



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y DE SIMULACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE  
CONTAMINANTES METÁLICOS MEDIANTE SURFACTANTES

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

MARÍA DEL ALBA PACHECO BLAS

**TUTOR PRINCIPAL:**

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

**COTUTOR:**

DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, MAYO 2017  
CD. MX.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



## DEDICATORIA

*A Ana y Juan, mis padres*



## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física por las facilidades prestadas para llevar a cabo este proyecto.

Al CONACYT por la beca otorgada para estudiar el Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Número de becario: 227750.

Al Posgrado en Ciencias e Ingeniería en Materiales por el apoyo en congresos, estancias y en material para este proyecto.

A supercómputo Miztli por las facilidades para poder correr mis simulaciones.

Al Dr. Héctor Domínguez Castro por su dirección en la realización de esta tesis, su tiempo, su paciencia, sus consejos y por el ejemplo y guía que me ayudó a formar mi propio camino.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández por su dirección en la realización de esta tesis, su entusiasmo, su empuje, sus consejos, su paciencia y su ejemplo que para mí fue crucial y me ayudó a definir mi camino.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por ser miembro de mi Comité tutorial, estar siempre al pendiente y el apoyo siempre brindado y sus buenos consejos.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre por ser miembro de mi Comité tutorial, por su apoyo y sus recomendaciones.

Al Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza por ser miembro de mi jurado y por sus observaciones y correcciones a la tesis.

A la Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas por ser miembro de mi jurado, sus observaciones y correcciones a la tesis.

Al Dr. Edgar Núñez Rojas por ser miembro de mi jurado, sus observaciones, comentarios y correcciones a la tesis.

A la Dra. Anna Kozina por ser miembro de mi jurado, sus observaciones, comentarios y correcciones a la tesis.

Al Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del IFUNAM por el uso de los microscopios empleados en la caracterización de las películas elaboradas en este trabajo.

Al Dr. Samuel Tehuacanero Coapa, técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido.

Al I.Q. Mario Monroy Escamilla, técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala, técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Arq. Diego Armando Quiterio Vargas por su apoyo en la preparación de muestras para la adquisición de imágenes mediante el SEM.

Al Técnico del Laboratorio de Electrónica Molecular, Arturo Martínez, quien siempre estuvo al pendiente y me apoyó en las necesidades que tuviera en el laboratorio.

---

Al M. en C. Jesús Rivera por su apoyo en el laboratorio, contestar dudas y la toma de algunas imágenes de AFM de éste proyecto.

Al Dr. Guillermo Méndez Bermúdez, postdoc del Dr. Domínguez y quien me ayudó en mis comienzos y enseñó cómo correr simulaciones de dinámica molecular.

Al Dr. Oscar Amelines Sarria, postdoc de la Dra. Rivera y quien me ayudó en mis comienzos para aprender diferentes técnicas en el laboratorio.

A los técnicos de cómputo académico del IIM, Joaquín Morales, Alberto Vivas y Alejandro Pompa, quienes siempre nos apoyaron cuando tuvimos problemas técnicos con las computadoras.

A la secretaria Cristina González del departamento de Reología por todos su apoyo a lo largo de estos años.

A las secretarías del PCeIM, Esther, Diana Arias e Isabel Mendoza por su apoyo en todos los trámites que durante todo éste tiempo hice en el posgrado.

Y de manera particular, agradezco de manera personal a familiares y amigos que han hecho posible la realización de éste proyecto de doctorado, y quienes han sido claves para que yo haya podido llegar a culminar la meta y los enlisto a continuación:

A los compañeros con quienes estudié para presentar exámenes disciplinarios: Leo, Vero, Chuy, Zulema, Fernando, Laura Michelle y Michel, con quienes además de estudiar arduamente tuve agradables experiencias.

A mis amigos *Lisette Mendoza, Sergio Monroy, Esmeralda Martínez y Ariadna Blanca*, quienes con su gran amistad me ayudaron a salir adelante en los momentos más difíciles. Ustedes han sido por mucho tiempo ya, una luz en mi vida.

A mis primos *Elideth Blas y Oscar Ortega*, a quienes agradezco mucho su apoyo y confianza.

A mis tías *Socorro e Irma Blas*, ustedes han sido pilares en mi vida y guías durante los trayectos más difíciles. Gracias por poder contar y confiar en ustedes cuando más lo he necesitado.

A mis abuelas *Virginia Rodríguez y Marcelina Sánchez*, por sus oraciones, su ejemplo en mi vida y todo su amor.

A mis cuñados *Leticia, Iván, Flor y Fernando*, por siempre brindar su apoyo.

A mis suegros *Dolores Sánchez y Héctor Sandoval*, por estar siempre al pendiente de nosotros, todo su apoyo y gran amor. En particular, el tiempo que mi suegra cuidó a mi hija para que yo pudiera continuar con mis estudios de doctorado.

A mi hermana *Rocío*, mi cuñado *Yibrán*, y mis sobrinos *Josué y Renata*, por su cariño, su apoyo y los gratos momentos que siempre me ayudaron a relajarme cuando era necesario hacerlo.

A mi hermanbo *Juan*, por ser una luz en mi vida y darme la oportunidad de aprender y estar en constante mejora.

A mi hermano *Edmundo*, por todo su apoyo, su nobleza, su amor, siempre estar al pendiente y hacerme sentir que puedo confiar en alguien tanto. Por haber cuidado a mi hija cuando lo necesitaba. También por el apoyo en la transcripción de la tesis a LATEX. A Dany, por su gran apoyo.

A mi hermana *Lucero*, por tanto amor que emanas con las personas que amas y que me has demostrado a lo largo de nuestras vidas, has sido mi mejor compañera y amiga. También por el apoyo en transcripción y edición de la tesis en LATEX.

A mi padre, *Juan Horacio*, por su gran ejemplo, su guía, su apoyo incondicional, su gran amor. Gracias por tu entrega, por haberme siempre mostrado la mejor parte de tí, por escucharme y guiarme cuando te he necesitado.

A mi madre, *Ana María*, por el amor tan grande que me has demostrado y que me ha dado la fuerza y la confianza para llegar a la meta. Por haber cuidado de mi hija todo este tiempo para

---

que yo pudiera seguir con mi proyecto. No hay muestra de amor mayor que la que tú haces por todos tus hijos y eso nos da el valor de levantar la cara y sacudirnos cuando caemos, pero llegar al final del camino. Éste también es tu logro mamá.

A mi esposo, *Héctor*, por su amor, su entrega, por estar en todo momento, por compartir conmigo los mejores momentos de nuestras vidas y tener el mejor compañero que yo haya podido imaginar.

A mi hija, *Natalia Vaanes*, por ser tan pequeñita y darme las lecciones más grandes. Eres lo mejor en mi vida.



## ABSTRACT

Contamination of soil and water by heavy metals is a matter of utmost concern to the public health not only because human exposure to these elements can lead to adverse health effects and potential death, but also because they are non-degradable, and therefore, they remain for a long time in the environment. Removal and adsorption of heavy metal pollutants is complex, and it has not been possible to understand in a microscopic way to this day. In the present work, model surfaces were used with different characteristics to study in a computational-experimental way, adsorption and removal of heavy metals employing surfactants in aqueous environments. Particularly, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and Quartz plates were used to understand the influence of these substrates in the adsorption and removal of heavy metals processes. Cadmium was used as the heavy metal pollutant, mainly because its high industrial and technological use classify it as one of the principal most toxic wastes to the environment. Moreover, SDS was employed as a removal agent because it has been proved to be a good alternative for remediation of heavy metals. Scanning electron and atomic force microscopy were employed to characterize surfaces before and after adsorption and removal of metal pollutant, also, atomic absorption spectroscopy was employed to quantify amounts of metal. In addition, molecular dynamics simulations were carried out to understand at a microscopic level the phenomena seen experimentally, and to get insight into the mechanisms and interactions at the molecular level. Density profiles, pair correlation functions and diffusion coefficients, etc., were obtained in order to analyze how the surfactant affects adsorption of the metal to the surface facilitating its removal from it, in agreement with experimental results. To generate contaminated surfaces that were later used for removal employing surfactants, it was necessary to generate metal deposits under controlled conditions. In this work, it was not only possible to see the effect of surfactant on the removal, but, to study the influence of the surface on the adsorption of the metal. In this thesis two different processes are shown; the adsorption of cadmium over the surface from an aqueous environment, and its removal from the surface due to the insertion of surfactant, and the effect of the adsorption of cadmium to the surface from a mixed solution of surfactant and metal contaminant. Both were analyzed experimentally and computationally.



## RESUMEN

Actualmente, la contaminación de suelos y aguas por metales es un problema urgente que se busca resolver, ya que representa un riesgo potencial no solo para el medio ambiente, sino también para los seres vivos. Desafortunadamente, los procesos tanto de adsorción como de remoción de contaminantes son muy complejos, y a la fecha, no ha sido posible entender de manera microscópica el fenómeno de remediación sobre todo en sistemas sólidos. En este trabajo, se usaron superficies modelo de diferentes características para estudiar de manera teórica-experimental, a partir de soluciones acuosas, la adsorción y remoción de contaminantes metálicos con ayuda de tensoactivos. De manera particular, se emplearon sustratos de grafito pirolítico altamente orientado y cuarzo para ver la influencia de la naturaleza de la superficie en los procesos de adsorción y desorción de un metal contaminante. Se usó cadmio como elemento contaminante, ya que su uso industrial y tecnológico actual lo ubican como uno de los desechos más importantes y de mayor toxicidad al medio ambiente. Así mismo, se empleó dodecil sulfato de sodio (SDS) como agente remediante, ya que ha mostrado tener buenas propiedades de limpieza en la descontaminación de suelos con otros metales. Para estos estudios, se usaron técnicas experimentales de microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva y fuerza atómica para caracterizar las superficies antes y después de los procesos de adsorción y remoción del metal, así como espectroscopía de absorción atómica para su cuantificación. Adicionalmente, se emplearon mediciones de ángulo de contacto para determinar los cambios en las propiedades de mojado de las diferentes superficies. Paralelo a estos estudios, se realizaron simulaciones de dinámica molecular con la intención de entender a nivel microscópico los fenómenos observados a nivel experimental, y así, poder vislumbrar los mecanismos e interacciones más importantes a escala molecular. Con los métodos computacionales, se obtuvieron perfiles de densidad, funciones de distribución radial y coeficientes de difusión, etc., en donde se analizó cómo el tensoactivo afecta la adherencia del metal a las superficies facilitando su desorción en acuerdo a los resultados experimentales. Para poder generar contaminantes sobre las superficies sólidas empleadas que posteriormente serían removidos empleando surfactantes, fue necesario generar depósitos de metales bajo condiciones controladas. A este respecto, en este trabajo fue posible no solo ver el efecto del surfactante en la remoción, sino también, estudiar la influencia de la superficie en la adsorción del metal. De esta forma, en esta tesis, se mostrarán resultados de dos procesos distintos; la adsorción de cadmio sobre superficies a partir de un medio acuoso, y su desprendimiento de la superficie debido a la interacción con el surfactante, y el efecto en la adsorción del cadmio en una solución mixta con surfactante sobre grafito y cuarzo. Ambos estudios se analizarán mediante técnicas experimentales y de simulación molecular.



## HIPÓTESIS

El surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio promoverá la remoción del contaminante cadmio adherido a diferentes tipos de superficies sólidas, mejorando así el proceso de descontaminación del substrato.



## OBJETIVOS

### General

Estudiar de forma experimental y computacional, el fenómeno de desorción de cadmio adherido a diferentes tipos de superficies modelo, empleando el tensoactivo de tipo aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS). A su vez, estudiar el fenómeno de atrapamiento del metal en agua empleando el mismo surfactante y las mismas superficies, ahora como elementos atractores.

### Específicos

- Investigar de forma experimental y computacional, el fenómeno de contaminación y remoción de cadmio de sustratos modelo como grafito pirolítico altamente orientado y cuarzo, que tienen naturalezas hidrofóbica e hidrofílica, respectivamente.
- Investigar el efecto de la concentración del surfactante en la remoción de cadmio de superficies, así como el atrapamiento de cadmio en soluciones, usando valores por arriba y por debajo de la concentración micelar crítica (CMC).
- Analizar mediante mediciones de ángulo de contacto cambios en las características hidrofóbicas e hidrofílicas de las superficies, antes y después de ser contaminadas con el metal.
- Emplear cálculos de dinámica molecular para estudiar el fenómeno de remoción de cadmio de superficies, así como el atrapamiento del metal en soluciones acuosas, empleando el surfactante SDS a diferentes concentraciones.



# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xxi</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes . . . . .	2
1.1.1 Contaminación de aguas y suelos por metales . . . . .	2
1.1.2 Efectos nocivos de los contaminantes metálicos . . . . .	3
1.1.3 Cadmio . . . . .	3
1.1.4 Técnicas de remediación y uso de surfactantes . . . . .	4
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>7</b>
2.1 Surfactantes . . . . .	7
2.1.1 Tipos de surfactantes . . . . .	7
2.1.1.1 Propiedades del Dodecil sulfato de sodio . . . . .	8
2.2 Contaminantes . . . . .	8
2.2.1 Propiedades del Sulfato de Cadmio . . . . .	8
2.3 Técnicas experimentales para estudiar la remoción de contaminantes metálicos en solución y en superficies. . . . .	9
2.3.1 Solución . . . . .	9
2.3.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica . . . . .	9
2.3.2 Superficies . . . . .	9
2.3.2.1 Microscopio electrónico de barrido . . . . .	9
2.3.2.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva . . . . .	10
2.3.2.3 Microscopio de Fuerza Atómica . . . . .	10
2.3.2.4 Ángulo de Contacto . . . . .	11
2.4 Técnicas de simulación de dinámica molecular . . . . .	13
2.4.1 Generalidades . . . . .	13
2.4.1.1 Integrador de velocidad: Salto de rana . . . . .	14
2.4.1.2 Condiciones periódicas de frontera . . . . .	14

2.4.1.3	Métodos de reducción de tiempo computacional . . . . .	15
	<i>i)</i> Radio de corte . . . . .	15
	<i>ii)</i> Convención de mínima imagen . . . . .	16
2.4.1.4	Potenciales de interacción . . . . .	17
	<i>i)</i> Potenciales intramoleculares . . . . .	17
	<i>ii)</i> Potenciales intermoleculares . . . . .	19
2.4.2	Métodos de simulación . . . . .	21
2.4.2.1	DL-POLY . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Metodologías</b>	<b>23</b>
3.1	Metodología Experimental . . . . .	23
3.1.1	Contaminantes en superficies y su remoción . . . . .	23
3.1.1.1	Materiales . . . . .	23
3.1.1.2	Preparación de soluciones . . . . .	24
3.1.1.3	Medición en el espectrómetro de absorción atómica . . . . .	25
3.1.1.4	Medición de Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	26
3.1.1.5	Medición de Microscopía de Fuerza Atómica . . . . .	27
3.1.1.6	Medición de ángulo de contacto . . . . .	27
3.1.2	Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies . . . . .	29
3.1.2.1	Materiales . . . . .	29
3.1.2.2	Preparación de soluciones . . . . .	29
3.1.2.3	Medición en el espectrómetro de absorción atómica . . . . .	29
3.1.2.4	Medición de Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	29
3.1.2.5	Medición de Microscopía de Fuerza Atómica . . . . .	30
3.1.2.6	Medición de ángulo de contacto . . . . .	30
3.2	Metodología Computacional . . . . .	32
3.2.1	Contaminantes en superficies y su remoción . . . . .	33
3.2.1.1	Cd . . . . .	33
3.2.1.2	SDS a diferentes concentraciones . . . . .	34
3.2.2	Contaminantes en solución: Bulto . . . . .	35
3.2.2.1	SDS + Cd en solución . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Resultados experimentales y Análisis</b>	<b>37</b>
4.1	Contaminantes en superficies de HOPG y su remoción . . . . .	38
4.1.1	Espectroscopía de absorción atómica . . . . .	38
4.1.2	Técnicas de microscopía . . . . .	39
4.1.2.1	Imágenes por SEM . . . . .	39
4.1.2.2	Imágenes por AFM . . . . .	47

4.1.3	Ángulos de contacto . . . . .	51
	Análisis. . . . .	52
4.2	Contaminantes en superficies de cuarzo y su remoción . . . . .	54
4.2.1	Espectroscopía de absorción atómica . . . . .	54
4.2.2	Técnicas de microscopía . . . . .	55
4.2.2.1	Imágenes por SEM . . . . .	55
4.2.2.2	Imágenes por AFM . . . . .	63
4.2.3	Ángulos de contacto . . . . .	67
	Análisis. . . . .	68
4.3	Análisis comparativo de remoción entre diferentes superficies . . . . .	70
4.4	Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies de HOPG . . . . .	75
4.4.1	Espectroscopía de absorción atómica . . . . .	75
4.4.2	Técnicas de microscopía . . . . .	76
4.4.2.1	Imágenes por SEM . . . . .	76
4.4.2.2	Imágenes por AFM . . . . .	78
4.4.3	Ángulos de contacto . . . . .	79
	Análisis. . . . .	80
4.5	Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies de cuarzo . . . . .	81
4.5.1	Espectroscopía de absorción atómica . . . . .	81
4.5.2	Técnicas de microscopía . . . . .	81
4.5.2.1	Imágenes por SEM . . . . .	81
4.5.2.2	Imágenes por AFM . . . . .	84
4.5.3	Ángulos de contacto . . . . .	85
	Análisis. . . . .	85
4.6	Análisis comparativo de absorción de mezclas entre diferentes sustratos. . . . .	86
<b>5</b>	<b>Resultados Simulacionales</b>	<b>89</b>
5.1	Contaminantes en superficies de grafito y su remoción . . . . .	89
5.1.1	Contaminación con Cadmio de la superficie de grafito . . . . .	89
5.1.2	Remoción del agregado de cadmio con SDS de la superficie de grafito . . . . .	94
5.1.3	Remoción del agregado de cadmio mediante una micela SDS en la superficie de grafito . . . . .	98
5.2	Contaminantes en solución y su interacción con el surfactante SDS . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>107</b>
6.1	Conclusiones experimentales . . . . .	109
6.2	Conclusiones computacionales . . . . .	109

## ÍNDICE

---

6.3 Perspectivas . . . . .	110
<b>A Apéndice</b>	<b>111</b>
<b>Referencias</b>	<b>121</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA</b>	<b>Página</b>
3.1 Parámetros de Lennard-Jones y cargas de la molécula de grafito . . . . .	32
3.2 Parámetros de Lennard-Jones y cargas de la molécula de sulfato de cadmio . . . . .	32
3.3 Parámetros de Lennard-Jones y cargas del SDS . . . . .	33
3.4 Parámetros de Lennard-Jones y cargas del agua . . . . .	33
4.1 Resultados de espectroscopía de absorción atómica usando sustratos de HOPG . . . . .	38
4.2 Cantidad de cadmio en cada superficie HOPG . . . . .	38
4.3 Porcentajes de Cadmio en cada solución . . . . .	38
4.4 Resultados de espectroscopía de absorción atómica para sustratos de cuarzo . . . . .	54
4.5 Cantidad de cadmio absorbida en cada superficie de cuarzo . . . . .	54
4.6 Porcentajes de Cadmio en cada solución . . . . .	55
4.7 Tablas comparativas de los porcentajes obtenidos en EDS de las superficies contami- nadas y tratadas con distintas soluciones . . . . .	72
4.8 Tabla de los porcentajes promedio de adherencia de Cadmio a las distintas superficies mediante espectroscopía de absorción atómica. . . . .	72
4.9 Tabla de los porcentajes de transferencia de la superficie contaminada con cadmio a las distintas soluciones empleadas. . . . .	72
4.10 Resultados de espectroscopía de absorción atómica para el sustrato HOPG . . . . .	75
4.11 Cantidad de cadmio depositada en cada superficie HOPG . . . . .	75
4.12 Resultados de espectroscopía de absorción atómica para sustrato cuarzo . . . . .	81
4.13 Cantidad de cadmio depositada en cada superficie de cuarzo . . . . .	81
4.14 Porcentaje de cadmio depositado en cada superficie obtenidos mediante espectroscopía de absorción atómica. . . . .	86
5.1 Tabla con los coeficientes de difusión del $Cd^{2+}$ . . . . .	93
5.2 Tabla con concentración numérica de cada sistema, radio y excentricidad de la micela formada para cada sistema. . . . .	103
5.3 Tabla con los coeficientes de difusión del $Cd^{2+}$ . . . . .	105
5.4 Tabla con los coeficientes de difusión de la cabeza del SDS . . . . .	105
5.5 Tabla con la fracción de cadmio retenido por la micela . . . . .	106

6.1 Tabla comparativa de resultados experimentales contra resultados simulacionales . . 108

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA</b>	<b>Página</b>
2.1 Molécula de SDS. . . . .	8
2.2 Esquema que ilustra las señales generadas en de un microscopio electrónico de barrido. 10	
2.3 Esquema de una punta AFM. . . . .	11
2.4 Fuerzas involucradas en la propagación (spreading) de una gota. . . . .	12
2.5 Ilustración de ángulos de contacto formados por gotas colocadas en sólidos con superficies planas y homogéneas. . . . .	13
2.6 Potencial de Lennard Jones. . . . .	16
2.7 Convención de mínima imagen en dos dimensiones. . . . .	17
2.8 Vector de enlace interatómico. . . . .	18
2.9 El ángulo de valencia y los vectores asociados. . . . .	18
2.10 El ángulo dihedral y sus vectores asociados. . . . .	19
3.1 Esquema de la preparación de las muestras . . . . .	25
3.2 Espectrómetro de Absorción Atómica, USAII . . . . .	26
3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM-7800F), IFUNAM . . . . .	26
3.4 Microscopio de Fuerza Atómica (JEOL JSPM 4210), IFUNAM . . . . .	27
3.5 Goniómetro PG-3 . . . . .	28
3.6 Esquema de la preparación de las muestras . . . . .	30
3.7 Estructura molecular del CdSO <sub>4</sub> . . . . .	32
3.8 Estructura molecular del SDS . . . . .	33
3.9 Estructura molecular del agua . . . . .	33
4.1 HOPG limpio (REFERENCIA): SEM . . . . .	40
4.2 HOPG con CdSO <sub>4</sub> (REFERENCIA): SEM . . . . .	41
4.3 HOPG con SDS a 4 mM (REFERENCIA): SEM . . . . .	42
4.4 HOPG con SDS a 10 mM (REFERENCIA): SEM . . . . .	43
4.5 HOPG contaminado y tratado con agua: SEM . . . . .	44
4.6 HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM: SEM . . . . .	45
4.7 HOPG contaminado y tratado con SDS a 10 mM: SEM . . . . .	46
4.8 HOPG limpio (REFERENCIA): AFM . . . . .	47

