.5
CH - CH - OC	669.44	109.5
CH - CH - D2	527.18	115.5
CH - CH - OD	669.44	109.5
CH - CH - CH	527.18	115.5
CH - D2 - OD	669.44	109.5
D2 - OD - CH	836.80	109.5
D2 - OD - C	836.80	109.5
OD - C - O	753.12	126.0
OD - C - E2	460.24	109.0
C - E2 - E2	527.18	112.4
O - C - E2	585,76	125.4
E2 - F2 - F2	527.18	115.4
E2 - E2 - E2	527.18	112.4
E2 - E2 - E3	527.18	112.4

**Cuadro 10.12: Potencial de ángulo de valencia.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.19 para la molécula de SPAN80.

Enlace	2A	$\phi_{eq}$ (rad)
CH - CH - D2 - OD	58.57	180.00
CH - CH - OC - HO	2.092	0.0000
CH - CH - OC - OH	58.57	180.00
CH - CH - OD - D2	4.18	180.00
CH - CH - CH - OC	8.37	0.0000
CH - CH - CH - D2	8.37	0.0000
OC - CH - CH - OC	58.57	180.00
OC - CH - CH - D2	58.57	180.00
OC - CH - CH - OD	58.57	180.00
OH - OC - CH - CH	58.57	180.00
CH - D2 - OD - C	6.07	0.0000
D2 - OD - C - O	23.26	180.00
D2 - OD - C - E2	4.18	180.00
OD - C - E2 - E2	0.00	180.00
O - C - E2 - E2	0.00	180.00
E2 - E2 - F2 - F2	8.37	0.0000
E2 - F2 - F2 - E2	8.37	0.0000
F2 - F2 - E2 - E2	8.37	0.0000

**Cuadro 10.13: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.21 para la molécula de SPAN80.

Enlace	$a'_0$	$a'_1$	$a'_2$	$a'_3$	$a'_4$
E2 - E2 - E2 - E3	8.3073	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000
E2 - E2 - E2 - E2	8.3073	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000

**Cuadro 10.14: Potencial de ángulo de torsión.** Parámetros utilizados en la ecuación 5.22 para la molécula de SPAN80.

Átomo en la molécula de SPAN80	carga (e)
1	0.1286
2	-0.2900
3	0.1856
4	0.1071
5	-0.2811
6	0.1801
7	0.1171
8	-0.2421
9	0.1101
10	0.1501
11	-0.2801
12	0.1776
13	0.1401
14	-0.2511
15	0.3121
16	-0.2641
17 - 33	0.0000

**Cuadro 10.15: Carga electrostática de los átomos en la molécula de SPAN80.**

# Capítulo 11

## Apéndice B

### 11.1. Parámetros de Interacción para la molécula de Fenol, Agua, Dióxido de Titanio (110), Dióxido de Silicio (001) y Grafito.

Las cargas utilizadas para los átomos de la molécula de fenol se muestran en la tabla 11.1 y en la tabla 11.2 se muestran las cargas del agua junto con las cargas de los átomos que constituyen las superficies sólidas utilizadas. La superficie de grafito no presentaba cargas. Las constricciones utilizadas entre pares atómicos para la molécula de agua se muestran en la tabla 11.3



Fenol	
Átomo	Carga (e)
HF	0.4400
OF	-0.6400
Cn	0.5400
C2	-0.4125
C3	-0.0300
C4	-0.3000
C5	-0.0300
C6	-0.4125
H2	0.2000
H3	0.143
H4	0.1590
H5	0.143
H6	0.2000

**Cuadro 11.1:** Parámetros para el potencial Lennard-Jones utilizados para las especies atómicas del fenol.

Agua	
Átomo	Carga (e)
OW	-0.8200
HW	0.4100
Rutilo	
Átomo	Carga (e)
Ti	1.1500
O	-0.5750
Dióxido de Silicio	
Átomo	Carga (e)
Si	2.0000
O	-1.0000

**Cuadro 11.2:** Cargas utilizadas para cada posición atómica de la molécula de agua, del Rutilo y del Dióxido de Silicio.