4.9 HOPG con CdSO <sub>4</sub> (REFERENCIA): AFM . . . . .	47
4.10 HOPG con SDS a 4 mM (REFERENCIA): AFM . . . . .	48
4.11 HOPG con SDS 10 mM (REFERENCIA): AFM . . . . .	48
4.12 HOPG contaminado y tratado con agua: AFM . . . . .	49
4.13 HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM: AFM . . . . .	49
4.14 HOPG contaminado y tratado con SDS 10 mM: AFM . . . . .	50
4.15 Ángulo de contacto para diferentes soluciones sobre HOPG contaminado . . . . .	51
4.16 Propuesta de representación esquemática del fenómeno de interacción entre la superficie contaminada y el surfactante por arriba de la CMC (imagen inferior) y por debajo de la CMC (imagen superior) . . . . .	52
4.17 Cuarzo limpio (REFERENCIA) . . . . .	56
4.18 Cuarzo con CdSO <sub>4</sub> (REFERENCIA) . . . . .	57
4.19 Cuarzo con SDS a 4 mM (REFERENCIA) . . . . .	58
4.20 Cuarzo con SDS a 10mM (REFERENCIA) . . . . .	59
4.21 Cuarzo contaminado y tratado con agua . . . . .	60
4.22 Cuarzo contaminado y tratado con SDS 4mM . . . . .	61
4.23 Cuarzo contaminado y tratado con SDS 10mM . . . . .	62
4.24 Cuarzo limpio (REFERENCIA): AFM . . . . .	63
4.25 Cuarzo con CdSO <sub>4</sub> (REFERENCIA): AFM . . . . .	63
4.26 Cuarzo con SDS 4 mM (REFERENCIA): AFM . . . . .	64
4.27 Cuarzo con SDS 10 mM (REFERENCIA): AFM . . . . .	64
4.28 Cuarzo contaminado y tratado con agua: AFM . . . . .	65
4.29 Cuarzo contaminado y tratado con SDS (4 mM): AFM . . . . .	65
4.30 Cuarzo contaminado y tratado con SDS (10 mM): AFM . . . . .	66
4.31 Gráfica de ángulo de contacto para las diferentes soluciones sobre cuarzo contaminado.	67
4.32 Imágenes comparativas de SEM de todas las referencias (x10,000) . . . . .	70
4.33 Imágenes de SEM comparativas de las superficies contaminadas y tratadas con distintas soluciones (x10,000) . . . . .	71
4.34 Gráfica de ángulo de contacto para las superficies contaminadas y tratadas con distintas soluciones . . . . .	73
4.35 HOPG mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 4 mM: SEM . . . . .	76
4.36 HOPG mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 10 mM:SEM . . . . .	77
4.37 HOPG con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 4 mM:AFM . . . . .	78
4.38 HOPG con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 10 mM: AFM . . . . .	78
4.39 Gráfica de ángulo de contacto para las mezclas de SDS con CdSO <sub>4</sub> en superficie de HOPG. . . . .	79
4.40 Cuarzo con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 4mM . . . . .	82
4.41 Cuarzo con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 10mM . . . . .	83

4.42	Cuarzo con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 4 mM: AFM . . . . .	84
4.43	Cuarzo con mezcla CdSO <sub>4</sub> con SDS 10 mM:AFM . . . . .	84
4.44	Gráfica de ángulo de contacto para las mezclas de SDS con CdSO <sub>4</sub> en superficie de cuarzo. . . . .	85
4.45	Imágenes de SEM de las superficies con la mezcla CdSO <sub>4</sub> + SDS (x10,000) . . . . .	86
4.46	Gráficas de ángulo de contacto para las dos superficies con las mezclas SDS + CdSO <sub>4</sub>	87
5.1	Imágenes de las configuraciones de los sistemas con una superficie de grafito y el contaminante cadmio . . . . .	90
5.2	Gráficas de los perfiles de densidad inicial y final del cadmio en el eje z . . . . .	91
5.3	Histogramas del número de cadmios encontrados en el eje Z en función de la distancia a la superficie de grafito para las tres distintas configuraciones iniciales de cadmio. . . . .	92
5.4	Imágenes de las últimas configuraciones de los sistemas con una superficie de grafito contaminada previamente con cadmio y tratada con SDS a diferentes concentraciones. . . . .	94
5.5	Perfiles de densidad en eje Z de la superficie de grafito contaminada con cadmio y tratada a diferentes concentraciones de SDS . . . . .	95
5.6	Gráficas de la función de distribución radial para los sistemas con superficie de cadmio contaminada y tratada con diferentes concentraciones de SDS . . . . .	97
5.7	Histogramas del número de cadmios encontrados en el eje Z en función de la distancia a la superficie para las tres distintas concentraciones de SDS . . . . .	98
5.8	Configuraciones inicial y final del sistema superficie contaminada con cadmio y removida por una micela de SDS . . . . .	99
5.9	Gráfica del perfil de densidad en el eje z para el sistema superficie contaminada con cadmio y tratada por una micela de SDS . . . . .	100
5.10	Gráfica de la función de distribución radial para el sistema superficie contaminada con cadmio y tratada con una micela de SDS . . . . .	100
5.11	Histograma de las posiciones iniciales y finales de los átomos de cadmio para el sistema superficie contaminada con cadmio con interacción de una micela de SDS . . . . .	101
5.12	Imágenes de las últimas configuraciones de los sistemas en bulto . . . . .	102
5.13	Funciones de distribución radial para los sistemas en bulto . . . . .	103



## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación de suelos y aguas por metales pesados es un problema que se busca resolver, ya que es un riesgo potencial para el ser humano y los seres vivos en general. Metales pesados como el plomo, cadmio, cromo, cobre, arsénico, zinc, mercurio y níquel, han sido reportados como los principales contaminantes ambientales. Incluso, la contaminación por metales pesados ha sido asociada a ciertas enfermedades como defectos de nacimiento, daño de hígado y riñón, y ciertas discapacidades de aprendizaje, entre otras [1].

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales que incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, entre otras, resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. Por otro lado, los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización o eliminación. Para una remoción apropiada de metales de ambientes contaminados se requiere un buen compuesto de coordinación que posea la propiedad de solubilidad y estabilidad ambiental. En base a lo anterior, los surfactantes en general se han reportado como excelentes agentes de remediación ambiental, simples, y de bajo costo [2].

En este proyecto, se estudia el efecto de la remoción en sólidos analizando las superficies antes y después de la absorción del metal. Se emplearon dos tipos distintos de superficies (hidrofóbica e hidrofílica), un metal contaminante, en este caso el cadmio, y un surfactante, dodecil sulfato de sodio (SDS). Lo anterior, con la finalidad de entender el proceso de unión entre el surfactante y el metal, así como la absorción del complejo surfactante-metal sobre cada superficie para identificar aquel sistema que presente mejor eficiencia final. Experimentalmente, las superficies se caracterizaron mediante técnicas de microscopía, principalmente, óptica, electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM). También, se empleó la técnica de ángulo de contacto para

evaluar cambios en las propiedades hidrofóbicas de las superficies en presencia y ausencia del metal.

A su vez, se propone estudiar de manera experimental el uso de surfactantes para analizar el efecto de remoción de contaminantes metálicos en solución, usando diferentes superficies a manera de atractores para la absorción de metales.

Por otro lado, utilizamos simulaciones de dinámica molecular para entender el fenómeno de atrapamiento y adsorción en las superficies. Cabe señalar que las simulaciones se llevaron a cabo de tal forma que se pudiese lograr la posibilidad de comparar los resultados entre ambas metodologías para lograr un mejor entendimiento de los procesos de absorción y remoción a nivel molecular.

### **1.1 Antecedentes**

A continuación se muestran los antecedentes y el estado del arte de la investigación. Se da una breve reseña del conocimiento actual sobre contaminantes metálicos, las técnicas que se emplean para su remediación, así como el uso de surfactantes para mejorar el proceso de descontaminación.

#### **1.1.1 Contaminación de aguas y suelos por metales**

El suelo puede contaminarse por la acumulación de metales pesados y metaloides a través de las emisiones de áreas industriales en rápida expansión, desechos de minería, eliminación de residuos con alto contenido en metales, gasolinas y pinturas, fertilizantes, abono de animales, aguas residuales, pesticidas, irrigación con aguas contaminadas, residuos de combustión de carbón, derrame de petroquímicos, y deposición atmosférica, entre muchos otros [3, 4]. Los metales pesados constituyen un grupo bien definido de elementos químicos inorgánicos que en grandes cantidades son tóxicos a los seres vivos y al medio ambiente. Los suelos son principalmente el lugar en donde terminan los metales pesados que son desechados por las actividades antropogénicas mencionadas anteriormente, y a diferencia de los contaminantes orgánicos los cuales se oxidan a óxido de carbón (IV) mediante la acción microbiana, la mayoría de los metales tienden a acumularse [5], y su concentración total en el suelo persiste mucho tiempo después de su aparición [6]. Así entonces, la contaminación por metales pesados del suelo impone riesgos y peligros a los seres humanos y a los ecosistemas: ingesta directa o contacto con suelo contaminado, la cadena alimenticia, beber agua de pozo profundo contaminada, reducción de la calidad de la comida via fitotoxicidad, reducción del uso de tierra usada para la producción agrícola, etc [7–9]. Más aún, la presencia de metales tóxicos en suelos puede inhibir severamente la biodegradación de contaminantes orgánicos [10], ocasionando daños aún mayores al medio ambiente.

Por otro lado, el agua también es contaminada por metales pesados mediante procesos industriales que generan desechos, los cuales en su mayoría, son descargados al medio ambiente. Actividades industriales, especialmente galvanoplastia, fundición de metales e industrias químicas

cas son algunas de las fuentes antropogénicas de metales pesados en agua [11, 12]. En el caso del agua potable, a pesar de ser tratada mediante varias técnicas de filtración, puede llegar a tener altas concentraciones de metales, [13–15] como resultado de mezclarse con aguas subterráneas y estar en contacto con metales de las tuberías del sistema de distribución de aguas [15, 16]. Por lo anterior, los procesos de la contaminación de metales pesados en agua y sus efectos asociados, ha aumentado el interés tanto de la comunidad científica como tecnológica [17–24].

De acuerdo a la USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2015, un número de metales pesados puede llegar a provocar problemas de cáncer (ATSDR, 2015; USEPA, 2015). Así mismo, algunos estudios han reportado varios efectos crónicos y subcrónicos a la exposición de metales pesados. Por ejemplo, en Bangladesh, más de 40 millones de personas fueron afectadas al beber agua contaminada [25–27]. Otro ejemplo está relacionado al agua del Río Jinzu, la cual fue contaminada con cadmio por la mina de zinc Kamioka en Japón, ocasionando problemas de riñón en la población [28]. En el caso de México, en 2014, el Río Sonora fue contaminado por Cadmio y otros metales debido a los desechos químicos generados por la mina Buenavista del Cobre.

### **1.1.2 Efectos nocivos de los contaminantes metálicos**

Se sabe, que al menos treinta y cinco metales de la tabla periódica muestran riesgos para la salud humana debido a su exposición constante. De estos elementos, 23 están clasificados como elementos pesados por su alta densidad que de uso común [29]. De acuerdo a la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC por sus siglas en Inglés), los elementos inorgánicos As y Cd son clasificados como carcinógenos humanos (IARC, 2016). El arsénico se relaciona con riesgo de cáncer y daño en piel, mientras que el Cadmio se relaciona con daño al hígado y cáncer. Otros efectos tales como enfermedades del corazón y colesterol en sangre por Sb, anemia por Pb, daño al hígado y riñón por Hg, y desorden gastrointestinal por Cu, también han sido reportados (ATSDR, 2015; USEPA, 2015) [30].

### **1.1.3 Cadmio**

Cabe señalar, que el cadmio como contaminante ha sido clasificado, junto con el arsénico, el plomo y el mercurio, como uno de los metales más peligrosos, y es usado actualmente en una gran variedad de aplicaciones como las baterías recargables de níquel-cadmio en un 83%, pigmentos de pintura en un 8%, recubrimientos y galvanizados en un 7%, plásticos y pesticidas en un 1.2%, y aleaciones no-ferrosas, dispositivos fotovoltaicos, y otros usos en un 0.8%, de acuerdo a la ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades).

Por otro lado, el cadmio es liberado al medio ambiente debido al procesamiento de metales, quema de combustibles, etc. [31]. Los seres humanos viviendo cerca de industrias que están relacionadas a las actividades anteriores, pueden estar expuestos particularmente a compuestos solubles en agua de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdSO}_4$ . Por otro lado, el cadmio emitido en forma de partículas volátiles como sulfuro ( $\text{CdS}$ ), óxido ( $\text{CdO}$ ), cloruro ( $\text{CdCl}_2$ ) o sulfato ( $\text{CdSO}_4$ ) llega a estar en el

rango de tamaños de micrómetros o submicrómetros [32], y puede depositarse por inhalación en los pulmones dependiendo de su tamaño, mientras que la absorción en los pulmones depende de la composición química y la solubilidad de las mismas.

Una vez que las partículas que contienen Cd están en la atmósfera, pueden ser transportadas largas distancias por el viento hasta llegar a la tierra como depósitos secos o húmedos. Una vez que el cadmio se deposita en el suelo, éste es absorbido por la tierra y los vegetales tales como la lechuga, espinaca, papas y granos como, cacahuates, semilla de girasol y de soya, entre otros. Se ha estimado, que varios de los vegetales que se consumen contienen altos niveles de cadmio, aproximadamente 0.05-0.12 mg de cadmio por kg, mientras que las hojas de tabaco llegan a alcanzar niveles todavía más altos.

Cabe mencionar, que el nivel de sangre para un adulto es de  $0.38 \mu\text{g/L}$ , pero un fumador reporta un nivel promedio de cadmio en sangre de  $1.58 \mu\text{g/L}$ . La cantidad de cadmio absorbida por fumar un paquete de cigarrillos por día es de  $1\text{-}3\mu\text{g/L}$ . Medidas directas de niveles de cadmio en tejidos del cuerpo confirman que fumar duplica la cantidad de cadmio absorbido en comparación con los no-fumadores, de acuerdo al Centro Nacional para Estadísticas de Salud de EUA (US National Center for Health Statistics).

La Administración Ocupacional de Seguridad y Salud (OSHA) ha declarado al cadmio y a sus compuestos altamente tóxicos, y se sabe que la exposición prolongada a éstos causa cáncer y ataca a los sistemas cardiovascular, renal, gastrointestinal, neurológico, reproductivo y respiratorio, entre otros [33]. Por todo lo anterior, la contaminación por cadmio y su remediación [31, 34–38] han cobrado gran interés científico.

Cabe mencionar que la Norma Oficial Mexicana, NOM-002-SEMARNAT-1996, establece que el límite máximo permisible para cadmio proveniente de las descargas de agua residuales a los sistemas de alcantarillado urbano no debe ser superior a  $1 \text{ mg/L}$ . La Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSAI-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de contaminación de suelos por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, establece que el límite máximo permisible para cadmio en suelos de uso agrícola, residencial y comercial es de  $37 \text{ mg/kg}$ , mientras que en suelos de uso industrial es de  $450 \text{ mg/kg}$ . Por lo anterior, en éste trabajo se decidió trabajar con concentraciones de cadmio en el rango del límite permisible.

### **1.1.4 Técnicas de remediación y uso de surfactantes**

Las tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales pesados se dividen en cinco categorías: aislamiento, inmovilización, reducción de toxicidad, separación física, y extracción [39]. En la práctica pueden emplearse híbridos de dos o más de estos enfoques para que el costo sea efectivo. De entre todas las técnicas disponibles demostradas como efectivas para la remediación de suelos contaminados con metales se encuentran la fitoremediación, el lavado de suelo y las técnicas de inmovilización [40].

De manera práctica, en la remediación de suelos, se sabe que los metales son muy difíciles de desprender de las superficies en donde están depositados empleando únicamente medios acuosos, por lo que la técnica de lavado de suelo emplea surfactantes para promover la limpieza del suelo de contaminantes metálicos [41]. De hecho, usando agua como solución de limpieza, se ha visto que el líquido puede llegar a desprender y arrastrar cierta cantidad de compuestos tóxicos con la solución, la cual debe ser posteriormente tratada con surfactantes para separar los metales del medio en cuestión. La efectividad de este tratamiento está altamente relacionado con la capacidad del surfactante de capturar estos metales para su posterior separación. También, se ha indicado que un pretratamiento del suelo mediante lavados con surfactantes (Igepal CA-720) para solubilizar PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons, por sus siglas en inglés) promueve la biodegradación de éstos contaminantes [42].

En el caso de la contaminación del agua que es una de las formas de contaminación más intratables se utilizan técnicas de remediación como: Fitoremediación, Intercambio iónico, Precipitación Química, Remediación microbiana, Rizofiltración, Ósmosis Inversa y SEAR (Surfactant enhanced Aquifer Remediation, por sus siglas en inglés) [43, 44].

Derrames de solventes ó combustibles son atrapados por debajo de una capa de agua mediante fuerzas coloidales. Los surfactantes pueden ser usados para mejorar dramáticamente las tasas de remediación de acuíferos contaminados. Los mecanismos de remediación principales incluyen solubilización micelar y movilización de los líquidos atrapados bajando las tensiones interfaciales de la interface aceite-agua. Han ocurrido diversas demostraciones exitosas en términos de remediación en el campo científico, y esto ha permitido que la tecnología se mueva rápidamente hacia la comercialización de estos procesos. Aún así, existen áreas de investigación activas que buscan mejorar niveles de limpieza aceptables, tasas de biodegradación in situ surfactante-contaminante, y la descontaminación del surfactante y su reuso [45].

Por otro lado, algunos estudios han indicado que los surfactantes promueven la recuperación de NAPL (Non aqueous phase liquids, por sus siglas en inglés: contaminantes líquidos que no se disuelven con agua) por medio de una mejora en la solubilidad y en la desorción [46–49].

A la fecha, se encontraron pocos estudios experimentales de SDS que confirman la eficiencia del SDS para remover metales y contaminantes orgánicos de agua residual [50].

La técnica de ultrafiltración de separación micellar-enhanced (MEUF por sus siglas en inglés) confirma que con el incremento en la concentración de SDS, hay un aumento significativo en el rechazo de  $\text{Cd}^{2+}$  [51].

Por otro lado, el uso de surfactantes como SDS y Triton X-100 para remediación de suelo contaminado por cadmio promueve un aumento en las tasas de desorción de cadmio e incrementa linealmente al aumentar la concentración cuando se está por debajo de la CMC [52].

Sin embargo, la capacidad del SDS para absorber o remover metales pesados (contaminantes hidrofílicos) usando superficies no ha sido demostrada aún.



## MARCO TEÓRICO

**E**n este capítulo, se localiza el marco teórico de este trabajo. Se muestra una breve reseña de las propiedades fisicoquímicas de surfactante y contaminante. También, se describe el marco teórico de operación de los equipos experimentales que se usaron en este proyecto, y el marco teórico de la parte computacional del mismo.

## 2.1 Surfactantes

### 2.1.1 Tipos de surfactantes

Un surfactante (contracción del término **surface-active-agent**) es una sustancia que, cuando está presente en concentraciones bajas en un sistema tiene la propiedad de adsorberse a las superficies o interfaces de un sistema y de alterar en cierto grado su superficie o sus energías libres interfaciales [53].

Los surfactantes están compuestos por una parte polar *-hidrofílica*, que tiene afinidad por el agua-, llamada la cabeza de la molécula, y otra parte no polar *-hidrofóbica*, que no tiene afinidad por el agua, sino por compuestos no polares como grasas e hidrocarburos-, llamada la cola de la molécula. Debido a la característica de la cabeza polar, los surfactante podemos dividirlos en surfactantes aniónicos, catiónicos, y no iónicos.

Cuando la concentración del surfactante se incrementa, el efecto hidrofóbico puede conducir a los monómeros surfactantes a formar microestructuras (agregados de dimensiones coloidales) que existen en equilibrio con las moléculas o iones de los cuales forman parte. La concentración a la cual se forman estos agregados se llama CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC). El tipo de agregados que se forman depende de un número de propiedades del surfactante y la solución. Dentro del tipo de microestructuras que se pueden formar están: micelas (esféricas, cilíndricas,

tipo-disco, elipsoidales, etc.), cristales líquidos (usualmente lamelares), vesículas y bicapas, entre otras.

Los surfactantes tienen un sinnúmero de aplicaciones que van desde la producción y procesamiento de comida, agroquímicos, farmacéutica, cuidado personal, productos de lavandería, aditivos para combustibles, lubricantes, pinturas, adhesivos, películas fotográficas, entre otros. También se emplean en sistemas biológicos y aplicaciones médicas, técnicas de remediación de suelos, y otras aplicaciones ambientales y de la salud [54].

### 2.1.1.1 Propiedades del Dodecil sulfato de sodio

El dodecilsulfato de sodio (SDS o NaDS) ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) también conocido como laurilsulfato de sodio (SLS), es un compuesto tensoactivo aniónico, empleado en diversos productos de higiene personal, como pasta de dientes, shampoo y jabones de baño, entre otros.

La molécula posee una cola de 12 átomos de carbono adosada a un grupo sulfato y un contra-ión de sodio. Su concentración micelar crítica (CMC) es 8 mM [53].

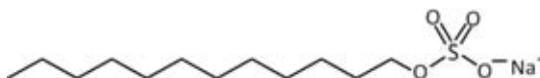


FIGURA 2.1. Molécula de SDS

Dentro de la gran variedad de tipos de surfactantes, el SDS es considerado el más apropiado para la solubilización de contaminantes orgánicos, dada su habilidad para interactuar con compuestos hidrofóbicos y cadenas hidrocarbonadas [55].

## 2.2 Contaminantes

### 2.2.1 Propiedades del Sulfato de Cadmio

El sulfato de cadmio es un compuesto cuya fórmula química es  $CdSO_4$ . Es un sólido cristalino, blanco e inodoro. Su peso molecular es de 208.474 g/mol y su densidad es de 4.69 g/cm<sup>3</sup> [56].

El sulfato de cadmio actúa como una sal inorgánica de ácido débil, la cual es soluble en agua. Las soluciones resultantes contienen concentraciones moderadas de iones de hidrógeno y tienen pH menor a 7. Reaccionan como ácidos para neutralizar bases. Usualmente no reaccionan como agentes oxidantes o agentes reductores, sin embargo, tal comportamiento no es imposible.

## **2.3 Técnicas experimentales para estudiar la remoción de contaminantes metálicos en solución y en superficies.**

### **2.3.1 Solución**

#### **2.3.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica**

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una solución.

Para analizar los constituyentes atómicos de una muestra, ésta se atomiza o pulveriza en partículas muy pequeñas en forma de aerosol. Para atomizar la muestra se usa un nebulizador y posteriormente pasa a una llama o flama de tal forma que un haz de luz pase a través de esta nube e impacta en un detector.

Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. La cantidad de radiación absorbida aumenta al incrementar el número de átomos del elemento presente en el *camino óptico*, lo cual permite utilizar la técnica con fines cuantitativos. Este método puede detectar cantidades tan bajas como  $10^{-14}$  g.

### **2.3.2 Superficies**

#### **2.3.2.1 Microscopio electrónico de barrido**

El Microscopio electrónico de barrido ó SEM (Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen de una superficie sólida. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y diferentes detectores se registra la señal que generan los electrones producidos en la interacción con la superficie. Así, se crea una imagen que refleja las características superficiales de la muestra proporcionando información de los constituyentes de la misma, como son, forma, textura y composición química.

El haz de electrones genera diferentes interacciones que se esquematizan en la Fig. 2.2. Los electrones secundarios nos proveen de información de la morfología superficial de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados nos dan información de las zonas con distinto número atómico, y por otro lado, nos permite conocer la composición química de la muestra mediante un análisis elemental.

En nuestro estudio, el microscopio electrónico de barrido es utilizado para estudiar y caracterizar la morfología de las distintas superficies que usamos, tanto en la remoción del contaminante metálico de los sustratos, como en su absorción a partir de una solución a las diferentes superficies.

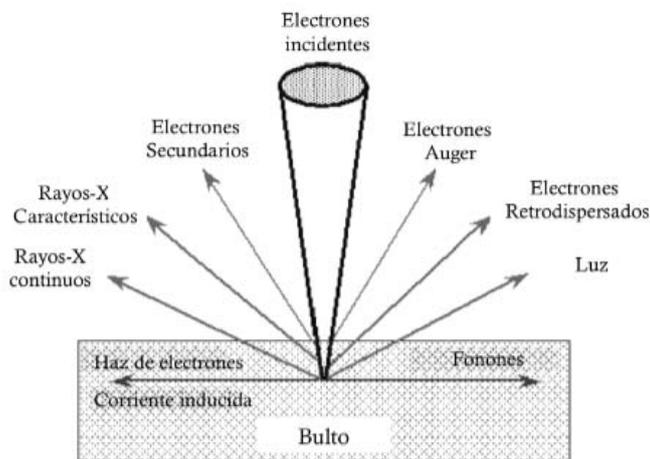


FIGURA 2.2. Esquema que ilustra las señales generadas en de un microscopio electrónico de barrido cuando un haz de electrones interactúa con una muestra.

### 2.3.2.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva

El análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica usada para el análisis elemental ó caracterización química de una muestra. Se basa en la interacción de un haz de electrones con una muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo un conjunto único de picos en su espectro de emisión de rayos X. Para estimular la emisión de rayos X característicos de una especie, una haz de electrones de alta energía se enfoca en una muestra de estudio. Un átomo de la muestra contiene su estado base de electrones y niveles discretos ó capas de electrones enlazadas al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón de la capa mientras que éste crea un hueco donde estaba anteriormente. Un electrón de una capa más externa, o de energía más alta llena el hueco, y la diferencia de energía entre estos dos estados es liberada en forma de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos de una muestra puede ser medido por un espectrómetro de dispersión de energía. Como las diferencias de energías de los rayos X son característicos para cada átomo, el EDS permite conocer la composición química elemental de la muestra.

De esta manera, las superficies fueron analizadas mediante EDS para conocer su composición química de manera cualitativa, y así, determinar la presencia tanto del metal como del tensoactivo en la superficie.

### 2.3.2.3 Microscopio de Fuerza Atómica

Es un tipo de microscopía de alta resolución (del orden de fracciones de nanómetros) que es 1000 veces mejor que el límite óptico. La base del funcionamiento del microscopio de fuerza

## 2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA ESTUDIAR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES METÁLICOS EN SOLUCIÓN Y EN SUPERFICIES.

atómica (AFM) recae en la fuerza de interacción entre una superficie y una punta especial como la que se muestra en la Figura 2.7. La fuerza entre la superficie y la punta, se puede modelar de manera sencilla de acuerdo a la ley de Hooke. Dependiendo de las características de la muestra, las fuerzas que son medidas en el AFM incluyen fuerzas de tipo van der Waals, de capilaridad, electrostáticas, etc.

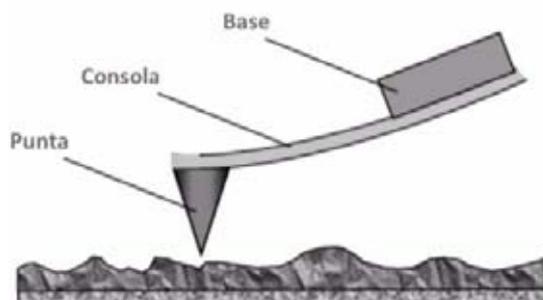


Figura 3. Esquema de una punta de AFM.

FIGURA 2.3. Esquema de una punta AFM.

Los modos principales de operación para el AFM son el modo de contacto y el intermitente. En el modo de contacto, el brazo es arrastrado por la superficie de la muestra y el contorno de la superficie se determina utilizando la deflexión del brazo de la punta. En el modo intermitente, el brazo se hace oscilar cerca de su frecuencia de resonancia. La amplitud, fase y frecuencia de oscilación se modifican por las fuerzas de interacción de la punta con la muestra. Estos cambios en oscilación con respecto a la oscilación de referencia proveen información de las características de las muestras.

En este trabajo, se empleó el modo intermitente conocido en inglés como "tapping", para caracterizar las distintas superficies en las diferentes etapas de los procesos de absorción/remoción de los contaminantes.

### 2.3.2.4 Ángulo de Contacto

Mojar es la habilidad de un líquido para esparcirse sobre una superficie, ya sea una superficie sólida u otro líquido, en el cual, la gota del líquido original es inmisible. El grado de mojado, usualmente conocido como *mojabilidad*, depende de la naturaleza de la gota y de la superficie. La mojabilidad está gobernada por la diferencia entre fuerzas adhesivas entre las moléculas de la gota y la superficie, y las fuerzas cohesivas dentro de la gota.

Una gota de líquido situada en una superficie sólida puede esparcirse para incrementar las áreas interfaciales líquido-sólido y líquido-gas. Simultáneamente, el área interfacial sólido-gas disminuye y el ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la gota y el sólido se reduce. Si una gota de agua

se esparce fácilmente sobre una superficie, esto es, si el valor  $\theta$  es bajo, es una señal de que la superficie es hidrofílica. Si el valor de  $\theta$  es de alrededor de  $90^\circ$  o más, la superficie es hidrofóbica.

El esparcimiento de la gota continua hasta que el sistema ha llegado al equilibrio. El grado de esparcimiento se rige por la tensión interfacial del líquido con el gas ( $\gamma_{LG}$ ), la tensión interfacial del sólido con el gas ( $\gamma_{SG}$ ), y la tensión interfacial entre el sólido y el líquido ( $\gamma_{SL}$ ). Las fuerzas involucradas se ilustran en la siguiente Figura 2.4.

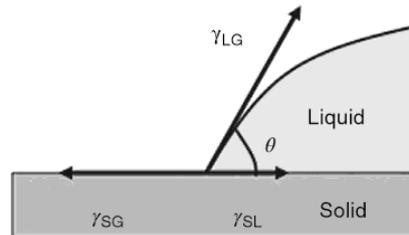


FIGURA 2.4. Fuerzas involucradas en la propagación (spreading) de una gota.

La energía libre superficial del sólido ( $\gamma_{SG}$ ) lucha por esparcir la gota, esto es, cambiar el punto donde se tocan las tres fases hacia afuera. Así, la propagación es favorecida en superficies de alta-energía. La tensión interfacial ( $\gamma_{SL}$ ) y la componente horizontal de la tensión interfacial ( $\gamma_{LG}$ ) y el líquido (i.e.,  $\gamma_{LG}\cos\theta$ ) actúan en la dirección opuesta. En el equilibrio, la fuerza resultante es cero:

$$(2.1) \quad \gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos\theta$$

Esta relación trigonométrica entre el ángulo de contacto y las fuerzas actuando en la gota en una superficie sólida es generalmente conocida como la **ecuación de Young**. Aunque Thomas Young formuló esta relación en palabras y no como una ecuación matemática, esta descripción es la base para entender los fenómenos de mojado en superficies sólidas.

El tema de mojado ha recibido gran interés tanto desde el punto de vista teórico como en aplicaciones, ya que juega un papel importante en muchos procesos industriales como la recuperación de aceite, lubricación, recubrimientos, impresión, aerosoles, etc. Los estudios de mojado involucran la medición del ángulo de contacto como dato principal. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de  $90^\circ$ , teniendo como resultado que el líquido moja la superficie, mientras que ángulos de contacto grandes  $> (90)^\circ$  corresponden a un mojado pobre, Figura 2.5.

Por otro lado, mediciones del ángulo de contacto en superficies favorecen la detección de contaminantes, ya que la energía superficial es diferente entre la superficie contaminada y la superficie sin contaminar. Es por esto, que a nivel tecnológico e industrial, la medida del ángulo de contacto es determinante para conocer qué tan limpia está una superficie, ya que la cinética de la dispersión se ve alterada en presencia de contaminantes [57]. Además, en la medición del

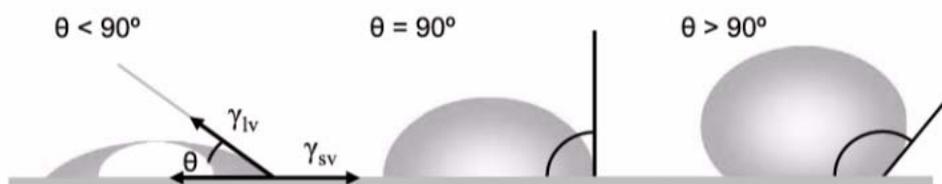


FIGURA 2.5. Ilustración de ángulos de contacto formados por gotas colocadas en sólidos con superficies planas y homogéneas.

ángulo de contacto intervienen más parámetros que no basta con la ecuación de Young para describir, puesto que ésta solo aplica para superficies lisas, planas y homogéneas.

El goniómetro utilizado para medir el ángulo de contacto es un instrumento automatizado para mediciones dinámicas y estáticas. La cámara interna con la que está equipado el instrumento captura una secuencia de video de la gota del líquido aplicada a la superficie. Este instrumento mide de forma directa el ángulo tangente al punto de contacto de tres fases en el perfil de una gota. Se mide la mojabilidad, absorción y dispersión de la gota como función del tiempo a través de las imágenes generadas. Tanto las imágenes como la información puede ser descargada a la computadora mediante la conexión puerto USB.

El estudio de ángulo de contacto que realizamos fue dinámico con el objetivo de conocer el comportamiento de la absorción o remoción del contaminante en la superficie en el tiempo.

## 2.4 Técnicas de simulación de dinámica molecular

### 2.4.1 Generalidades

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) permiten seguir la evolución en el tiempo de un sistema, generando los detalles de las trayectorias de las moléculas que interactúan entre sí. En la DM, se obedecen las ecuaciones del movimiento clásico, lo cual es una aproximación satisfactoria para el movimiento traslacional, ya que la longitud de onda de De Broglie en una molécula típica es mucho menor que la distancia promedio entre moléculas, i.e.

$$(2.2) \quad \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}} \ll (V/N)^{1/3}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $m$  es la masa de la partícula,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $V$  es el volumen y  $N$  el número de partículas del sistema. En este límite hay una distribución continua de estados de energía accesibles. El movimiento rotacional puede también tratarse clásicamente, dado que los niveles de energía rotacional son mucho menores que  $k_B T$  y que la molécula está en su estado base vibracional.

Las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de  $N$  átomos interactuando entre sí son:

$$(2.3) \quad m \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N$$

Donde  $m$  es la masa de la partícula,  $r_i$  su posición,  $t$  el tiempo y  $F_i$  su fuerza. Para un sistema compuesto de  $N$  moléculas, existen  $N$  ecuaciones similares, y el movimiento de  $N$  moléculas se da a través de las fuerzas que actúan entre ellas. Las ecuaciones diferenciales (2.3), se pueden resolver mediante el método de diferencias finitas usando un desarrollo de Taylor alrededor de la posición  $x(t)$ .

El Algoritmo de Verlet, es probablemente el método más usado para resolver este tipo de ecuaciones. Existen, sin embargo, otros métodos de solución como el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet, como el de salto de rana (leapfrog), entre otros.

#### 2.4.1.1 Integrador de velocidad: Salto de rana

El algoritmo salto de rana (conocido como leapfrog en inglés) requiere valores de la posición ( $\mathbf{r}$ ) y fuerza ( $\mathbf{f}$ ) a un tiempo ( $t$ ) mientras que las velocidades ( $\mathbf{v}$ ) están medio paso de tiempo atrás. El primer paso es avanzar las velocidades a  $t + (1/2)\Delta t$  integrando la fuerza:

$$(2.4) \quad \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{\mathbf{f}(t)}{m}$$

donde  $m$  es la masa de un sitio y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo.

Las posiciones avanzan usando las nuevas velocidades:

$$(2.5) \quad \mathbf{r}(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)$$

Las simulaciones de DM normalmente requieren propiedades que dependen de la posición y velocidad *al mismo tiempo* (como la suma de energía potencial y cinética). En el algoritmo de salto de rana, la velocidad al tiempo  $t$  se obtiene del promedio de las velocidades a la mitad de un intervalo de tiempo  $t$ :

$$(2.6) \quad \mathbf{v} = \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)]$$

El algoritmo de integración que utiliza el software de DM que usamos en el presente trabajo usa el algoritmo de salto de rana.

#### 2.4.1.2 Condiciones periódicas de frontera

La manera clásica de minimizar los efectos de borde en un sistema finito es aplicar *condiciones periódicas de frontera* (CPF). Una caja es replicada a través del espacio para formar una red "infinita". En el curso de una simulación, mientras que una molécula se mueve en la caja

original, su imagen periódica en cada caja vecina se mueve exactamente de la misma manera. Así, mientras que una molécula sale de la caja central, una de sus imágenes entrará a través de la cara opuesta. No hay paredes en la frontera de la caja central, y no hay moléculas en la superficie. Esta caja simplemente forma un sistema de ejes convenientes para medir las coordenadas de las  $N$  moléculas presentes en la simulación [58].

### 2.4.1.3 Métodos de reducción de tiempo computacional

**i) Radio de corte** El procedimiento que consume la mayor parte de tiempo es el cálculo de fuerzas y torcas en DM. Así, restringir a pares de partículas en los cálculos implica una disminución considerable en el tiempo de cómputo.

Afortunadamente, muchos de los potenciales en DM que utilizamos para simular las interacciones partícula-partícula son de corto alcance. La energía potencial de las partículas disminuye rápidamente cuando aumenta la separación entre ellas, siendo esta distancia mucho mayor que el diámetro de las partículas. De esta forma, solo las interacciones dentro de este rango de separación contribuirán al cálculo matemático. Un ejemplo de un modelo de interacción es el potencial de Lennard-Jones, expresado como,

$$(2.7) \quad U_{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

donde  $\sigma$  es el valor en  $r_{ij}$  donde el potencial se hace cero y se puede relacionar con el diámetro de la partícula,  $\epsilon$  es el valor mínimo de la energía potencial, y  $r$  es la separación entre partículas. La figura 2.6 muestra la curva del potencial de Lennard-Jones, en la cual  $U_{LJ}$  y  $r$  están normalizados por  $\epsilon$  y  $\sigma$ . La figura 2.6 ilustra una barrera de potencial que cae abruptamente en el rango de  $r \leq \sigma$ , lo cual induce una interacción repulsiva que evita que las partículas se traslapen significativamente, y una interacción atractiva en el rango de  $r \geq \sigma$ , la cual rápidamente decrece a cero. Estas características de la curva potencial indican que la energía de interacción después de una distancia de aproximadamente  $r_c$  puede considerarse como despreciable, a esta distancia puede cortarse el potencial y la llamamos *radio de corte* ( $r_c$ ) y no debe ser mayor al valor de la mitad de la arista de la caja por consistencia con la convención de mínima imagen, que se explica en la siguiente sección.

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquellas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple, 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.

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

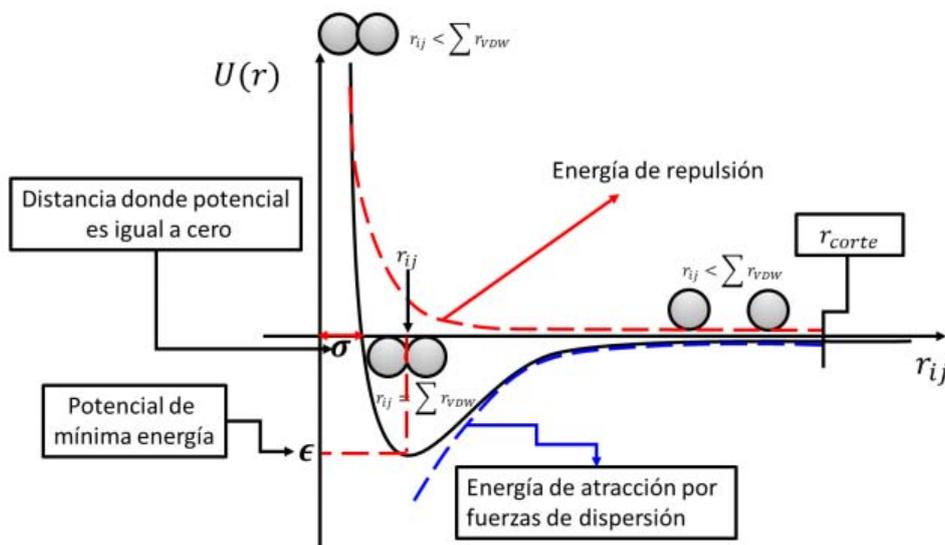


FIGURA 2.6. Potencial de Lennard-Jones

significativa el valor del potencial de interacción, sabiendo que entre mayor es el radio de corte, menores serán las desviaciones introducidas por este truncamiento del potencial [59].

**ii) 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, en la DM de 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 entre las partículas con 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 como se muestra en la Figura 2.7. Se realiza el mismo procedimiento para cada una de las partículas contenidas en la celda de simulación original. Para usar la convención de mínima imagen se requiere que el alcance del potencial sea menor que la mitad de la longitud de la caja. Esto último permite dar una idea de las dimensiones mínimas de la caja de simulación (y por tanto del número de partículas) a emplear en relación al potencial usado. La contribución principal a la energía y a

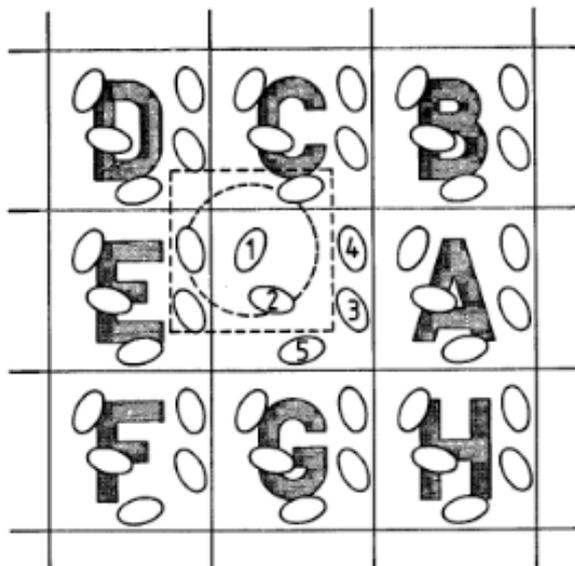


FIGURA 2.7. La convención de mínima imagen en dos dimensiones. La caja central contiene 5 moléculas, la cual se replica en cada una de las celdas vecinas. El círculo representa el radio de corte.

las fuerzas sobre una partícula provienen de sus vecinos más cercanos.

#### 2.4.1.4 Potenciales de interacción

La energía de los sistemas se caracteriza por tener una serie de potenciales intramoleculares e intermoleculares.

**i) Potenciales intramoleculares** Los potenciales intramoleculares permiten que una molécula sea flexible. Lo anterior es importante, ya que las moléculas que utilizamos en este trabajo se flexionan, rotan y doblan. Los potenciales intramoleculares definen la forma en que los átomos dentro de la molécula interactúan entre sí.

En general, si  $r$  es la posición,  $\theta$  es el ángulo entre tres átomos (valencia) y  $\phi$  es el ángulo de torsión (dihedral), entonces se puede expresar la energía total del modo siguiente,

$$(2.8) \quad U_{total} = U_r + U_\theta + U_\phi + U_{ij}$$

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 diedro) y  $U_{ij}$  es el potencial de interacción por pares de átomos, que se encuentra involucrado tanto a nivel intramolecular como a nivel intermolecular. En éste término se conjuntan las interacciones del tipo Lennard-Jones y las electrostáticas.

En particular, nosotros utilizaremos los siguientes potenciales como potenciales intramoleculares

$$(2.9) \quad U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_{eq})^2$$

Este potencial corresponde a  $U_r$  en la ecuación 2.8 que es el potencial de enlace y es de tipo

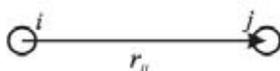


FIGURA 2.8. El vector de enlace interatómico

armónico. Tenemos que  $r_{ij}$  es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio  $r_{eq}$  y  $k$  es una constante que está directamente relacionada con el tipo de enlace. Es decir, si el enlace entre los dos átomos es fuerte, entonces al constante tendrá un valor grande.

Por otro lado, el potencial que corresponde a  $U_\theta$  en la ecuación 2.8 es el potencial de ángulo de valencia y es un potencial de tipo armónico:

$$(2.10) \quad U(\theta) = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_{eq})^2$$

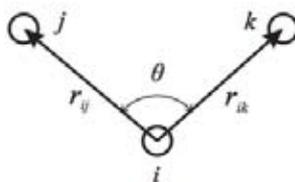


FIGURA 2.9. El ángulo de valencia y los vectores asociados

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  $k$ , como se muestra en la Figura 2.9.

El potencial que corresponde a  $U_\phi$  en la ecuación 2.8 es el potencial de torsión como se muestra en la Figura 2.10, y es un potencial tipo coseno (se empleará para describir la interacción entre los átomos de la cabeza del SDS), como se muestra en la ecuación 2.11:

$$(2.11) \quad U(\phi_{ijkn}) = A(1 + \cos(n\phi - \phi_{eq}))$$

Finalmente, el potencial de torsión  $U_\phi$  se usará para modelar la interacción entre los átomos de las colas del SDS mediante un potencial tipo Ryckard-Bellemans, como se muestra en la ecuación 2.12:

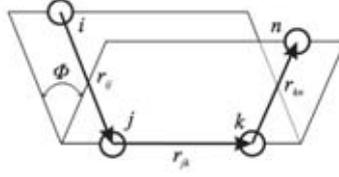


FIGURA 2.10. El ángulo diédrico y sus vectores asociados

$$(2.12) \quad U(\phi_{ijkn}) = A(a_0 + \sum_{i=1}^5 (a_i \cos^i(\phi)))$$

**ii) Potenciales intermoleculares** Los potenciales intermoleculares, que corresponden al término  $U_{ij}$  de la ecuación 2.8 que usaremos, son el potencial de Lennard-Jones y el potencial electrostático:

$$(2.13) \quad U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

Los parámetros del potencial de Lennard-Jones que se describe en la ecuación 2.13, son  $\epsilon$  el valor mínimo de energía potencial y  $\sigma$  la distancia específica de equilibrio entre dos partículas como se mencionó anteriormente. Tanto  $\sigma$  como  $\epsilon$  son parámetros que dependen del par de átomos para los cuales está siendo evaluada la interacción. Es importante mencionar que para obtener estos parámetros para átomos distintos, por ejemplo a y b, se utilizan las reglas conocidas como *reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot*:

$$(2.14) \quad \epsilon_{ab} \approx (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{\frac{1}{2}}$$

$$(2.15) \quad \sigma_{ab} \approx \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb})$$

Por otro lado, el potencial de interacción entre dos partículas con carga eléctrica está dado por la siguiente expresión que corresponde al potencial de Coulomb:

$$(2.16) \quad U_{coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

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 sus centros de masa.

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 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, como el potencial de Coulomb. Este potencial varía con la distancia de forma  $1/r$ , es decir, que sigue teniendo un efecto importante a distancias grandes entre átomos y se describe en la ecuación 2.17.

$$(2.17) \quad U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Debido a que el alcance de este potencial es mayor que la mitad de la arista de las cajas habituales de simulación, no es posible truncar el potencial. Sin embargo, existe un método eficiente para calcular las interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito conocido como sumas de Ewald.

El método de sumas de Ewald [58, 60–64], consiste en transformar una serie lenta y que converge condicionalmente en la suma de dos series que converjan rápidamente más un término constante:

$$(2.18) \quad \frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1-G(r)}{r} + Cte.$$

$G(r)$  es una distribución gaussiana de cargas,  $\frac{G(r)}{r}$  representa el espacio real ( $\mathbf{r}$ ) y  $\frac{1-G(r)}{r}$  representa el espacio de Fourier ( $\mathbf{k}$ ). Esta ecuación decae rápidamente con  $\mathbf{k}$ . La ecuación 2.18 puede reescribirse según el método de Ewald como:

$$(2.19) \quad U_{SE} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b \frac{q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}} + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2$$

donde  $\operatorname{erf}(x)$  es la función error y  $\operatorname{erfc}(x)$  es la función error complementaria,  $\kappa$  es un parámetro de convergencia arbitrario y  $V$  es el volumen. La elección adecuada del parámetro  $\kappa$  permite utilizar un número moderado de vectores  $\kappa$  para modelar el espacio recíproco.