Interacción	Constricción
OW - HW	1.63295
HW - HW	1.00000

**Cuadro 11.3:** Constricciones utilizadas en las distancias de enlace para la molécula de agua.

## 11.2. Parámetros del potencial Lennard-Jones

En la tabla 11.4 se muestran los valores de los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  para los átomos de fenol. El cálculo de los parámetros para las combinaciones presentes se realizó utilizando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot mostradas en el capítulo 3 en las ecuaciones 5.25 y 5.26. La tablas 11.5,11.6 y

11.7 muestran los parámetros de LJ utilizados para el agua, los tensoactivos y las superficies sólidas respectivamente.

Fenol		
Par atómico	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ (Å)
HF - HF	0.000	0.000
OF - OF	0.650	3.070
Cn - Cn	0.294	3.555
Hn - Hn	0.126	2.420

**Cuadro 11.4:** Parámetros para el potencial Lennard-Jones utilizados para las especies atómicas del fenol.

Agua		
Par atómico	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ (Å)
OW - OW	0.6502	3.1656
HW - HW	0.0000	1.7818

**Cuadro 11.5:** Parámetros para el potencial Lennard-Jones utilizados para las moléculas de agua.

SDS		
Par atómico	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ ( $\text{\AA}$ )
S3 - S3	1.0460	3.5500
O2 - O2	0.2000	3.1500
OS - OS	0.8368	3.0000
C2 - C2	0.4937	3.9050
T2 - T2	0.4602	3.9050
T3 - T3	0.7322	3.9050
SPAN80		
CH - CH	0.0800	3.8505
OC - OC	0.6276	3.1000
HO - HO	0.0000	0.0000
D2 - D2	0.4937	3.9057
OD - OD	0.7112	2.9934
C - C	0.4393	3.7507
OS - OS	0.8786	2.9578
E2 - E2	0.4937	3.9050
F2 - F2	0.0800	3.8505
E3 - E3	0.7322	3.905

**Cuadro 11.6:** Parámetros para el potencial Lennard-Jones utilizados para las especies atómicas de los tensoactivos.

Rutilo		
Par atómico	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ (Å)
Ti - Ti	1.7075	3.7800
O - O	0.7815	3.6270
Dióxido de Silicio		
Si - Si	0.4389	4.2900
O - O	0.3343	3.3000
Grafito		
C-C	3.400	0.2343

**Cuadro 11.7:** Parámetros para el potencial Lennard-Jones utilizados para las especies atómicas de las superficies sólidas involucradas en este trabajo.

# Bibliografía

- [1] Disponibilidad [http : //www.aguas.org.mx/sitio/02b.html](http://www.aguas.org.mx/sitio/02b.html)
- [2] Carabias, J., Landa, R., *Agua, medio ambiente y sociedad, hacia la gestión de los recursos hídricos en México.*, 1era, Ed. UNAM, México, D.F, (2005).
- [3] NORMA Oficial Mexicana NOM-165-SEMARNAT-2013.[http : //www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo = 53](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo = 53)
- [4] Publicación RTEC 2013. [http : //app1.semarnat.gob.mx/rete/rete/PresentacionRETC2013.pdf](http://app1.semarnat.gob.mx/rete/rete/PresentacionRETC2013.pdf)
- [5] Brydson, J.A., *Plastic Materials.*, 5ta. Ed., Butterworths, London, (1989).
- [6] Cichy, W., Schlosser, S., Szymanowsky, *Sol. Extr. Ion Exch.*, **19**, 905, (2001).
- [7] Zha, F.F., Fane, A.G., Fell, C.J.D., *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 2317, (1994).
- [8] Fenol, Documentación Toxicológica para el establecimiento del Límite de Exposición Profesional del Fenol. [http : //www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP)
- [9] NORMA Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-2005. [http : //biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/DO2282.pdf](http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/DO2282.pdf)
- [10] NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.[http : //www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html](http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html)
- [11] Lea, J., Adesina, A.A., *J. Chem. Technol : Biotechnol.*, **76**, 8, (2001).
- [12] Hoigne, J., *Sci. Total Environ.*, **47**, 169, (1985).
- [13] Lipczynska-Kochany, E., Bolton, J.R., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 259, (1992).
- [14] Pulgarin, C., Kiuri, J., *Langmuir.*, **10**, 519, (1995).
- [15] Katia, W., Assenhaimer, C., Robio, J., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 851, (2002).
- [16] Korbahti, B.K., Salih, B., Janyolac, A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **7**, 70, (2002).
- [17] Choi, S.H., Moon, S.H., Gu, M.B. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 999, (2002).

- [18] Sheejan, R.Y., Murugesan, T., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 1219, (2002).
- [19] Carula, F. Martin-Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Torregrosa, R., *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 528, (1998).
- [20] Devarajulu, T., Vanusree, G., Krishnaiah, A., *Indian J. Environ. Health.*, textbf41, 67, (1999)
- [21] Yousef, R.I., Tutunji, M.F., Derwish, G.A.W., Musleh, S.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **216**, 348, (1999).
- [22] Srinivasan, K.R., Fogler, H.S., *Clays Clay Min.*, **38**, 287, (1990).
- [23] Vasudevan, D., Stone, A.T. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 1, (1998).
- [24] Peuravuori, J., Paso, N., Pihlaja, K., *Talanta*, **56**, 523, (2002).
- [25] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, N., *Active Carbon*. Marcel Dekker Inc. (1988).
- [26] Okolo, B., Park, C., Keane, M.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 308, (2000).
- [27] Numm, C.C., Schechter, R.S., Wade, W.H., *J. Phys. Chem.*,**86**, 3271, (1982)
- [28] Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W.H., *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 463, (1982).
- [29] Gaudin, A.M., Fuerstenau, D.W., *Trans. AIME*, **202**, 958, (1955).
- [30] Harwell, J.H., Hoskins, J.C., Schechter, R.S., Wade, W.H., *Langmuir*,**1**, 251, (1985).
- [31] Wu, J., Harwell, J.H., O'Rear, E.A., *Langmuir*,**3**, 531, (1987).
- [32] Monticone, V., Mannebach, M.H., Treiner, C., *Langmuir*, **10**, 2395, (1994).
- [33] Dickson, J., O'Haver, J., *Langmuir*,**18**, 9171, (2002).
- [34] Hanna, K., Denoyel, R., Beurroies, L., *Colloids Surf. A.*,**248**, 33, (2004).
- [35] Shah, K., Chiu, P., Sinnott, S.B., *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 342, (2006).
- [36] Sammalkorpi, M., Panagiotopoulos, A.Z., Haataja, M., *J. Phys. Chem. B.*,**112**, 2915, (2008).
- [37] Domínguez, H., *Langmuir*,**25**, 9006, (2009).
- [38] Introducing Phenol. [http : //www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/background.html#top](http://www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/background.html#top)
- [39] Environmental Handbook. Vol III. Compendium of Environmental Standards. Ed. BMZ,Alemania, (2004).
- [40] Kleibohmer, W., Handbook Of Analytical Separations. Vol III. Environmental Analysis. Ed. Elsevier, Holanda, (2001).

- [41] Artiola-Fortuny, J., Fuller, W.H., *Soil Sci.*, **133**, 18, (1982)
- [42] Boyd, S.A., *Appl. Environ. Microbiol.*, **46**, 50, (1983).
- [43] Bingham, E., Cohrssen, B., Powell, C.H., *Patty's Toxicology Volumes 1-9*, 5ta ed. John Wiley & Sons. N.Y., p.V4 393, (2001).
- [44] Riesgo Químico-Accidentes Graves: Fenol. [http : //www.ladep.es/ficheros/documentos/BD.pdf](http://www.ladep.es/ficheros/documentos/BD.pdf)
- [45] Godínez, M., *Reproducción de Biomasa para remoción de fenol en agua residual Procedente de la refinería Miguel Hidalgo*. Proyecto de Investigación. UTTT, Estado de Hidalgo, (2013).
- [46] Vivero E., J.L., *Tesis Eliminación de Fenol y sus Derivados por Ozonización como Etapa Previa a la biodegradación*. IPN, (2004).
- [47] Tandros, Th. F., *Surfactants*, 1ra ed. Academic Press, (1984).
- [48] Levine, Ira N., *Physical Chemistry Vol. 1*. 5ta ed., McGraw-Hill, (2004).
- [49] Oldenhove, L., *Handbook of Detergents, Part A: Properties*. CRC Press, 1999.
- [50] Longman, G., *The Analysis of Detergent Products*. Wiley-Interscience (1978).
- [51] National Library of Medicine. Sis-specialized Information Services (2007).
- [52] Tsujii, K., *Surface Activity: Principles, Phenomena and Applications*. 1<sup>st</sup> Ed. Academic Press, (1998).
- [53] Ball, D.W., *Fisicoquímica*, 1ra Ed., Thomson, (2004).
- [54] Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W., *J. Phys. Chem.*, **70**, 90, (1966).
- [55] Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 463, (1982).
- [56] Noll, K. E., Gounaris, V., Hou, W., *Adsorption technology for Air and Water Pollution Control*, CRC Press, 1ed, (1991).
- [57] Guymont, F. J., *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase Vol. 2*, Ann Arbor Science, 1ed, Michigan, (1980).
- [58] Apreutesei, R. E., Catrinescu, C., Teodosiu, C., *Environ. Eng. Manag. J.*, **7**, 149, (2008).
- [59] Michot, L. J., Pinnavaia, T., J., *Clay Clay Min.*, **39**, 634, (1991).
- [60] Srinivasam, K. R., Fogler, S. H., *Clays Clays Min.* **38**, 277, (1990)
- [61] Forlans, G. M., Blokhuis, A. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 431, (2007).
- [62] Schieder, D., Dobias, B., Klumpp, E., Schwuger, M. J., *Colloids Surf. A*, **88**, 103, (1994).