Los dos primeros términos de la ecuación 2.19 se deben al potencial del sistema de cargas puntuales apantalladas que se calculan en el espacio real. El tercer término se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco sumando sobre los vectores  $\mathbf{h} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$ . El último término es la autocorrección de la energía.

Una descripción física de esta ecuación es que cada punto con carga en el sistema se apantalla por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo contrario. Para contrarrestar esta distribución de carga, se agrega una segunda distribución de carga gaussiana del mismo signo y magnitud que la distribución original a cada carga. Los términos en el espacio  $\mathbf{k}$  están definidos como:

$$(2.20) \quad S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}}$$

$$(2.21) \quad Q(\mathbf{h}) = \frac{e^{-\frac{h^2}{\kappa^2}}}{h^2}$$

$$(2.22) \quad \mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}$$

En este trabajo se utilizó el método Smoothed Particle Mesh Ewald (SPME), el cual es una modificación de las sumas de Ewald [60, 64]. En el método SPME, los términos en el espacio real son calculados de la misma manera que en el método normal de las sumas Ewald. Sin embargo, la suma en el espacio recíproco está representada por una celda rectangular tridimensional y requiere una transformada de Fourier rápida en tres dimensiones (FFT), la cual debe ser distribuida sobre los procesos de estudio.

## 2.4.2 Métodos de simulación

### 2.4.2.1 DL-POLY

DL-POLY 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 [64].

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).

DL-POLY requiere tres archivos de entrada obligatorios: CONTROL, CONFIG y FIELD. El archivo CONTROL define las variables a controlar para correr un trabajo (número de pasos, ensemble, temperatura, presión, radio de corte, etc.). El archivo CONFIG contiene las dimensiones de la celda unitaria, así como, las etiquetas para cada átomo junto con sus coordenadas iniciales, velocidades y fuerzas. El archivo FIELD contiene la información del campo de fuerzas, es decir, el tipo de potenciales con el que interactuarán las moléculas.

Aunque DL-POLY produce muchos archivos de salida, los archivos usados en este trabajo fueron HISTORY, OUTPUT, ZDNDAT, REVCON y RFDAT. El archivo HISTORY muestra los cambios de todas las coordenadas atómicas, las velocidades y las fuerzas para todas las corridas. El archivo OUTPUT es el archivo que muestra todos los datos finales, como funciones de distribución radial, perfiles de densidad, y energías del sistema para cada cierto número de pasos de la configuración, etc. El archivo REVCON es el archivo que muestra las coordenadas,

velocidades y fuerzas de la última corrida, éste archivo puede visualizarse realizando el cambio de extensión pertinente. El archivo ZDNDAT contiene los perfiles de densidad en el eje Z del sistema para cada átomo. Finalmente, el archivo RFDAT contiene las funciones de distribución radial por parejas de átomos.

## METODOLOGÍAS

### 3.1 Metodología Experimental

La metodología experimental se divide en dos partes; por un lado tenemos la **CONTAMINACIÓN DE SUPERFICIES** y la remoción del contaminante mediante el uso de surfactantes, y por otro lado, tenemos la adsorción del contaminante en superficies en presencia de surfactantes a partir de la **CONTAMINACIÓN EN SOLUCIÓN**.

#### 3.1.1 Contaminantes en superficies y su remoción

La metodología empleada para la contaminación de las superficies se hizo en varias etapas. La primera etapa es la limpieza del sustrato. La segunda etapa es contaminar la superficie con sulfato de cadmio de manera controlada, a una misma concentración. La tercer etapa es remover el contaminante de cadmio mediante el uso del surfactante dodecil sulfato de sodio a diferentes concentraciones, a saber, por arriba de la CMC y por debajo de la CMC. Este procedimiento se realizó en dos sustratos, a saber, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés) y cuarzo, utilizadas como superficies modelo por sus características hidrofóbica e hidrofílica, respectivamente. Se busca entender el efecto de la superficie en los procesos de adsorción y remoción.

##### 3.1.1.1 Materiales

Sulfato de Cadmio y Dodecil Sulfato de Sodio fueron obtenidos de Sigma-Aldrich con una pureza de 99%. Se utilizó agua Mili-Q ( $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$ ) como solvente para todos los experimentos. Los sustratos de grafito pirolítico altamente orientado fueron comprados en NT-MDT (grado ZYH, mosaic spread  $3.5^\circ \pm 0.2^\circ$ ) y tienen forma de cuadrado con tamaño  $10 \times 10 \times 1.2\text{mm}$ , grado ZYH.

Los sustratos de cuarzo fueron comprados a la empresa Beijing Zhong Cheng Quartz Glass Co., Ltd., tienen forma circular con 1 cm de radio.

Los sustratos de HOPG se clivan y por ende no requieren de limpieza. Sin embargo, para los sustratos de cuarzo se realizó el siguiente procedimiento de limpieza.

1. 10 minutos en baño ultrasónico en una disolución acuosa con jabón Luminox al 3%.
2. Enjuague con agua mili Q, ultra pura con una resistencia de  $18.2 M\Omega \cdot cm$ , a  $25^\circ C$ .
3. Inmersión en una solución piraña con 25 ml de peróxido de hidrógeno y 75 ml de ácido sulfúrico a una temperatura de  $80^\circ$  durante media hora.
4. Enjuague con agua ultra pura.
5. Baño ultrasónico de 10 minutos con agua mili Q.
6. Enjuague final y posterior secado con aire comprimido.
7. Al finalizar, los sustratos limpios se dejaron en una cámara al vacío hasta el momento de su uso para evitar contaminación.

### 3.1.1.2 Preparación de soluciones

Se prepararon y sonicaron durante 5 minutos tres soluciones de sulfato de cadmio a una concentración de 200 ppm. Se sumergió en cada solución un sustrato de HOPG recién cortado ( $10 \times 10 \times 1.2$  mm, grado ZYH) por 5 días [65]. Después, se sacaron los sustratos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas. Al mismo tiempo, se prepararon dos soluciones con diferentes concentraciones de surfactante SDS: 4 mM (por debajo de CMC) y 10 mM (superior a CMC), habiendo una tercera solución de agua miliQ como referencia. Una vez secos los tres sustratos contaminados, cada uno de ellos se colocó en una de las 3 soluciones preparadas con agua y surfactante. Las seis soluciones resultantes (las 3 que quedaron después del proceso de contaminación de la superficie, y las 3 que quedaron después del proceso de remoción) fueron estudiadas por espectroscopía de absorción atómica. Cabe mencionar que los tres sustratos empleados en este proceso fueron estudiados por AFM y SEM en cada una de las etapas anteriores (antes de contaminarse, después de contaminarse y después de la remoción con agua y SDS).

Para las mediciones de ángulo de contacto, se utilizaron sustratos HOPG contaminados por una inmersión de 5 días en una solución de sulfato de cadmio a una concentración de 0.96 mM (200 ppm), y secados durante 24 hrs a temperatura ambiente. Adicionalmente, se utilizaron gotas de soluciones de 0.96 mM de sulfato de cadmio, 4 mM de SDS y 10 mM de SDS a manera de referencias en las mediciones de ángulo de contacto usando sustratos limpios de HOPG como superficies de estudio.

Cabe mencionar que se realizó exactamente el mismo procedimiento con el sustrato de cuarzo.

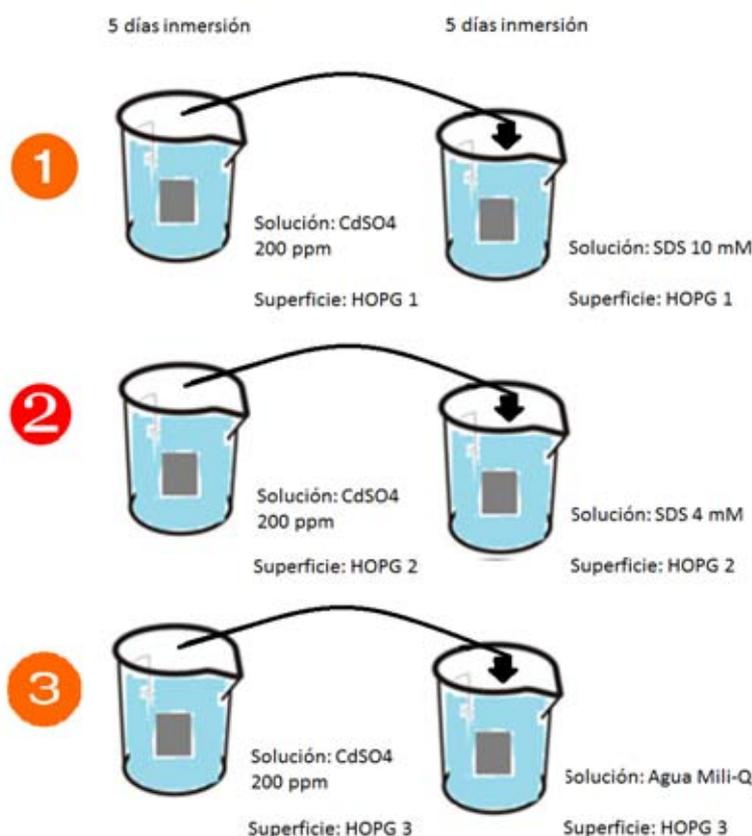


FIGURA 3.1. Esquema de la preparación de las muestras. Para los tres casos la primera etapa consiste en la contaminación de la superficie. La etiqueta número 1 indica que en la segunda etapa la superficie contaminada se trató con SDS a una concentración 10 mM, la etiqueta número 2 indica que en la segunda etapa la superficie contaminada se trató con SDS a una concentración 4 mM y la etiqueta número 3 indica que en la segunda etapa la superficie contaminada se trató con Agua Mili-Q como referencia.

### 3.1.1.3 Medición en el espectrómetro de absorción atómica

Los estudios se solicitaron a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). Allí, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectr (Modelo AA-220) equipado con una llama de aire-acetileno y una lámpara de cátodo hueco de paladio para las mediciones de la absorbancia a una longitud de onda de 244.8nm. Los parámetros instrumentales fueron ajustados de acuerdo a las recomendaciones del fabricante. Las mediciones fueron tomadas con el Procedimiento Técnico de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria de la Facultad de Química de Espectroscopía de Absorción Atómica (PT-USAI-FQ-EA-002).

Como se mencionó previamente, se estudiaron dos soluciones, la primera fue la solución que



FIGURA 3.2. Espectrómetro de Absorción Atómica, USAII

quedo después de la contaminación del sustrato, que corresponde a la primera etapa del esquema 3.1, y la segunda, es la solución que quedo después de la remoción del contaminante usando el agua y surfactante, que corresponde a la segunda etapa del esquema 3.1. Esto con la intención de conocer por un lado cuánto cadmio quedo adherido a la superficie, y por otro lado, cuánto cadmio quedo en la solución después de la interacción con el surfactante para las dos concentraciones, por arriba de la CMC y por debajo de la CMC, y el agua como referencia. Este procedimiento se realizó para los sustratos de HOPG y cuarzo.

#### **3.1.1.4 Medición de Microscopía Electrónica de Barrido**

Las imágenes tomadas se obtuvieron de un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo SEM 7800 a 25 keV a 100 X, 1000 X y 10 000 X aumentos, utilizando electrones secundarios y retrodispersados.

El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo con un detector de rayos X (o Espectroscopia de Energía Dispersada de rayos X EDS) Noran X-ray microanalysis detector.

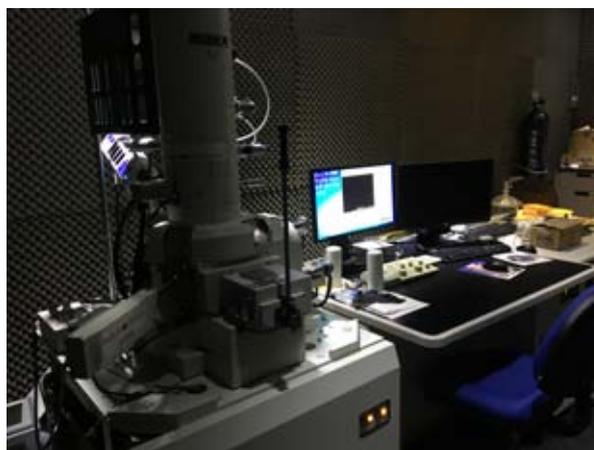


FIGURA 3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM-7800F), IFUNAM

Se estudiaron las superficies de referencia, así como las superficies sometidas a la contaminación y su posterior remoción con SDS, tanto para HOPG como para cuarzo. En el caso de la superficie de cuarzo se hizo un ligero recubrimiento con carbón debido a que el cuarzo no es conductor y se producía mucha carga estática durante la medición.

#### 3.1.1.5 Medición de Microscopía de Fuerza Atómica

Para obtener las imágenes de AFM se empleó un microscopio de fuerza atómica de la marca JEOL modelo JSPM 4210 en el modo intermitente, y se emplearon puntas convencionales de nitruro de silicio de marca MikroMasch. De las imágenes topográficas obtenidas se observó la morfología y espesor de los agregados en la superficie con la ayuda del programa WSxM v5.0 Develop 6.5.



FIGURA 3.4. Microscopio de Fuerza Atómica (JEOL JSPM 4210), IFUNAM

Se estudiaron las superficies referencia, así como las superficies sometidas a la contaminación y su posterior remoción con SDS, tanto para HOPG como para cuarzo.

#### 3.1.1.6 Medición de ángulo de contacto

Los ángulos de contacto dinámicos fueron estimados con un goniómetro automatizado y basado en video POCKET GONIOMETER PG-3. Las mediciones fueron realizadas aplicando gotas de diferentes soluciones a superficies limpias y contaminadas de HOPG y cuarzo. Se estudiaron cuatro soluciones de referencia: agua, sulfato de cadmio 0.96 mM, SDS 4mM y SDS 10mM en sustratos limpios de HOPG y cuarzo. Así mismo, se estudiaron 3 soluciones, agua, SDS 4mM y SDS 10 mM en sustratos de HOPG y cuarzo contaminados con cadmio. Se midieron los ángulos de contacto como función del tiempo en el intervalo de 180-300s. Los ángulos de contacto fueron calculados automáticamente por el software del equipo.

Se realizó el mismo procedimiento para el sustrato de cuarzo.

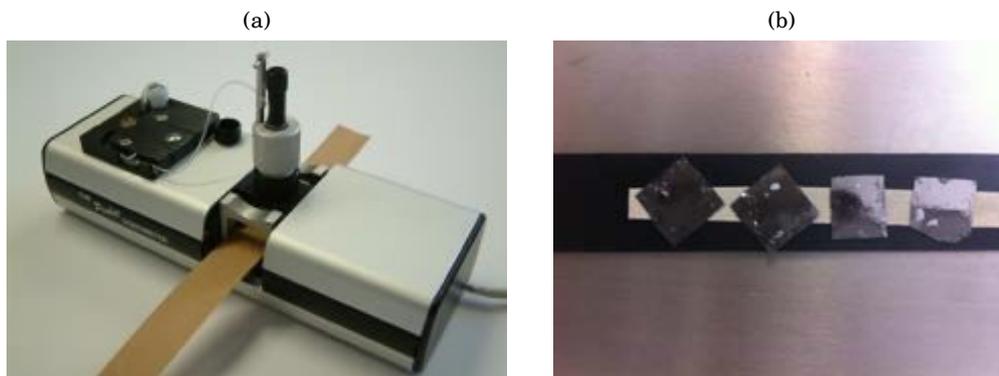


FIGURA 3.5. (a) Goniómetro PG-3, (b) Muestras de HOPG contaminadas montadas para medir los ángulos de contacto en el goniómetro

### **3.1.2 Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies**

La metodología empleada para la contaminación de la solución se realizó de la siguiente manera; se contaminó la solución con sulfato de cadmio utilizando la misma concentración en todos los estudios, y se agregó el surfactante dodecil sulfato de sodio para formar una mezcla. Posteriormente, se sumergieron las superficies en esta nueva solución, se secaron y se analizaron tanto las soluciones residuales como las superficies. Cabe mencionar que el surfactante se trabajó a las mismas concentraciones, por arriba de la CMC (4 mM) y por debajo de la CMC (10mM), en ambos sustratos, HOPG y cuarzo.

#### **3.1.2.1 Materiales**

Se utilizó el contaminante sulfato de cadmio y el surfactante dodecil sulfato de sodio, así como las superficies HOPG y cuarzo con las características descritas en la sección anterior.

#### **3.1.2.2 Preparación de soluciones**

Se prepararon y sonicaron durante 5 minutos tres soluciones diferentes, una solución con agua mili-Q y 0.96 mM de  $\text{CdSO}_4$ , otra solución con una mezcla de 0.96 mM de  $\text{CdSO}_4$  y 4 mM de SDS, y una última con una mezcla de 0.96 mM de  $\text{CdSO}_4$  y 10 mM de SDS. Se sumergió un sustrato de HOPG recién cortado en cada una de las soluciones anteriores por 5 días [65], como se muestra en la figura 3.6 donde el tratamiento consta únicamente de una etapa, a diferencia de la contaminación de superficie que consta de dos etapas. Después, se sacaron los sustratos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas. Las tres soluciones residuales después de remover los sustratos fueron estudiadas por espectroscopía de absorción atómica, y los tres sustratos resultantes fueron estudiados por AFM y SEM. Este procedimiento se repitió usando las superficies de cuarzo.

Para las mediciones de ángulo de contacto, se utilizaron sustratos de HOPG y cuarzo limpios a los cuales se les dejaron caer gotas de agua y las dos mezclas antes mencionadas.

#### **3.1.2.3 Medición en el espectrómetro de absorción atómica**

Se estudió la solución mezcla sulfato de cadmio con SDS a una concentración de 4 mM y la solución mezcla sulfato de cadmio con SDS a una concentración de 10 mM, y la referencia sin surfactante. La intención fue conocer cuánto cadmio se absorbió a la superficie debido a la presencia del surfactante. Esto se realizó para los dos distintos sustratos.

#### **3.1.2.4 Medición de Microscopía Electrónica de Barrido**

Se estudiaron las superficies resultantes del proceso descrito anteriormente, tanto para HOPG como para cuarzo. En el caso de la superficie de cuarzo se hizo un ligero recubrimiento con carbón



FIGURA 3.6. Esquema de la preparación de las muestras. Para los tres casos la única etapa consiste en la adsorción del contaminante mediante el surfactante SDS a la superficie. Todas las soluciones tienen una mezcla de CdSO<sub>4</sub> a una concentración 0.96 mM. La etiqueta número 1 indica que la mezcla tiene una concentración de SDS 10 mM, la etiqueta número 2 indica que la mezcla tiene una concentración de SDS 4 mM y la etiqueta número 3 indica la referencia con Agua Mili-Q.

debido a a la naturaleza no conductora del vidrio.

### 3.1.2.5 Medición de Microscopía de Fuerza Atómica

Se estudiaron las superficies resultantes del proceso de inmersión a la mezcla de surfactante con contaminante a diferentes concentraciones de surfactantes. Se estudiaron tanto los sustratos de HOPG como los de cuarzo.

### 3.1.2.6 Medición de ángulo de contacto

Los ángulos de contacto dinámicos fueron estimados con un goniómetro automatizado y basado en video Pocket Goniometer PG-3. Las mediciones fueron hechas aplicando una gota de la solución mezcla sulfato de cadmio y SDS a las superficies de HOPG y cuarzo limpias. Se midieron los

ángulos de contacto como función del tiempo en el intervalo de 180-300s. Los ángulos de contacto fueron calculados automáticamente por el software del quipo.

## 3.2 Metodología Computacional

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular de diferentes sistemas de sulfato de cadmio, como contaminante, y el surfactante dodecil sulfato de sodio como agente limpiador. Se estudiaron dos tipos de sistemas: sistemas con una superficie de grafito previamente contaminada con sulfato de cadmio a la que posteriormente se añadió el surfactante, y sistemas en bulto que contenían al contaminante y al surfactante mezclados.

Los parámetros del campo de fuerzas para la superficie de grafito fueron tomados de trabajos previos [66]. La placa de grafito fue simulada usando un modelo atomista construido con cuatro capas (2700 átomos) [67], donde todos los átomos fueron congelados para formar una pared rígida, ver tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros de Lennard-Jones y cargas de la molécula de grafito

Átomo	Molécula	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	q (e)
C	Grafito	0.05564	3.4000	0.0000

Los parámetros de la molécula de sulfato de cadmio se obtuvieron de la literatura Ref. [68], ver tabla 3.2.

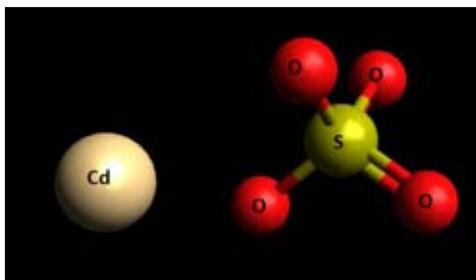


FIGURA 3.7. Estructura molecular del  $\text{CdSO}_4$

Tabla 3.2: Parámetros de Lennard-Jones y cargas de la molécula de sulfato de cadmio

Átomo	Molécula	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	q (e)
C	Grafito	0.05564	3.4000	0.0000
S	$\text{CdSO}_4$	0.25000	3.5500	2.1682
O	$\text{CdSO}_4$	0.20000	3.1500	-0.8556
Cd	$\text{CdSO}_4$	0.00597	2.7000	1.4798

A continuación, se muestra la molécula de SDS denotando el nombre de cada átomo en la molécula. Lo anterior nos servirá para identificar más adelante, las interacciones entre átomos, ver figura 3.8. Los parámetros del campo de fuerzas se muestran en la tabla 3.3 y fueron obtenidos de la literatura [67].

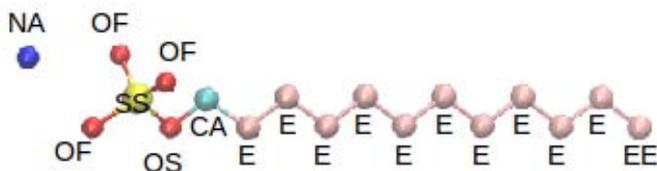


FIGURA 3.8. Estructura molecular del SDS

Tabla 3.3: Parámetros de Lennard-Jones y cargas del SDS

Átomo	Molécula	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	q (e)
SS	SDS	0.25000	3.5500	1.2840
OF	SDS	0.20000	3.1500	-0.6540
OS	SDS	0.17000	3.0000	-0.4590
CA	SDS	0.11800	3.9050	0.1370
E	SDS	0.11800	3.9050	0.0000
EE	SDS	0.11800	3.9050	0.0000
NA	SDS	0.11500	2.2750	1.0000

Para las moléculas de agua se usó el modelo de carga puntual simple (SPC) [69], ver tabla 3.4.



FIGURA 3.9. Estructura molecular del agua

Tabla 3.4: Parámetros de Lennard-Jones y cargas del agua

Átomo	Molécula	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	q (e)
OW	Agua	0.15539	3.1659	-0.8200
HW	Agua	0.00000	1.7818	0.4100

### 3.2.1 Contaminantes en superficies y su remoción

#### 3.2.1.1 Cd

Como primer paso se contaminó una superficie de grafito con 30 moléculas de sulfato de cadmio. La configuración inicial tiene 2411 moléculas de agua y las moléculas de sulfato de cadmio

fueron adsorbidas en la superficie de grafito después de 15 ns. Cabe resaltar que se ocuparon tres distintas configuraciones iniciales con las moléculas de sulfato de cadmio distribuidas de diferente forma, una configuración tenía todas las moléculas distribuidas al azar, otra configuración tenía las moléculas ordenadas cerca de la superficie, y una última configuración tenía las moléculas en desorden cerca de la superficie.

Las simulaciones con superficie de grafito fueron realizadas con el paquete DL-POLY con un tiempo de paso de 0.002 ps usando el ensamble NVT y el termostato de Nosé-Hoover a temperatura  $T=298$  K con un tiempo de relajación de 0.1 ps [58]. Las longitudes de los enlaces fueron constreñidas usando el algoritmo SHAKE con una tolerancia de  $10^{-4}$ . Las interacciones de corto alcance fueron calculadas con el potencial de Lennard Jones con un radio de corte de  $10 \text{ \AA}$  y usando reglas de Lorentz-Berthelot para las interacciones no similares [60]. Las interacciones electrostáticas fueron manejadas con el método de malla de partículas de Ewald [70, 71]. Las simulaciones fueron corridas durante 15 ns. Los últimos 2 ns fueron utilizados para el análisis de datos.

### 3.2.1.2 SDS a diferentes concentraciones

Para las siguientes simulaciones, se tomó la superficie contaminada de la sección anterior con 30 moléculas de sulfato de cadmio. Después, el surfactante fue introducido a tres diferentes concentraciones numéricas: 0.005, 0.01 y 0.012 (15, 30 y 36 moléculas de SDS), las concentraciones numéricas se calculan como el número de moléculas de SDS entre el número total de moléculas de agua. Inicialmente fueron colocadas perpendiculares a la superficie con el grupo de la cola apuntando hacia el sólido. También se probaron simulaciones con el grupo de la cola apuntando contrario al sólido, sin embargo, los resultados principales no cambiaron de manera significativa. Las dimensiones de la celda de simulación fueron  $X=Y=40.249 \text{ \AA}$  y  $Z=170 \text{ \AA}$ . La longitud en  $Z$  fue suficientemente grande como para evitar la formación de una segunda interfaz agua-sólido debido a la periodicidad del sistema.

Las simulaciones con la superficie de grafito también fueron hechas con el paquete DL-POLY con tiempo de paso de 0.002 ps usando el ensamble NVT y el termostato de Nosé-Hoover a temperatura  $T=298\text{K}$  con un tiempo de relajación de 0.1 ps [58]. Las longitudes de los enlaces fueron constreñidas usando el algoritmo SHAKE con una tolerancia de  $10^{-4}$ . Las interacciones de corto alcance fueron calculadas con el potencial de Lennard Jones con un radio de corte de  $10 \text{ \AA}$  y usando reglas de Lorentz-Berthelot para las interacciones no similares [60]. Las interacciones electrostáticas fueron manejadas con el método de malla de partículas de Ewald [70, 71]. Las simulaciones fueron corridas durante 25 ns. Los últimos 2 ns fueron utilizados para el análisis de datos.

### 3.2.2 Contaminantes en solución: Bulto

#### 3.2.2.1 SDS + Cd en solución

Para los sistemas en bulto, se construyó una caja cúbica de 47 Å con 30 moléculas de SDS y 3500 de agua a cinco diferentes concentraciones de sulfato de cadmio: 0.0043, 0.0063, 0.0086, 0.0114 y 0.0143, (15, 22, 30, 40 y 50 moléculas de contaminante). La concentración se calculó como el número de moléculas de contaminante entre el número total de moléculas de agua. Después se hicieron simulaciones en un ensamble NPT usando condiciones de frontera periódicas en todas las direcciones.

Las simulaciones del bulto fueron hechas con el paquete DL-POLY [64] con un paso de tiempo de 0.002 ps usando un termostato de Berendsen a una temperatura  $T=298\text{K}$  con un tiempo de relajación de 0.1 ps y un barostato con tiempo de relajación de 2 ps. Las longitudes de los enlaces fueron constreñidas usando el algoritmo SHAKE con una tolerancia de  $10^{-4}$ . Las interacciones de corto alcance fueron calculadas con el potencial de Lennard Jones con un radio de corte de 10 Å y usando reglas de Lorentz-Berthelot para las interacciones no similares [60]. Las interacciones electrostáticas fueron manejadas con el método de malla de partículas de Ewald [70, 71]. Las simulaciones fueron corridas durante 35 ns. Los últimos 2 ns fueron utilizado para el análisis de datos.



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

**E**n este capítulo se encuentran los resultados experimentales de este trabajo. Es importante notar que dividimos en dos partes la investigación, una parte a la que llamamos **CONTAMINANTES EN SUPERFICIES** y su remoción, y otra parte que llamamos **CONTAMINANTES EN SOLUCIÓN** y su adsorción en superficies.

La primer parte son los experimentos relacionados a la remoción de cadmio de superficies, en donde se contaminaron con  $\text{CdSO}_4$  dos diferentes sustratos (cuarzo y HOPG), y posteriormente se estudió la remoción del cadmio de cada superficie con la ayuda de surfactantes. Se utilizó el surfactante SDS a dos concentraciones distintas, una por arriba de la CMC (10 mM) y otra por debajo de la CMC (4 mM).

En esta primer sección mostramos los resultados obtenidos de la remoción de cadmio de superficies de HOPG y cuarzo, empezando por su cuantificación mediante espectroscopía de absorción atómica. Por otro lado, se estudió la morfología de la superficie mediante microscopía de barrido y de fuerza atómica. También se realizó espectroscopía de energía dispersiva para hacer el análisis elemental de la superficie de manera cualitativa. Por último, se muestran los ángulos de contacto dinámicos que nos permiten conocer los cambios en la hidrofobicidad de las superficies en la diferentes etapas del proceso de remoción.

La segunda parte corresponde a los experimentos relacionados a la contaminación con  $\text{CdSO}_4$  de una solución acuosa, y la posterior absorción del contaminante mediante surfactantes usando superficies de HOPG y cuarzo. Para ello, a la solución contaminada se le agregaron las mismas dos concentraciones de SDS mencionadas anteriormente, de tal forma que se formaron dos mezcla distintas de contaminante con surfactane. Posteriormente, se introdujeron las dos superficies en cada una de estas nuevas soluciones para estudiar el efecto del surfactante en el proceso de absorción del metal.

Finalmente, este capítulo termina con una discusión de los resultados experimentales encontrados, por un lado los resultados para la superficie HOPG, y por otro, los resultados de cuarzo. Se incluye en esta discusión un análisis comparativo entre ambas superficies, considerando las mismas magnificaciones para el caso de imágenes de SEM y AFM, valores de espectroscopía de energía dispersiva y de absorción atómica, así como los ángulos de contacto encontrados en cada caso.

## 4.1 Contaminantes en superficies de HOPG y su remoción

### 4.1.1 Espectroscopía de absorción atómica

Se consideraron tres superficies HOPG independientes, las cuales fueron contaminadas inicialmente con  $\text{CdSO}_4$  y fueron denotadas con la letra *a*. Luego, cada superficie contaminada fue introducida en una solución distinta ya sea de agua o con surfactante denotada con la letra *b*. Los resultados de la cantidad de cadmio en ppm que se encontraron en las soluciones residuales se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Resultados de espectroscopía de absorción atómica usando sustratos de HOPG

Superficie	Muestra	Cadmio (ppm)
HOPG 1a	Solución 200 ppm (0.96 mM) de $\text{CdSO}_4$	104.2
HOPG 1b	Solución 10 mM de SDS	0.54
HOPG 2a	Solución 200 ppm (0.96 mM) de $\text{CdSO}_4$	48.42
HOPG 2b	Solución 4 mM de SDS	0.08
HOPG 3a	Solución 200 ppm (0.96 mM) de $\text{CdSO}_4$	72.13
HOPG 3b	Agua Mili-Q	0.16

Tabla 4.2: Cantidad de cadmio en cada superficie HOPG

Superficie	Solución	Porcentaje promedio de Cd adsorbido a la superficie
HOPG	$\text{CdSO}_4$	62.54%

La cantidad promedio de cadmio que quedó adsorbida en la superficie de HOPG se muestra en la tabla 4.2, aquí notamos que el porcentaje es alto, puesto que más de la mitad del cadmio se adhirió a la superficie.

Tabla 4.3: Porcentajes de Cadmio en cada solución

Muestra	Porcentaje de Cadmio en Solución b
HOPG 1b	14.84%
HOPG 2b	0.14%
HOPG 3b	0.45%

En la tabla (4.3), se muestra la cantidad de cadmio en porcentaje que fue removida de la superficie contaminada después de introducirse en cada solución. En la tabla se indica que la mayor parte de cadmio sigue quedando adherida a las superficies.

Observamos que los porcentajes de cadmio en la solución b, que sería la etapa dos del esquema 3.6, indican que hay muy poco porcentaje de cadmio en ella. Por lo que, la remoción del cadmio en superficie no es regresarlo a la solución sino reacomodarlo en la superficie con el surfactante en una forma que será estudiada a través de las simulaciones.

El porcentaje de SDS a 10 mM para remover cadmio de la superficie HOPG tiene un porcentaje ligeramente mayor que los porcentajes para las otras soluciones, lo cual indica que hay un cierto número de átomos de cadmio que regresa a la solución. Cabe recordar que a esta concentración, el número de moléculas de surfactante es mayor y se encuentran en forma de micela, lo que lleva a pensar que dada la afinidad del SDS por el grafito hay una mayor adherencia de éste a la superficie, que del cadmio a la superficie. Por tanto, se ve afectada la adsorción del cadmio a la superficie permitiendo que más iones de cadmio se despeguen de la superficie y lleguen a la solución.

Por el contrario, la solución de SDS a 4 mM tiene el menor porcentaje de iones de cadmio en la solución, lo cual quiere decir que los iones siguen adheridos a la superficie incluso en un porcentaje ligeramente mayor que al del agua. Esto quiere decir que una concentración por debajo de la CMC en vez de liberar iones de cadmio a la solución, los atrapa más a la superficie por el reacomodamiento que hay entre superficie, moléculas surfactantes y iones de cadmio.

A partir de lo anterior, únicamente se puede especular como se da esta remoción/adherencia, pero finalmente quedarán explicados los fenómenos con ayuda de los resultados de simulación como se verá más adelante.

### 4.1.2 Técnicas de microscopía

#### 4.1.2.1 Imágenes por SEM

Las imágenes de SEM obtenidas para la superficie de HOPG limpia y contaminada pueden verse en la Figura 4.1 y Figura 4.2, respectivamente. El uso de SEM para la caracterización de las superficies es conveniente debido a su gran rango de magnificaciones y su amplio campo de observación. La mayor parte de las imágenes fueron obtenidas con electrones secundarios pues observamos que de este modo la adquisición de imágenes producía una superficie con mejor definición, sin embargo, también se tomaron imágenes con electrones retrodispersados para lograr encontrar con mejor contraste el metal cadmio mediante zonas de mayor brillo.

En las Figuras 4.1 observamos una superficie homogénea y limpia para cualquier magnificación. En el análisis elemental (EDS) también observamos que es un sustrato 100% de carbón, como se esperaba. El valor de sigma es el error asociado al porcentaje en peso dado por el equipo. No hay ningún contaminante previo a los procesos de inmersión a los que es sometida esta superficie.

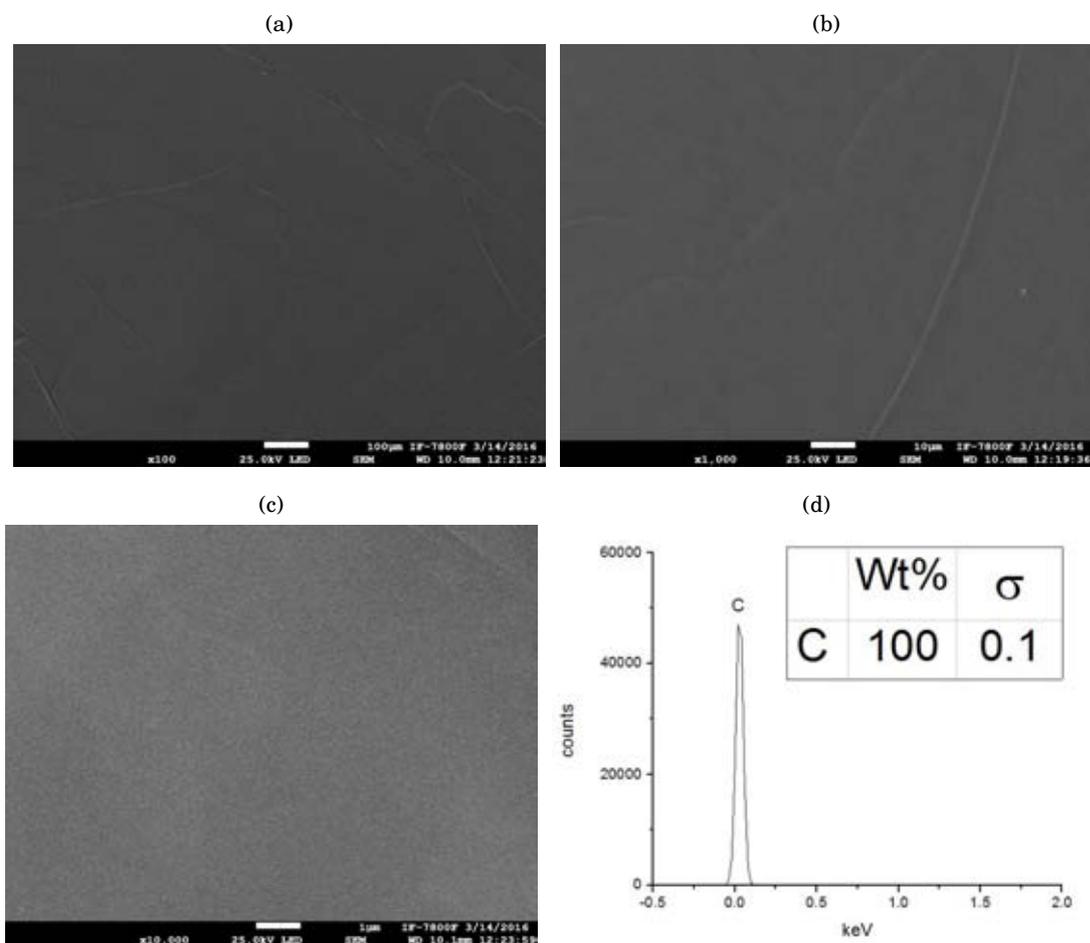


FIGURA 4.1. HOPG limpio (REFERENCIA) (a) x100, (b) x1000 (c) x10,000 (d) EDS correspondiente.

Las Figuras 4.2, muestran la superficie de HOPG contaminada con  $\text{CdSO}_4$ . En la Figura 4.2 (c), se puede observar una película, así como agregados de diferentes tamaños. De las características de la imagen, la película de contaminante tiene diferentes espesores con parches irregulares a lo largo de la superficie, como también se puede apreciar en la figuras 4.2 (a) y (b). Además, una acumulación más grande de contaminante también es detectada a lo largo de los defectos del HOPG. El análisis elemental de la superficie muestra los porcentajes de cadmio y carbón en la figura 4.2(d). A pesar de que la concentración de cadmio fue pequeña, pudo ser detectada en la superficie del HOPG.

Se obtuvieron imágenes de la superficie de HOPG con SDS a dos concentraciones diferentes, Figuras 4.3 y 4.4, éstas igualmente que las anteriores son imágenes de referencia. En el caso de la concentración de SDS 4 mM (Fig.4.3), notamos que el surfactante forma agregados sobre la superficie de diferentes tamaños, en las figuras 4.3 (a) y (b), estos agregados no tienen una estructura específica, sino que son inhomogéneos y cubren gran parte de la superficie. Sin

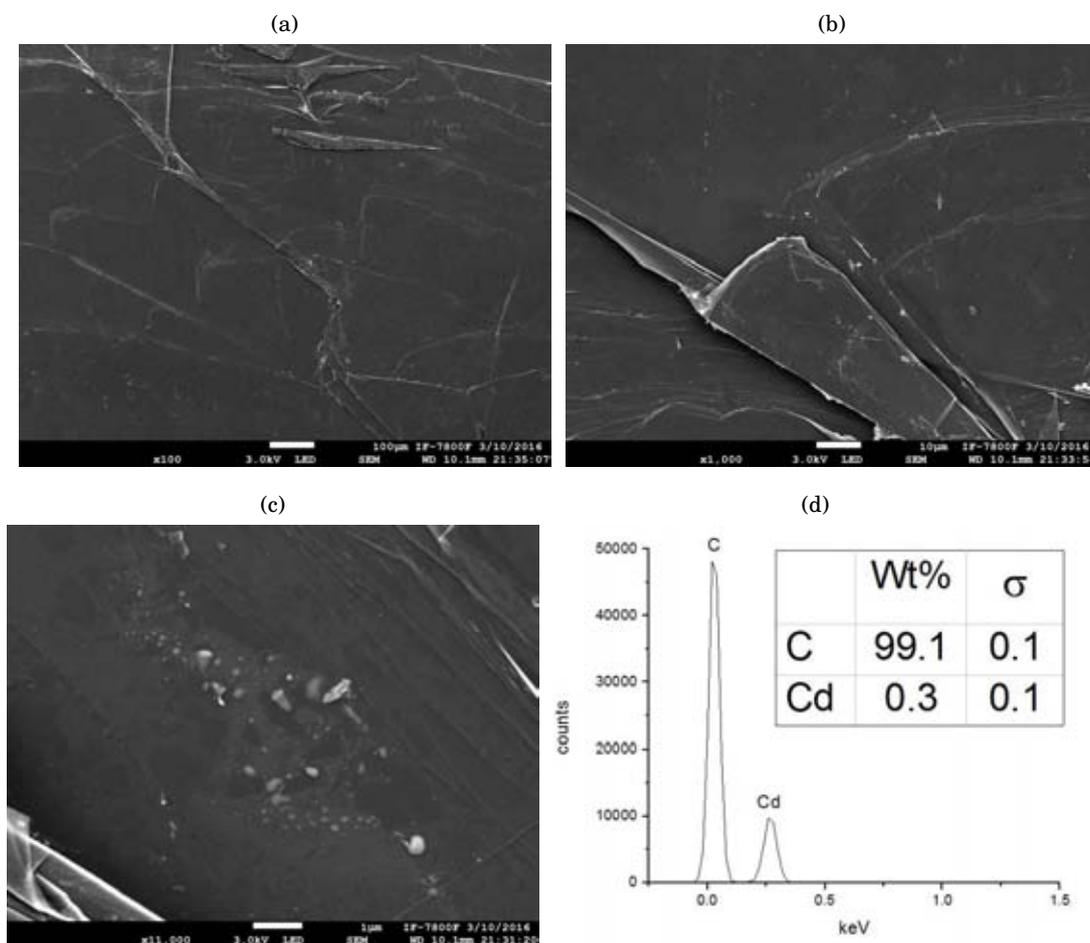


FIGURA 4.2. HOPG con  $\text{CdSO}_4$  (REFERENCIA) (a)  $\times 100$ , (b)  $\times 1000$ , (c)  $\times 11,000$ , (d) EDS correspondiente.

embargo, para el caso de la concentración 10 mM de SDS vemos que el surfactante forma un recubrimiento mayor en forma de película gruesa 4.4 (b) y (c). Por otro lado, en el análisis elemental vemos los elementos que constituyen al SDS depositado en HOPG, como era de esperarse.

Para el caso de la superficie de HOPG contaminada y después tratada con Agua Mili-Q observamos que la superficie tiene regiones en las que se forman agregados que como se puede apreciar en el análisis elemental son de Cadmio. Estos agregados no tienen forma ni tamaño definido y están aglomerados en regiones bien definidas como se puede ver en la figura 4.5 (b) y (c). La figura 4.5 (b) fue tomada con detector de electrones retrodispersados y podemos notar zonas más brillantes, lo que indica acumulación del metal. Ésto muestra que al haber introducido el HOPG contaminado al agua, ésta no removió el metal en su totalidad, dejando gran parte de él sobre la superficie, por lo que el agua no remueve al cadmio de la superficie HOPG, como observamos en la espectroscopía de absorción atómica.

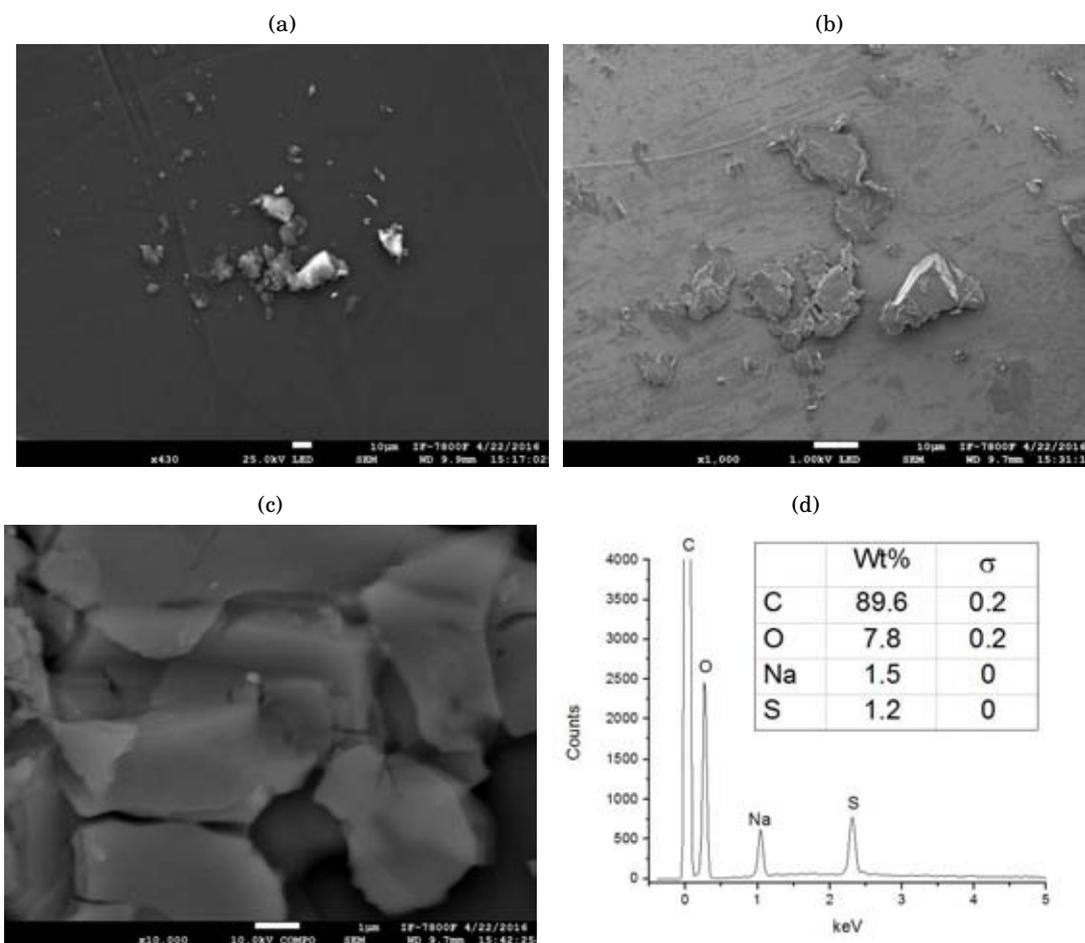


FIGURA 4.3. HOPG con SDS a 4mM (a) x430, (b) x1,500( $e^-$  retro), (c) x10,000( $e^-$  retro), (d) EDS correspondiente.