- [63] Hanna, K., Denoyel, R., Beurroies, I., *Colloids Surf. A*, **284**, 33, (2004).
- [64] Allen, M.P., Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, 1ra Ed., Clarendon Press (1987).
- [65] Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, 2da Ed., Academic Press, (2001).
- [66] Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*, 3Ed., Academic Press, (2011).
- [67] Ashcroft, N. W., Mermin, N.D. *Solid State Physics*, 1<sup>st</sup> Ed., Harcourt, (1976)
- [68] Cicotti, G., Frenkel, D., McDonald, I. R., *Simulation of Liquids and Solids*, 1<sup>st</sup> Ed., North-Holland, (1987).
- [69] Van Gunsteren, W. F., Berendsen, H. J., 1990, *Angew. Chem. Int. Eng.*, **29**,992.
- [70] Ravichandra, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J. K., 1999, *Acta Cryst.*, **D55**,1814.
- [71] Alder, B.J., Wainwright, T.E.J., *Chem. Phys.*, **31**,459,(1959).
- [72] Allen, M.P., Tidesley, D.J., *Computer Simulation of liquids*,1<sup>st</sup>. edición. Clarendon Press. Oxford, 1987.
- [73] Verlet, L., *Phys. Rev.*, **159**, 4977, (1979).
- [74] Hockney, R.W., *Methods Comput. Phys.*, **9**, 136, (1970).
- [75] Heyes, D., *J. Chem. Phys.*, **74**, 1924, (1981).
- [76] Ewald, P.P., *Ann. Physik.* **64**, 253, (1921).
- [77] Forester, T.R., Smith, W., 1996. *DL-POLY Package of Molecular Simulation*, CCLRC, Daresbury Laboratory: Daresbury, Warrington, England, (1996).
- [78] Rapaport, D., *The Art of Molecular Dynamics Simulations*, Cambridge University Press (1995).
- [79] Ryckear, J.P., Bellemans, A., *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 123, (1975).
- [80] Lennard-Jones, J. E., *Proc. R. Soc. Lond. A*. **106**, 463, (1924).
- [81] Sun, H., *Macromol.*, **28**, 701, (1995).
- [82] Fermeglia, M., Ferrone, M., Priol, S., *Fluid Phase Equilib.*, **210**, 105, (2003).
- [83] Ermoshin, V. A., Sminov, K. S., Bougeard, D., *J. Mol. Struct.*, **410**, 371, (1997).
- [84] Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., Hermans, J., *Intermolecular Forces*, Pullman, Reidel, Dorfrecht (1981).