Para el caso de la superficie HOPG contaminada y después tratada con SDS 4 mM observamos que se deposita SDS en los defectos de la superficie, como lo hace en la superficie sin contaminar, sin embargo, las formas que tienen los agregados son muy diferentes a los agregados que se forman cuando no hay contaminante. Los agregados que se forman crecen a lo largo de los defectos y tienen capas que se pueden apreciar en las figuras 4.6 (b) y (c). Las capas que pueden apreciarse en estas imágenes tienen forma de tiras con diferentes espesores. También cabe notar, que en el análisis elemental no se encontró cadmio, ya que los únicos elementos que se encuentran por EDS son, azufre, oxígeno, y sodio que corresponden al surfactante. Las imágenes que se muestran son solo una selección de todas las zonas que se estudiaron para poder encontrar el metal, y hay que enfatizar que en ninguna de las zonas estudiadas pudo ser detectado.

Finalmente, para el caso de HOPG contaminado y tratado con SDS 10 mM observamos que, de igual manera, el SDS se deposita en los defectos y se forman estructuras a lo largo de los mismos, como se aprecia en la Figura 4.7 (a). Para localizar el metal de manera más clara, tomamos

#### 4.1. CONTAMINANTES EN SUPERFICIES DE HOPG Y SU REMOCIÓN

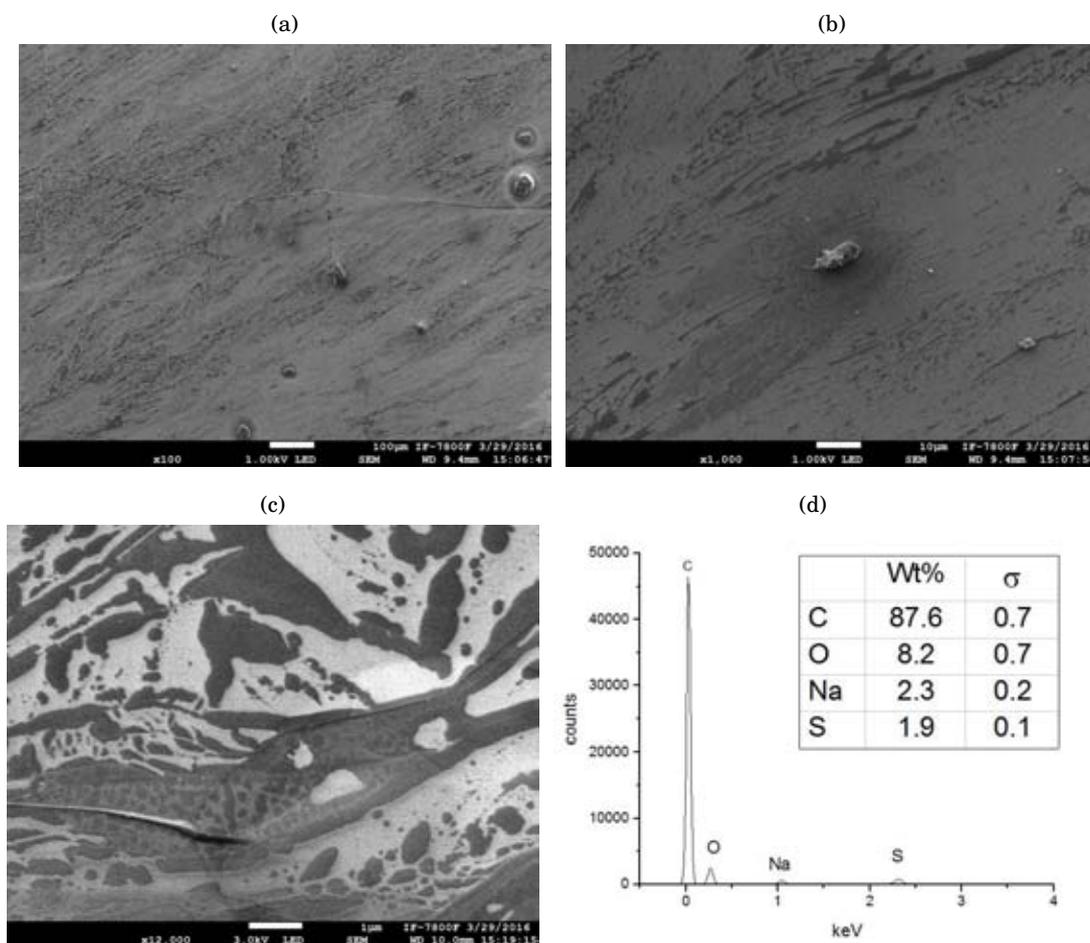


FIGURA 4.4. HOPG con SDS a 10mM (a) x100, (b) x1000, (c) x12,000, (d) EDS correspondiente

imágenes con el detector de electrones retrodispersados, además de las imágenes con detector de electrones secundarios que usualmente tomamos. Se hizo una inspección en toda la superficie para poder localizar el metal y únicamente se encontraron los elementos que se observan en el EDS correspondiente, que son, oxígeno, sodio y azufre y corresponden al SDS. No se encontró cadmio en ninguno de los agregados que se analizaron.

De acuerdo al análisis elemental que se realizó para cada muestra, se pudo observar que más del 80% de la detección corresponde al carbón. Los valores detectados para los elementos del S, Na, y O, correspondientes al SDS, alcanzan valores de 1.2%, 1.6% y 7.9%, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de cadmio encontrado en la superficie de HOPG aparece entre 0.3% y 0.6% dependiendo de la zona observada para la concentración de 0.96 mM. Por lo anterior, es entendible una dificultad inherente en la detección del metal dada la concentración trabajada en este estudio.

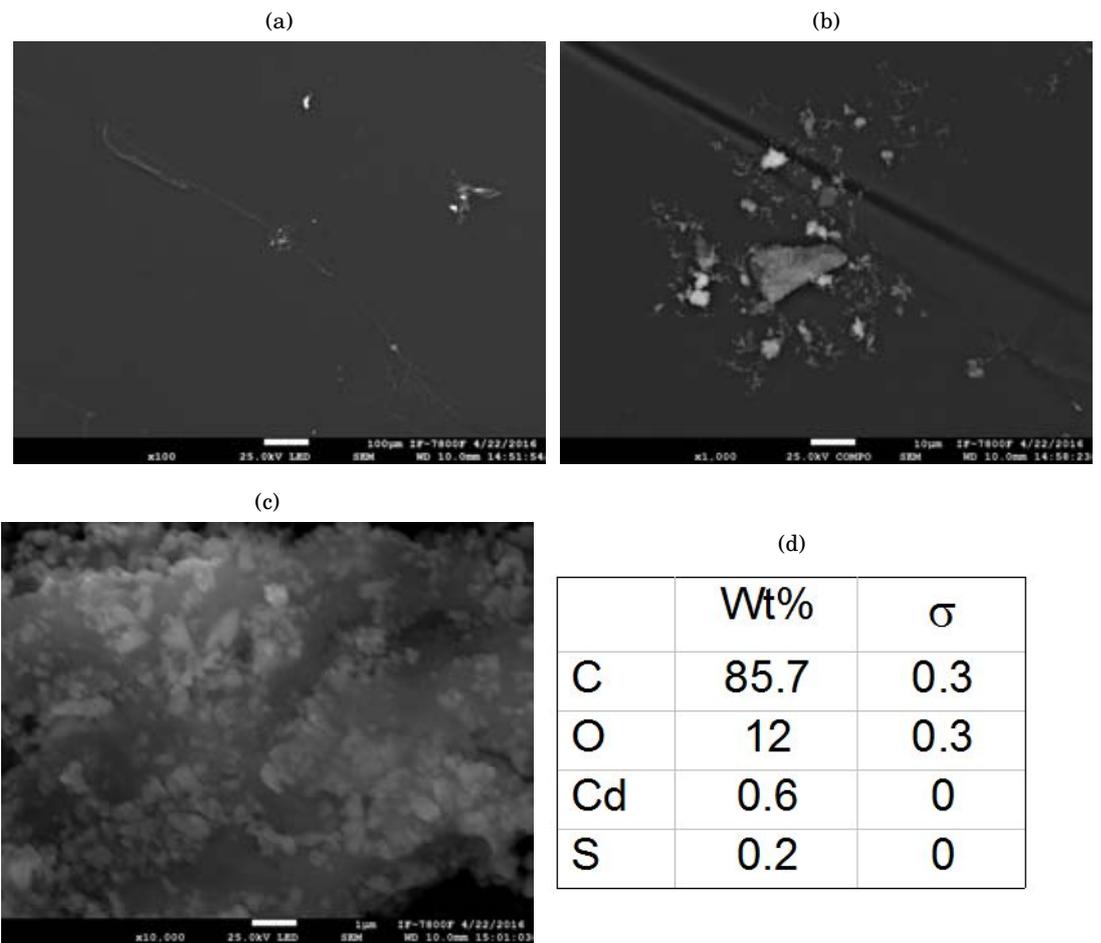


FIGURA 4.5. HOPG contaminado y tratado con agua (a) x100, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

#### 4.1. CONTAMINANTES EN SUPERFICIES DE HOPG Y SU REMOCIÓN

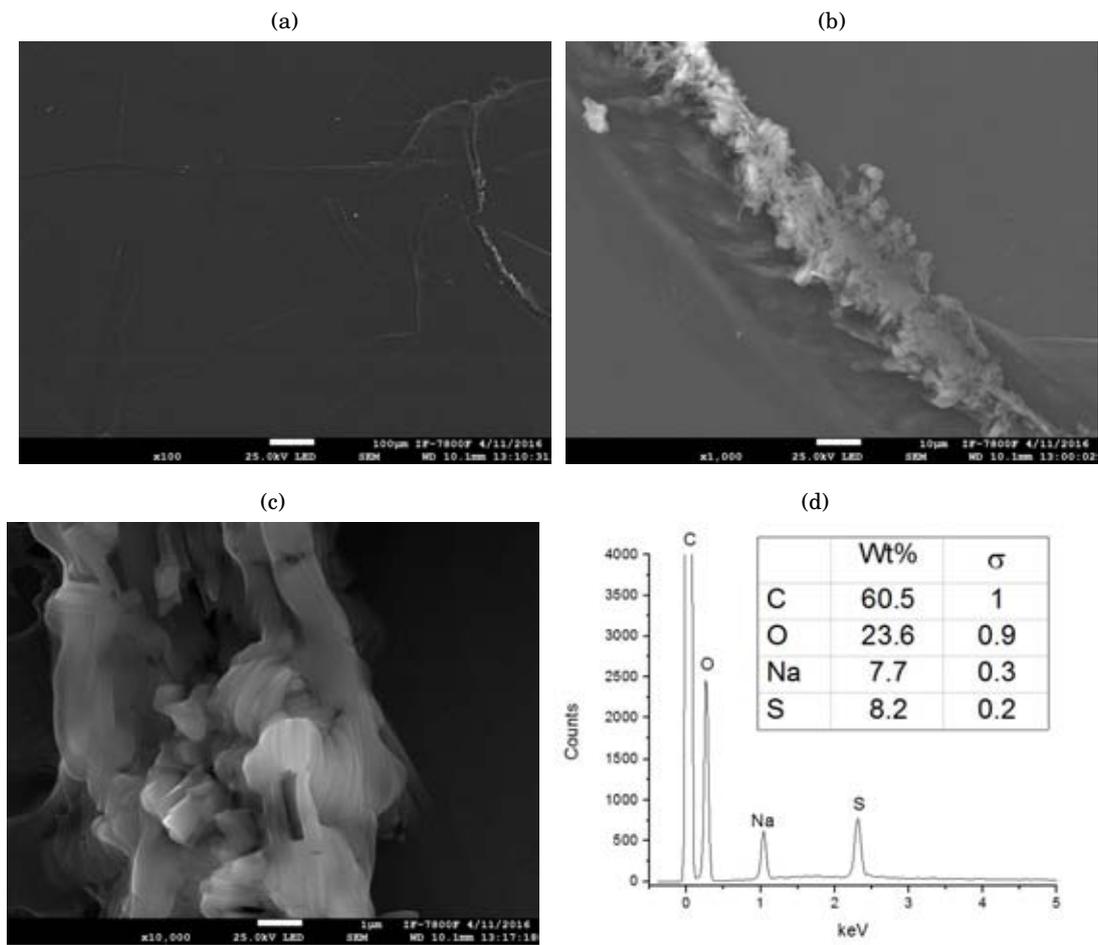


FIGURA 4.6. HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM (a) x100, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

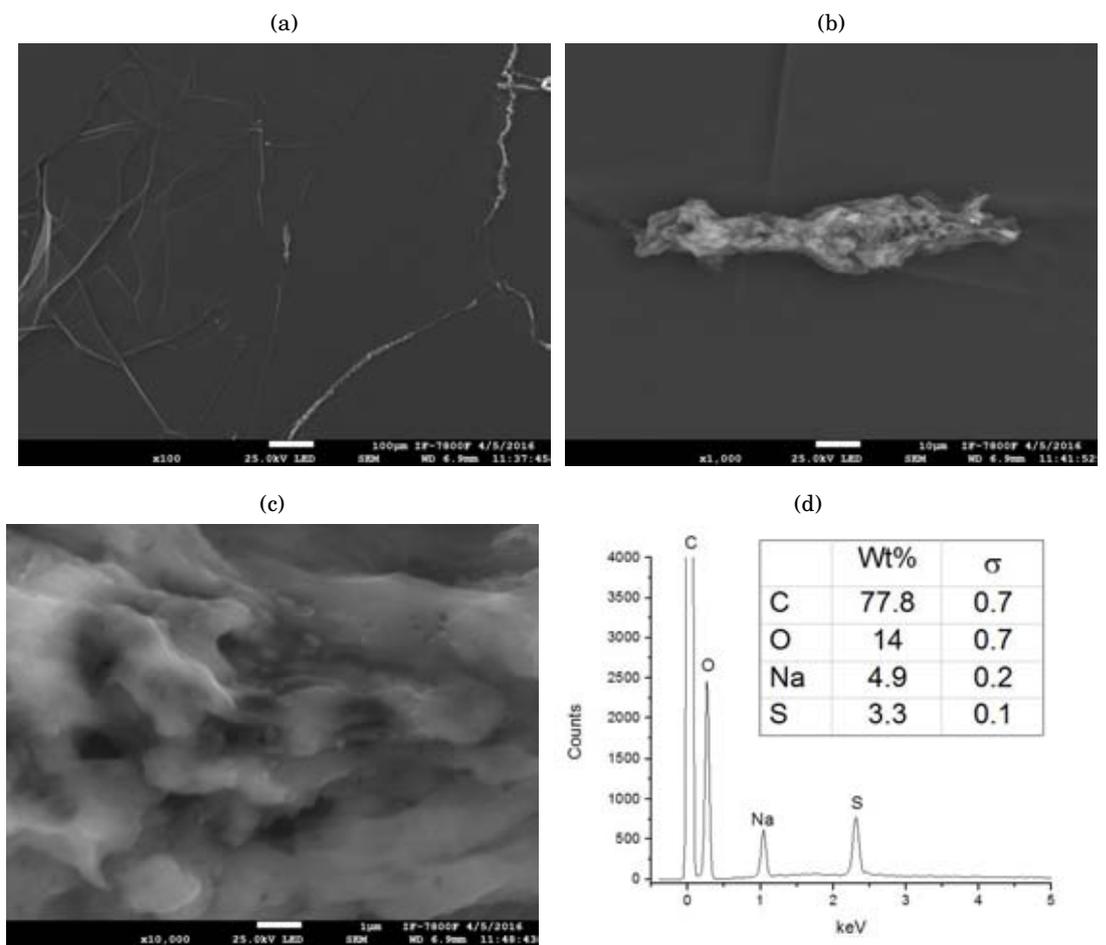


FIGURA 4.7. HOPG contaminado y tratado con SDS a 10mM (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

#### 4.1.2.2 Imágenes por AFM

Para poder estudiar con mayor detalle la morfología de las superficies y las dimensiones de los agregados, se realizó una inspección más cercana de las muestras usando microscopía de fuerza atómica (AFM).

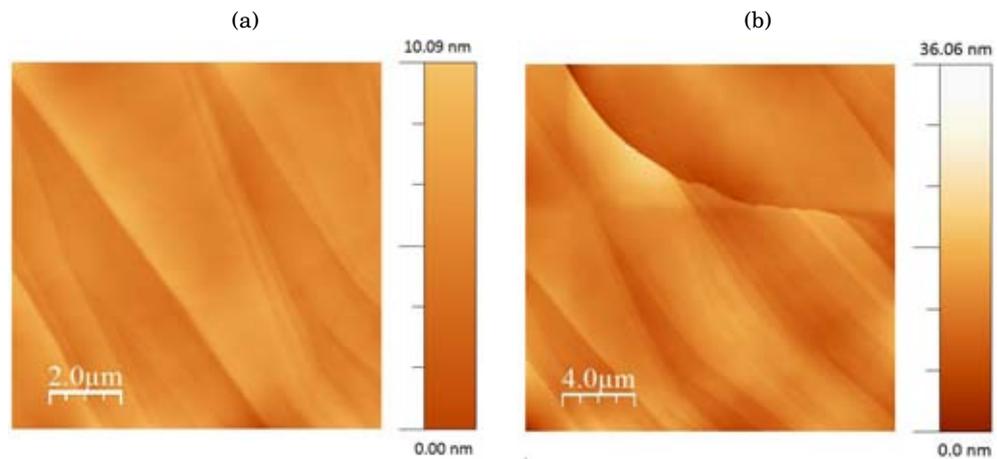


FIGURA 4.8. HOPG limpio (Referencia) (a) 2 um, (b) 4 um

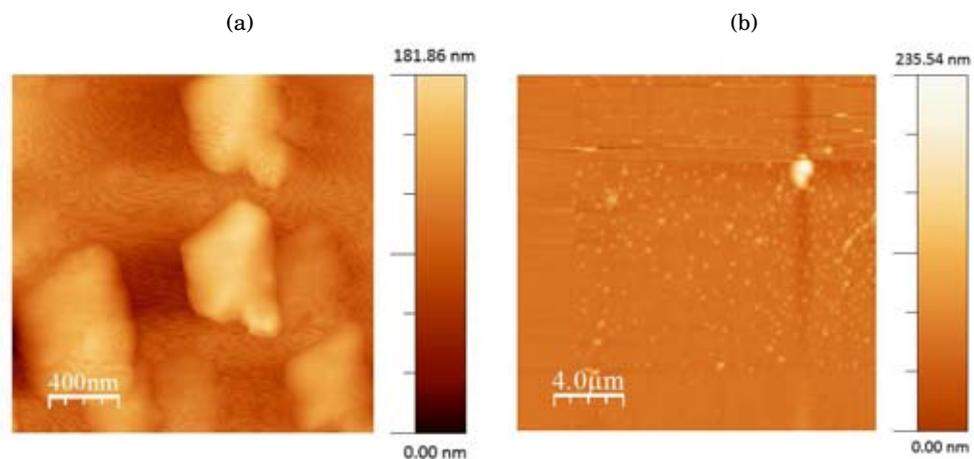


FIGURA 4.9. HOPG contaminado con cadmio (Referencia) (a) 400 nm, (b) 4 um

En la Figura 4.8 observamos las imágenes de la superficie de HOPG limpia, previo a cualquiera de los procesos a los que fue sometida. Tanto en las imágenes de fase, como de topografía, observamos que la forma de la superficie es perfectamente lisa con los defectos naturales de las capas del HOPG.

En la Figura 4.9 observamos la superficie de HOPG con agregados no uniformes de Cadmio que se localizan a lo largo de toda la superficie. En estas imágenes a diferentes magnificaciones

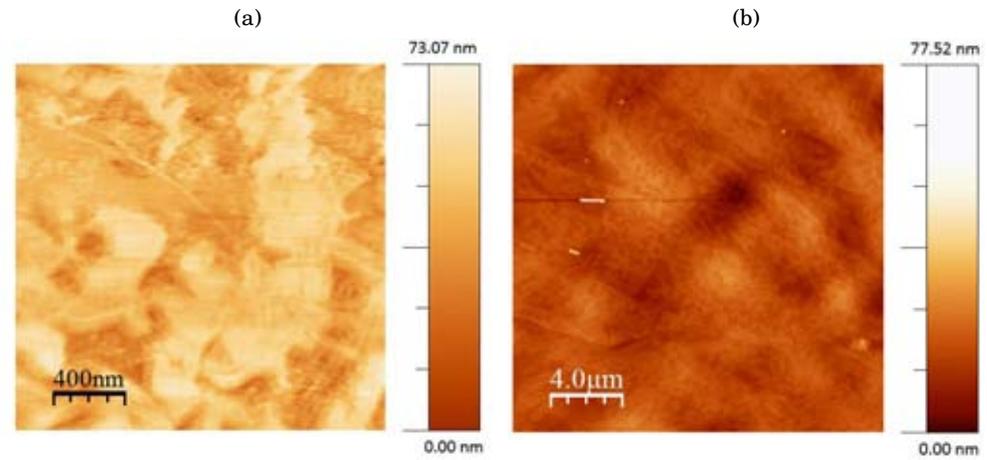


FIGURA 4.10. HOPG con SDS 4mM (Referencia) (a) 400 nm, (b) 4 µm

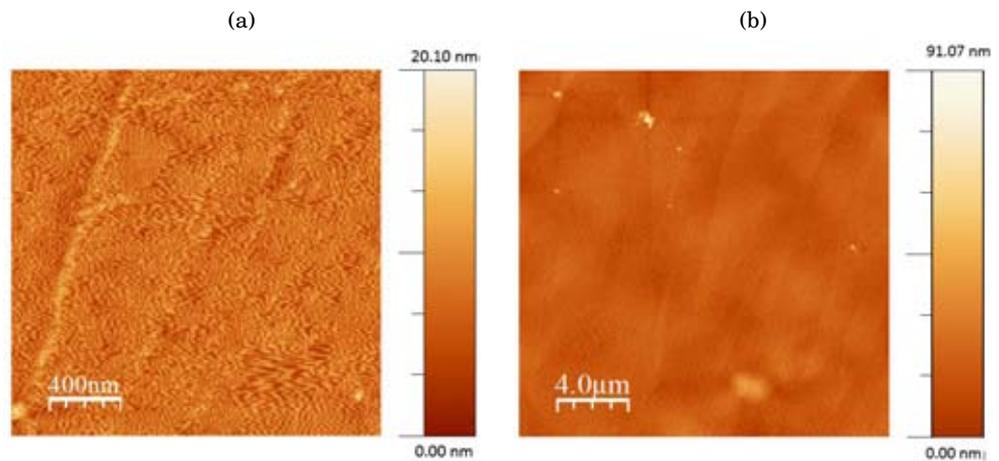


FIGURA 4.11. HOPG con SDS 10mM (Referencia) (a) 400 nm, (b) 4 µm

notamos que el tamaño aproximado de estos agregados va desde 400 nm hasta 2 micras. Sus alturas se encuentran entre 180 nm y 240 nm.

En la Figura 4.10 observamos que el surfactante SDS a una concentración 4 mM queda distribuido en toda la superficie formando un recubrimiento muy homogéneo. Sin embargo, a mayor magnificación se observan parches de material de diferentes formas y tamaños como se muestra en la figura 4.10 (a). Lo anterior muestra la afinidad del SDS con la superficie de grafito, como ya ha sido reportado en otros trabajos [67].

Al variar la concentración de surfactante sobre la superficie de HOPG, notamos la superficie de HOPG queda cubierta por el SDS con lo que parece ser una capa de mayor espesor de acuerdo a los valores de altura de la imagen 4.11.

En este punto cabe notar que todas las imágenes de la 4.8 a la 4.11 son de referencia, es

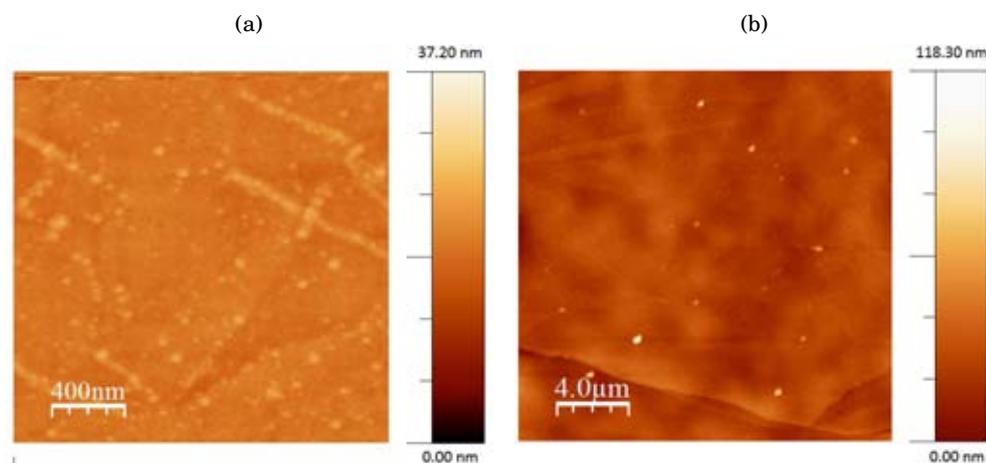


FIGURA 4.12. HOPG contaminado y tratado con agua (a) 400 nm, (b) 4 μm

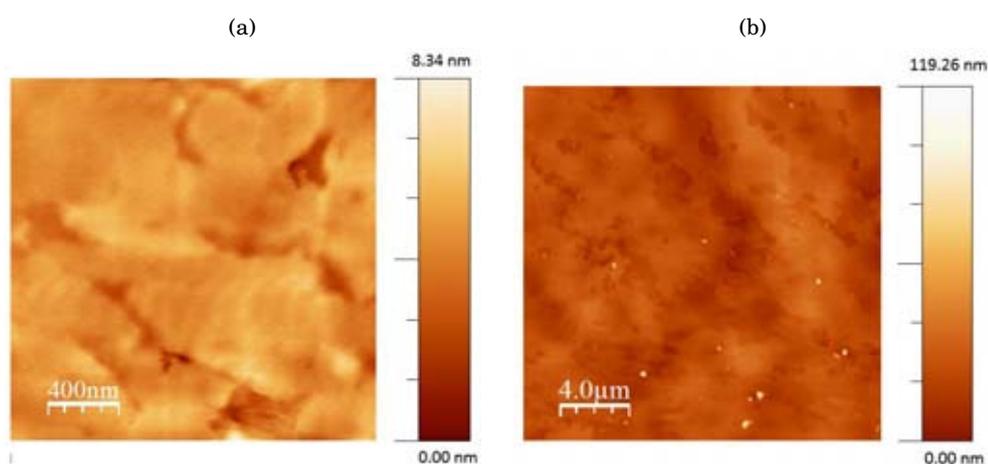


FIGURA 4.13. HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM (a) 400 nm, (b) 4 μm

decir, nos ayudarán a visualizar cómo es la superficie original con cada sistema para entender los cambios que atraviesa durante los procesos de remoción.

La superficie de HOPG que fue contaminada y posteriormente tratada con agua, como referencia del fenómeno sin utilizar surfactante, se puede observar en la 4.12. En estas figuras observamos que la superficie tiene pequeños agregados del orden de 10 nm que tienen formas indefinidas y que están distribuidos por toda la superficie principalmente en las zonas de defectos del HOPG. Estos agregados corresponden a sulfato de cadmio, como se mostró en las figuras correspondientes de SEM. De acuerdo a este resultado, se puede comprobar que el tratamiento con agua no es eficiente para la remoción de este metal adherido al HOPG.

La superficie de HOPG contaminada y tratada con SDS a una concentración de 4 mM, por debajo de la CMC, se observa a diferentes magnificaciones en la Figura 4.13. En estas

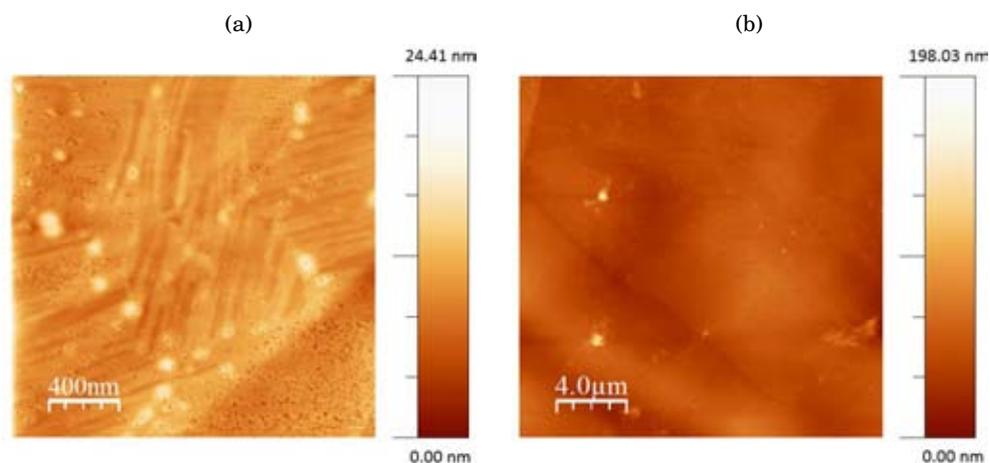


FIGURA 4.14. HOPG contaminado y tratado con SDS 10mM (a) 400 nm, (b) 4 μm

imágenes observamos, de acuerdo a lo observado por SEM, que la superficie muestra el depósito del surfactante en forma de película irregular con varias zonas de defectos. Las alturas de la superficie son bajas, de 8.34 nm, como en la Figura 4.13 (a), por otro lado, también notamos una gran diferencia en la morfología de la superficie comparando con las referencias, por lo cual, se observa que el efecto del SDS sobre una superficie contaminada cambia la morfología de la misma.

Finalmente, para el caso de la superficie de HOPG contaminada y tratada con SDS a una concentración de 10 mM, tenemos la Figura 4.14. Observamos en la Figura 4.14 (a) que hay formación de patrones que se ensamblan entre sí. Se hizo una inspección en toda la superficie, encontrado zonas similares a las que se muestra.

De los dos resultados anteriores, se puede decir que el SDS cubre la superficie contaminada, ya que no se observan los agregados originales de la contaminación, y por otro lado, que el crecimiento, y por tanto la morfología de la película de SDS se ve afectada por la presencia del metal.

### 4.1.3 Ángulos de contacto

Después del análisis morfológico, se estudió mediante la técnica de ángulo de contacto, la interacción entre gotas de agua y de surfactante con las superficies contaminadas con metal. Una medida de qué tan limpia es una superficie es a través de la medición del ángulo de contacto. Hay que recordar que de manera general, para una misma solución de prueba, cambios en el valor del ángulo de contacto de una superficie significan cambios en las propiedades del sustrato, ya sea debidos a la presencia de contaminantes o modificaciones en la rugosidad de la superficie.

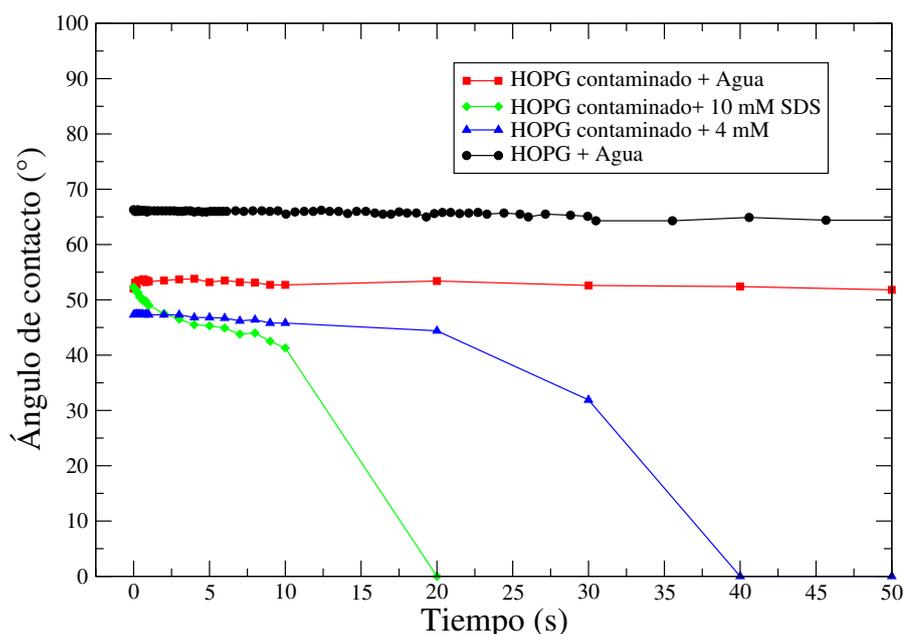


Figura 4.15: Ángulo de contacto para diferentes soluciones sobre HOPG contaminado

En la figura 4.15, el agua en una superficie de HOPG exhibe un ángulo de contacto, muy estable, de  $65^\circ$  en promedio. Por otro lado, se ha reportado un ángulo de contacto de agua sobre HOPG de  $90-95^\circ$  [72]. Esta discrepancia puede estar asociada a los defectos, y a las características de mosaico del grafito empleado en este trabajo.

El ángulo de contacto del agua interactuando con la superficie contaminada fue muy estable durante el experimento con un valor promedio de  $52^\circ$ , el cual es menor que al del agua con la superficie sin contaminar. Esto puede deberse, a que la sal del sulfato de cadmio, una vez en contacto con la gota de agua, aumenta su salinidad disminuyendo el ángulo de contacto en el tiempo. Este fenómeno ya ha sido observado en estudios de ángulo de contacto de agua en presencia de diferentes tipos de sales [73].

Para el caso en el que la superficie está contaminada y se agrega una gota de solución con surfactante a dos diferentes concentraciones observamos comportamientos distintos. La gota de surfactante a una concentración de 4 mM exhibe un ángulo constante de  $47^\circ$  durante los

primeros 20 segundos hasta llegar a un valor de cero a los 40 segundos. Por otro lado, el ángulo de contacto inicial para la solución de surfactante 10 mM es de  $52^\circ$  y empieza a tener una suave caída durante los primeros 10 segundos, llegando a un valor de  $41^\circ$ , luego hay una súbita caída hasta el valor de  $0^\circ$  a los 20 segundos.

Es importante notar que la concentración por arriba de la CMC es la que llega con mayor rapidez a un valor de cero en el ángulo de contacto. Esto, podría deberse a que un mayor porcentaje de cadmio se libera de la superficie viajando al bulto de la gota e incrementa su salinidad, como se observó en los resultados de espectroscopía de absorción atómica. En la literatura, se ha visto que la cantidad de sal que regresa de una superficie a una gota de solución es del orden del 8 %, dependiendo de la concentración en la superficie [74]. Sin embargo, es suficiente como para reducir la tensión superficial de la gota, y así, disminuir ligeramente el ángulo de contacto del sistema. Estudios realizados por Sastry y colaboradores, mostraron una reducción de la tensión superficial en el sistema agua/SDS/CdSO<sub>4</sub> de acuerdo a los valores [75]: Agua 75 dyn/cm; Agua + SDS 32 dyn/cm y Agua/SDS/CdSO<sub>4</sub> 28 dyn/cm, que es consistente con el comportamiento de los ángulos de contacto mostrados en la figura 4.15.

**Análisis.** El siguiente esquema es una propuesta que podría explicar de manera gráfica el fenómeno de remoción del metal sobre la superficie de HOPG

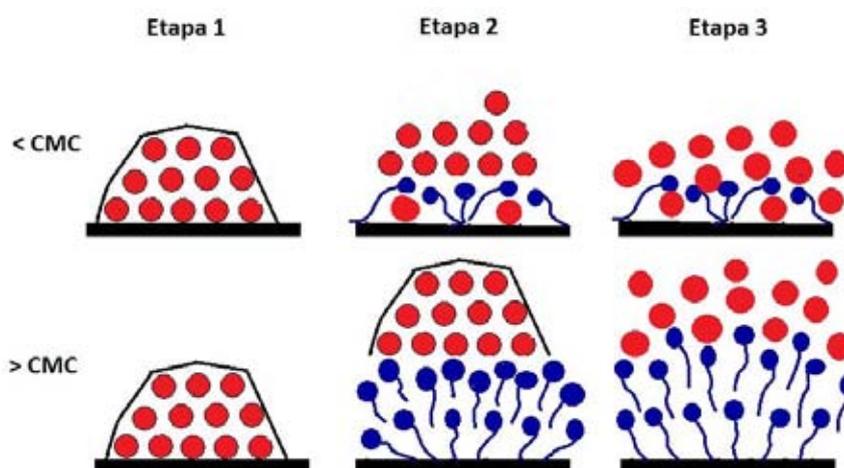


Figura 4.16: Propuesta de representación esquemática del fenómeno de interacción entre la superficie contaminada y el surfactante por arriba de la CMC (imagen inferior) y por debajo de la CMC (imagen superior)

Se proponen tres etapas. En la primera etapa que sería la etapa de contaminación de la superficie, se muestran agregados que se adhieren a la superficie que no son homogéneos ni de tamaño regular, como se pudo observar en las imágenes de microscopía. Más aún, se concentran en los defectos de la superficie. La contaminación se representa en la Etapa 1 de la Figura 4.16.

Se propone que durante la etapa dos, una vez que la superficie ya está contaminada, el agregado es despegado dejando en su lugar a las moléculas de surfactante. Pensamos que cuando la concentración está por debajo de la CMC y que hay una menor cantidad de moléculas de surfactante, la superficie de grafito no queda completamente recubierta de surfactante, y se piensa que en los espacios que no hay surfactante permanezcan los átomos de cadmio adheridos. Sin embargo, cuando la concentración está por arriba de la CMC, hay una mayor cantidad de moléculas que se adsorben a la superficie despegando el agregado de contaminante que inicialmente se encontraba adherido.

Finalmente, durante la etapa tres, proponemos que el agregado se dispersa dependiendo del espacio que tiene entre la superficie y el surfactante. Cuando hay menor concentración de surfactante, el surfactante no alcanza a recubrir toda la superficie, y por lo tanto, hay átomos de cadmio que siguen adheridos a ésta, liberando solo un porcentaje bajo de contaminante a la solución de la gota. Además, esto explica el comportamiento del ángulo de contacto, en donde para esta concentración hay una caída más lenta, lo cual quiere decir que la movilidad del cadmio a la superficie es lenta.

En el caso de la concentración por arriba de la concentración micelar crítica, de acuerdo a los resultados de espectroscopía de absorción atómica, hay una mayor liberación de la sal a la solución de la gota, haciendo que se reduzca más rápido la tensión superficial, y por ende, el ángulo de contacto.

Para entender el fenómeno desde un punto de vista microscópico, se realizaron estudios de dinámica molecular, cuyos resultados se presentan en el Capítulo 5.

## 4.2 Contaminantes en superficies de cuarzo y su remoción

En esta sección mostramos los resultados experimentales de la remoción de cadmio de una superficie de cuarzo. A diferencia del grafito, el cuarzo es sometido a un proceso de limpieza riguroso con solución piraña. Es importante notar que el proceso de limpieza es sumamente relevante para poder hacer buenas mediciones.

De manera similar al caso anterior, los resultados de esta sección corresponden a los estudios de espectroscopía de absorción atómica y después las imágenes de microscopía, donde primero se muestran las de referencia, tanto de SEM como de AFM, y después las imágenes de la superficie contaminada y tratada con agua, SDS (4 mM) y SDS (10 mM). Posteriormente, la medición de los ángulos de contacto.

### 4.2.1 Espectroscopía de absorción atómica

Se consideraron tres superficies de cuarzo independientes, las cuales fueron contaminadas inicialmente con  $\text{CdSO}_4$  y se denotan con la letra  $\alpha$ , luego cada superficie contaminada fue introducida en una solución distinta ya sea de agua ultrapura o de surfactante y se denotan con la letra  $b$ . Los resultados de la cantidad de cadmio en ppm que se encuentra en las soluciones remanentes se muestran en la tabla siguiente, donde ND significa no detectado.

Tabla 4.4: Resultados de espectroscopía de absorción atómica para sustratos de cuarzo

Superficie	Muestra	Cadmio (ppm)
Cuarzo 1a	Solución 0.96 mM (200 ppm) de $\text{CdSO}_4$	162.67
Cuarzo 1b	Solución 10 mM de SDS	ND
Cuarzo 2a	Solución 0.96 mM (200 ppm) de $\text{CdSO}_4$	183.33
Cuarzo 2b	Solución 4 mM de SDS	ND
Cuarzo 3a	Solución 0.96 mM (200 ppm) de $\text{CdSO}_4$	176.4
Cuarzo 3b	Agua Mili-Q	ND

Tabla 4.5: Cantidad de cadmio absorbida en cada superficie de cuarzo

Superficie	Solución	Porcentaje promedio de Cd adsorbido a la superficie
Cuarzo	$\text{CdSO}_4$	12.94%

La cantidad de cadmio promedio que quedó depositada en la superficie de cuarzo se muestra en la tabla 4.5, notamos que el porcentaje de 12.94% es muy bajo en comparación con la superficie HOPG. Ésto indica que el cuarzo no es afín al sulfato de cadmio. Como hubo poca adherencia del cadmio a las superficies, es natural que la cantidad de cadmio liberado posteriormente sea aún menor, por lo que se dificultó su detección como se aprecia en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Porcentajes de Cadmio en cada solución

Muestra	Porcentaje de Cadmio en Solución b
Cuarzo 1b	0%
Cuarzo 2b	0%
Cuarzo 3b	0%

Por un lado, este estudio demuestra que la afinidad de cadmio a la superficie hidrofílica es muy poca, y por otro lado, el surfactante no remueve el metal de la superficie para que pueda ser detectado por la técnica espectroscópica.

## 4.2.2 Técnicas de microscopía

### 4.2.2.1 Imágenes por SEM

Las imágenes de SEM obtenidas para la superficie de cuarzo limpia y contaminada pueden verse en la Figura 4.17 y la Figura 4.18, respectivamente.

Debido al voltaje con el que trabajamos nuestras imágenes de SEM (25 kV) y a que el cuarzo no es conductor, se recubrió la superficie con una ligera capa de carbón para lograr tener buenas imágenes. Una vez recubierto se procedió a su estudio, ésta es la razón por la que observamos carbón en el análisis elemental de algunas muestras. El valor de sigma es el error asociado al porcentaje en peso dado por el equipo.

En la Figura 4.17 observamos que el cuarzo que se somete al proceso de limpieza con solución "piraña" no tiene ningún otro tipo de contaminante y podemos ver en los porcentajes del EDS que los elementos corresponden a los de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), se tiene silicio y oxígeno únicamente. Por otro lado, la Figura 4.18 corresponde a la superficie de cuarzo contaminada con  $\text{CdSO}_4$ . Aquí notamos que la manera en la que se deposita el sulfato de cadmio en la superficie es formando diminutos agregados a lo largo de la superficie, como podemos ver claramente en la Figura 4.18(a). La forma de los agregados en su mayoría, son esféricos y de apariencia lisa, como observamos en la Figura 4.18(b). En el análisis elemental observamos que el porcentaje de cadmio es de 5.37%.

Las imágenes de referencia de la superficie de cuarzo limpia expuesta al surfactante a dos concentraciones diferentes, por arriba de la CMC y por debajo de la CMC, corresponden a las Figuras 4.19 y 4.20. El efecto del surfactante para la muestra de 4 mM (por debajo de la CMC) muestra la formación de ramificaciones en las zonas anulares donde inicia el secado de la gota, mientras que a mayor concentración (10 mM), se aprecia la formación de un depósito más homogéneo como se muestra en la figura 4.20. Es importante notar que esta última superficie presenta un recubrimiento más completo de la superficie aunado a una estructura de rayas de cierta porosidad de acuerdo a las imágenes a alta magnificación. Estos resultados son similares a los encontrados por Bernardes et al. [76], quienes estudiaron depósitos de SDS a concentraciones por abajo y arriba de la CMC sobre superficies de mica, la cual pertenece al grupo de los silicatos.

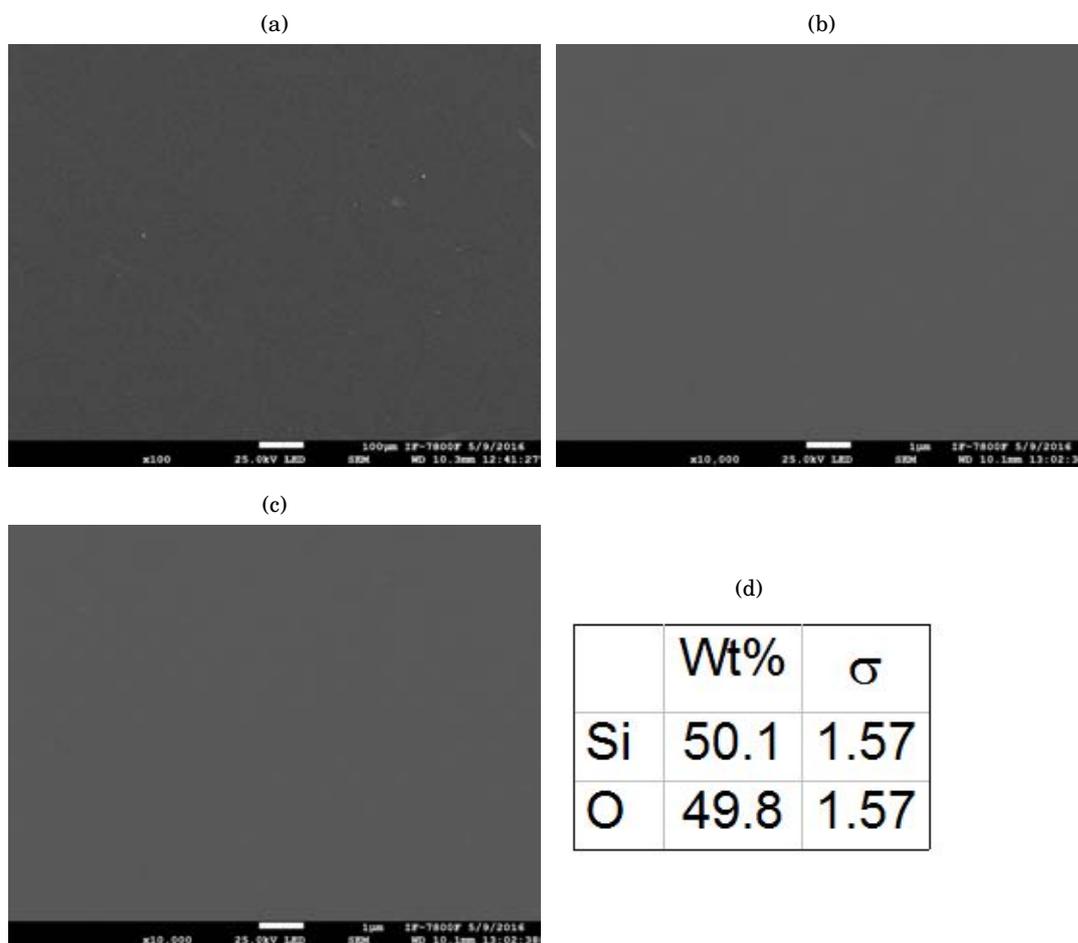


FIGURA 4.17. Cuarzo limpio de Referencia (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

En el análisis elemental observamos todos los elementos que forman parte tanto del surfactante como del sustrato de cuarzo.