- [85] Berendsen, H., Griguera, J., Straatsma, T., *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269, (1992).
- [86] Tummala, N. R., Strilo, A., *Phys. Rev. E*, **80**, 021408, (2009).
- [87] Tummala, N. R., Shi, L., Strilo, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **362**, 135, (2011).
- [88] Domínguez, H., GamaGoicochea, A., Mendoza, N., Alexandre, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **297**, 370, (2006).
- [89] Schweighofer, K., Essman, U., Berkowitz, M., *J. Phys. Chem. B*, **257**, 3793, (1997).
- [90] Guinama., Ficha Técnica SPAN 80. [http : //www.guinama.com/media/tecnico/90635\\_FT](http://www.guinama.com/media/tecnico/90635_FT)
- [91] Nuñez-Rojas, E., Domínguez, H., *Rev. Mex. Fis.*, **59**, 530, (2013).
- [92] Han, S., *Bull Korean Chem. Soc.*, **34**, 946, (2013).
- [93] Kato, K., Walde, P., Koine, N., Ichikawa, S., Ishikawa, T., Nagahama R., Ishihara, T., Tsuji, T., Shudou, M., Omokawa, Y., Kuroiwa, T., *Langmuir*, **24**, 10762, (2008).
- [94] Weiner, S., *Ames. Chem. Soc.*, **106**, 765, (1984).
- [95] Nuñez-Rojas, E., Domínguez, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **364**, 417, (2011).
- [96] Domínguez, H., *J. Phys. Chem.*, **110**, 13151, (2006).
- [97] Klemm, E., Wang, J., Emig, G., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **26**, 11, (1998).
- [98] Zheng, H., Wu, F., Wang, B., Wu, Y., *Comput. Theor. Chem.*, **970**, 66, (2011).
- [99] Pohorille, A., Benjamin, J., *J. Chem. Phys.*, **94**, 5599, (1991)
- [100] Müller-Plathe, F., Rogers, S.C., van Gunsteren, W. F., *Macromol.*, **25**, 6722, (1992).
- [101] Jörgensen, W. L., Maxwell, D. S., Tirado.Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225, (1996).
- [102] Jörgensen, W. L., Laird, E. R., Nguyen, T. B., Tirado.Rives, J., *J. Comput. Chem.*, **14**, 206, (1996).
- [103] Mooney, D. A., Muller-Plathe, F., Kremer, K., *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 135, (1998).
- [104] Carpenter, I. L., Hehre, W. J., *J. Phys. Chem.*, **94**, 531, (1990).
- [105] Michael, D., Benjamin, I., *J. Phys. Chem.*, **99**, 1530, (1995).
- [106] MacCallum, J. L., Tieleman, P. D., *J. Comp. Chem.*, **24**, 1930, (2003).
- [107] Zhou, R., *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **100**, 13280, (2003).
- [108] Firment, L., *Surface Sci.*, **116**, 205, (1982).

- [109] ¿Para qué se usa el Dióxido de Titanio? <http://www.quiminet.com/articulos/para-que-se-usa-el-dioxido-de-titanio-5346.htm>
- [110] Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. 3ed, Mineralogical Society, London (2013).
- [111] ¿Qué es? Grafito, Carbono o Carbono Brunssen <http://www.comercioindustrial.net/productos.php?id=gque&mt=grafito> :
- [112] Lianglian, J., Chen, W., Duan, L., Zhu, D., *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2322, (2009).
- [113] Toyoda, M., Inagaki, M., *Carbon*, **38**, 199, (2000).
- [114] Domínguez, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **345**, 293, (2010).
- [115] van der Spoel, D., van Maaren, P. J., Berendsen, J. C., *J. Chem. Phys.*, **108**, 10220, (1998).
- [116] Ruckmani, K., Jayakar, B., Ghosal, S. K., *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **2**, 217, (2000).
- [117] Giddi, H. S., Arunagirinathan, M. A., Bellare, J. R., *Ind. J. Exp. Biol.*, **45**, 133, (2007).
- [118] Núñez, E. *Estudios de agregados moleculares sobre superficies de dióxido de titanio y dióxido de silicio mediante dinámica molecular*. Tesis doctoral. IIM UNAM. (2012).
- [119] Bohmer, M. R., Koopal, L. K., *Langmuir*, **8**, 2649, (1992).
- [120] Wanless, E.J., Davey, T.W., Ducker, W.A., *Langmuir*, **13**, 4223, (1997).
- [121] Cry, D. M., Venkataraman, B., Flynn, G. W., *Chem. Mater.*, **8**, 1600, (1996).
- [122] Domínguez, H., *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 45054, (2007).
- [123] Grant, L.M., Tiberg, F., Ducker, W. A., *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 4288, (1998).
- [124] Alarcón, J. E., Domínguez, H., *Rev. Mex. Fis.*, **52**, 93, (2006).
- [125] Schoen, M., Hoheisel, C., *Mol. Phys.*, **52**, 33, (1984).