Al contaminar la superficie con cadmio y después tratarla con agua obtenemos una superficie como la que se muestra en la Figura 4.21. Esta superficie es muy similar a la superficie de referencia, debido a que no se observa para ninguna magnificación la apariencia clara del contaminante. Al hacer el análisis elemental, observamos que no hay presencia de cadmio.

Las superficies contaminadas con  $\text{CdSO}_4$  que fueron posteriormente tratadas con surfactante a diferentes concentraciones, se muestran en las Figuras 4.22 y 4.23. En ambos casos, el efecto del surfactante sobre la superficie es sumamente notorio, ya que forma estructuras diferentes a las que se tenían para los casos de referencia.

Para el caso de la superficie contaminada y tratada con SDS a una concentración 4 mM, observamos un depósito macroscópico que presenta al menos 3 zonas distintas siendo éstas una película homogénea, un depósito macroscópico y una zona tipo banda de forma irregular con

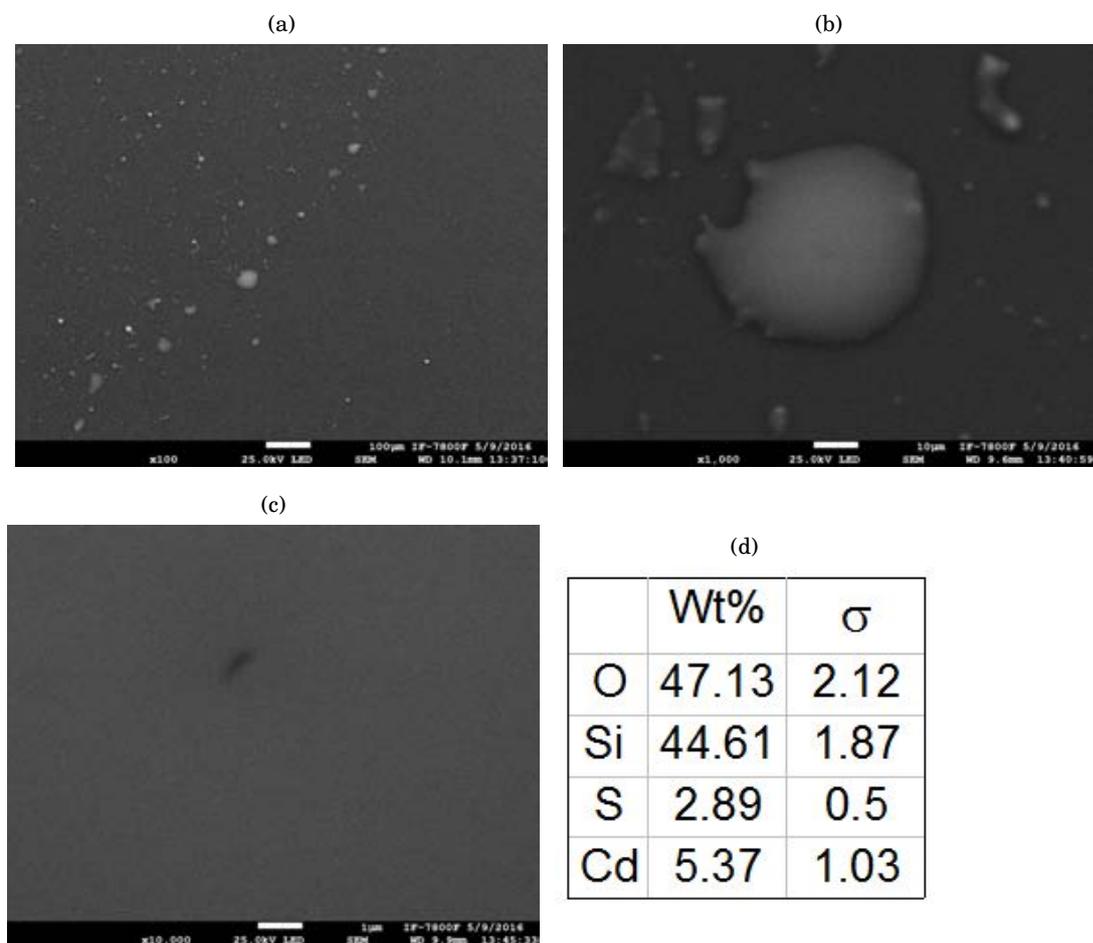


FIGURA 4.18. Cuarzo con  $\text{CdSO}_4$  (REFERENCIA) (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente

poros de distintas dimensiones 4.22(a).

Finalmente, en el caso de la superficie contaminada y tratada con SDS a una concentración 10 mM, observamos la formación de una película porosa donde se pueden ver zonas ramificadas de tipo concéntrico que rodean una zona de mayor densidad.

Cabe mencionar que en ninguno de los dos casos el análisis elemental muestra cadmio, esto es debido a que inicialmente hay muy poca adherencia de él hacia la superficie, como se mostró en el estudio de absorción atómica, siendo imposible detectar en el EDS.

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede observar que al agregar un contaminante como el cadmio a una superficie de cuarzo, se cambia la forma y la estructura del depósito en contraste con las referencias.

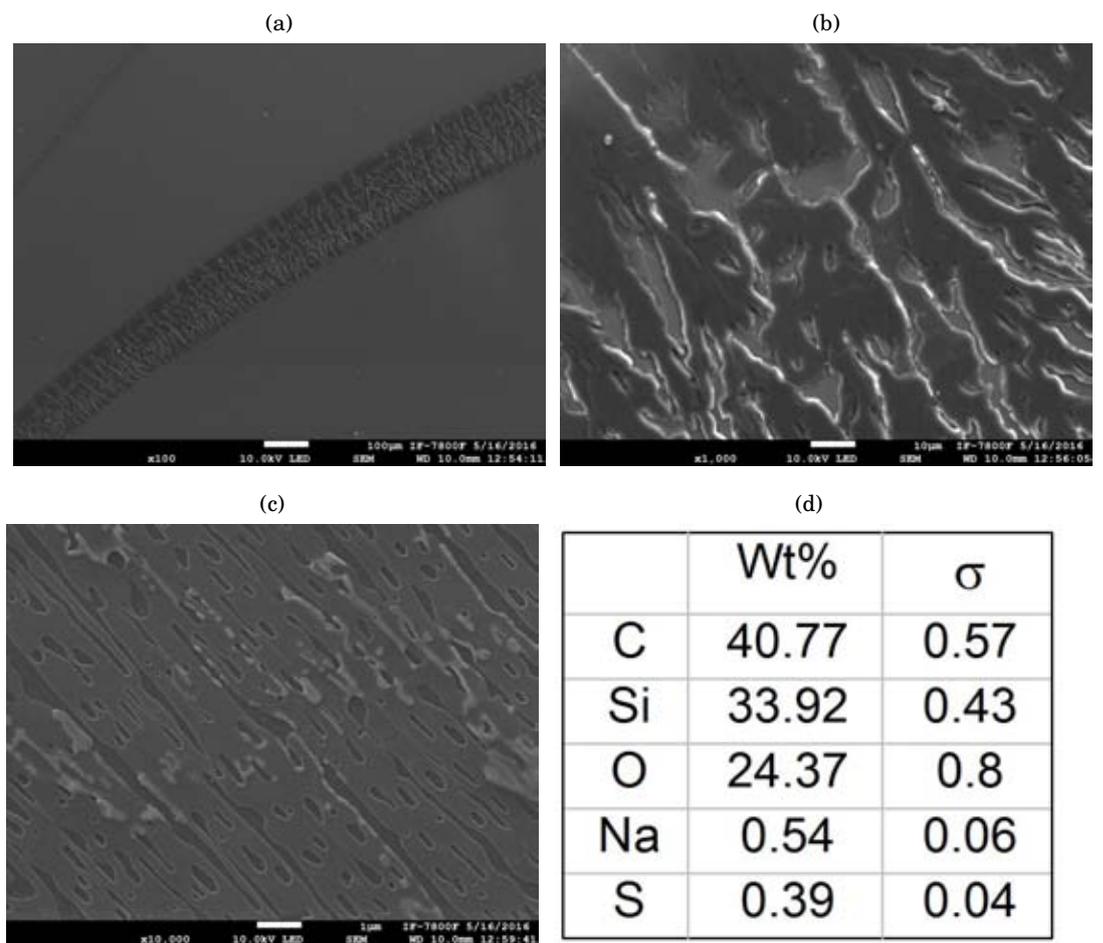


FIGURA 4.19. Cuarzo con SDS a 4 mM (REFERENCIA) (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

#### 4.2. CONTAMINANTES EN SUPERFICIES DE CUARZO Y SU REMOCIÓN

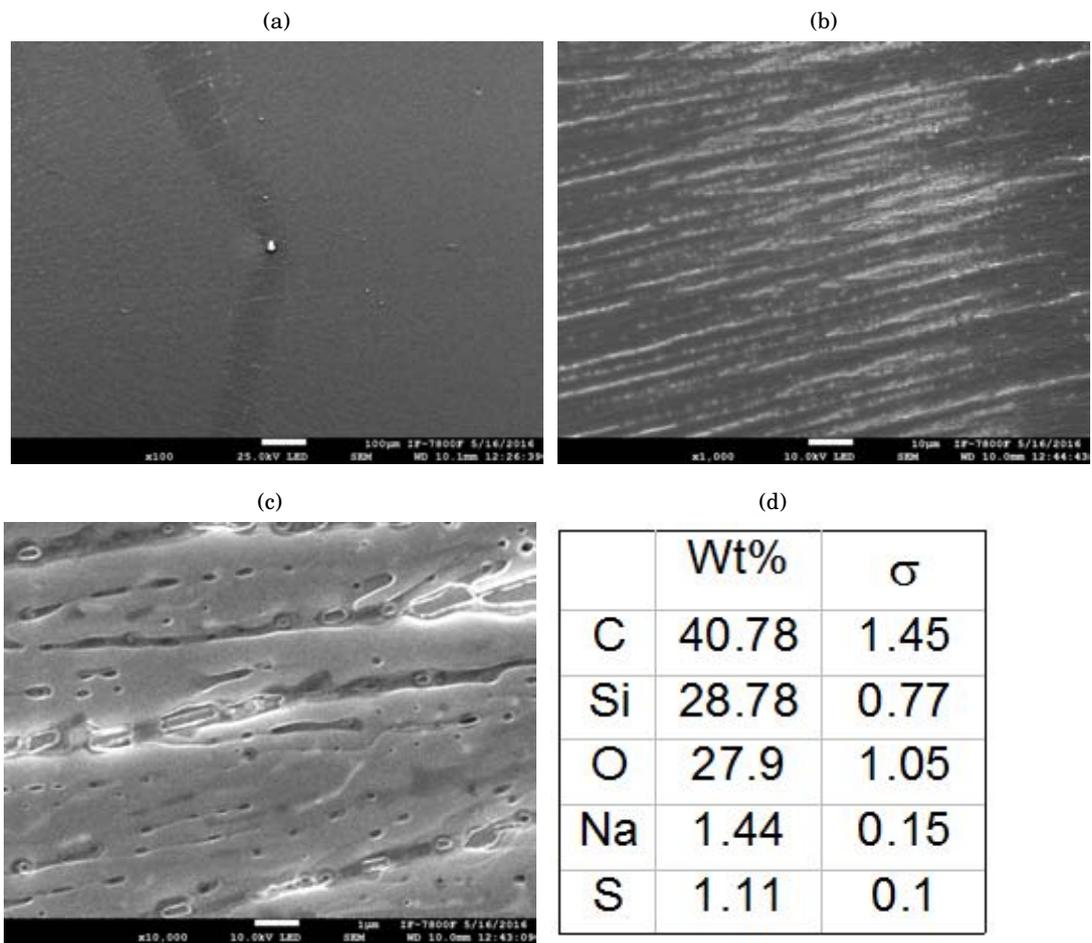


FIGURA 4.20. Cuarzo con SDS a 10mM (REFERENCIA) (a) x100, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

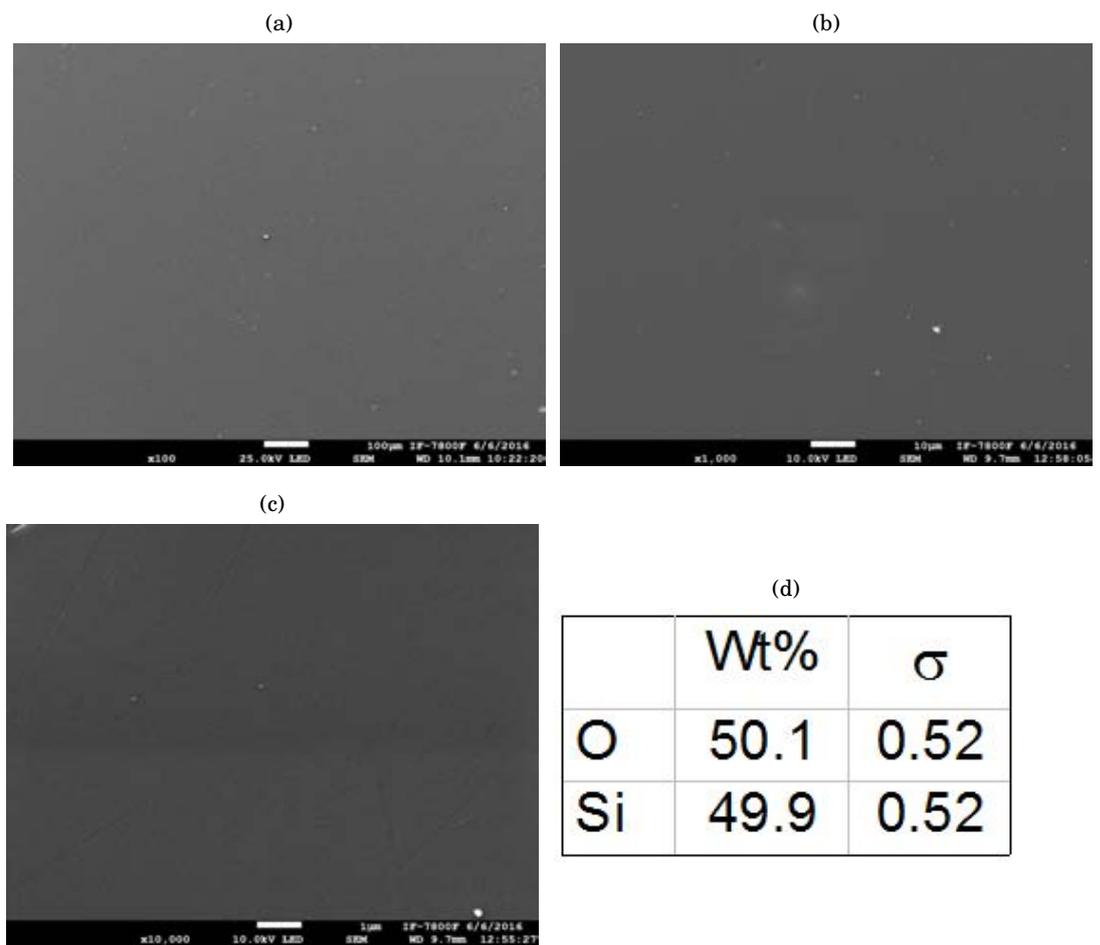


FIGURA 4.21. Cuarzo contaminado y tratado con agua (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente

#### 4.2. CONTAMINANTES EN SUPERFICIES DE CUARZO Y SU REMOCIÓN

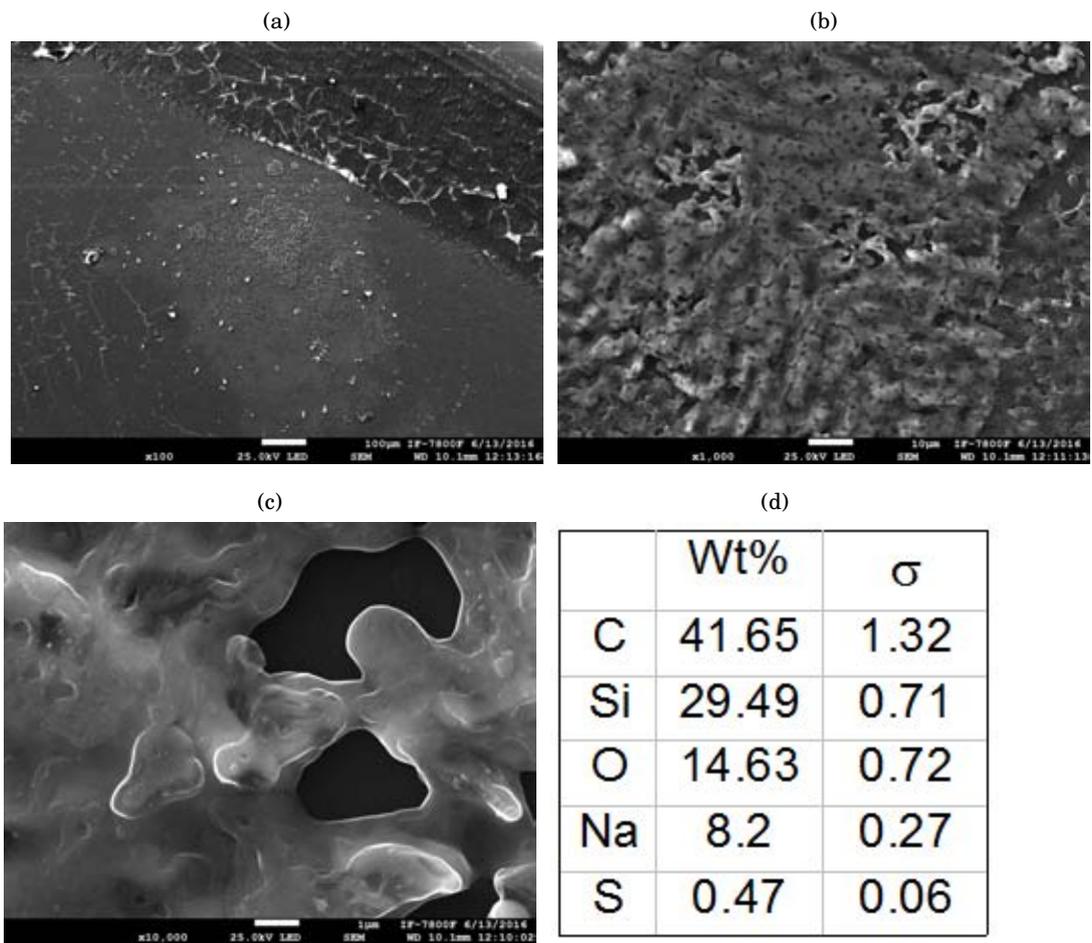


FIGURA 4.22. Cuarzo contaminado y tratado con SDS 4mM (a) x100, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

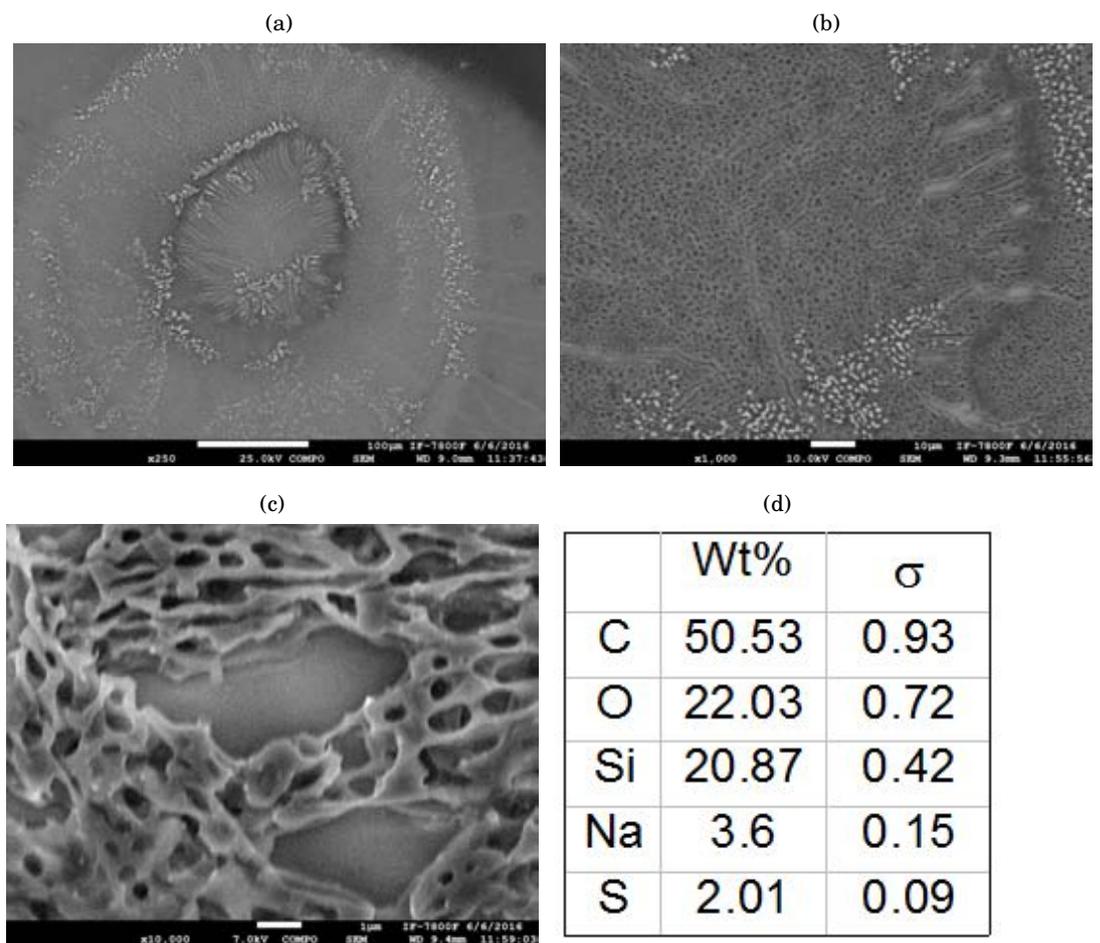
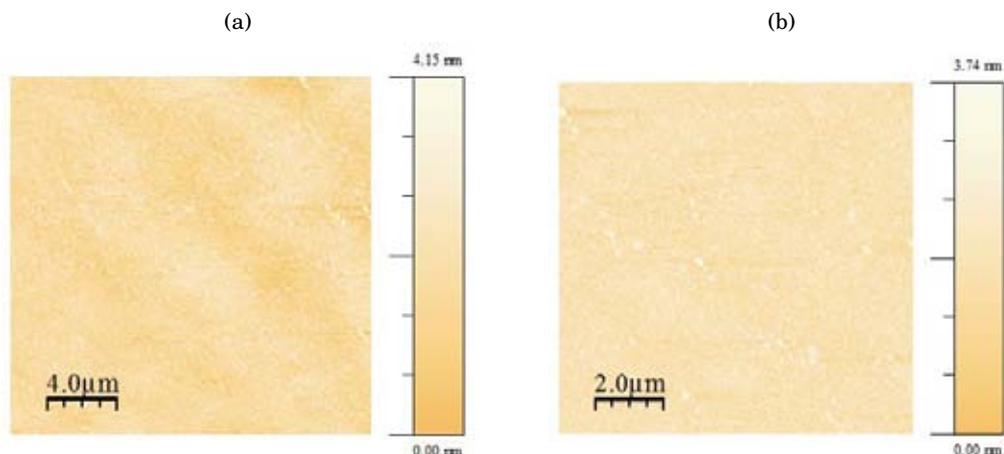
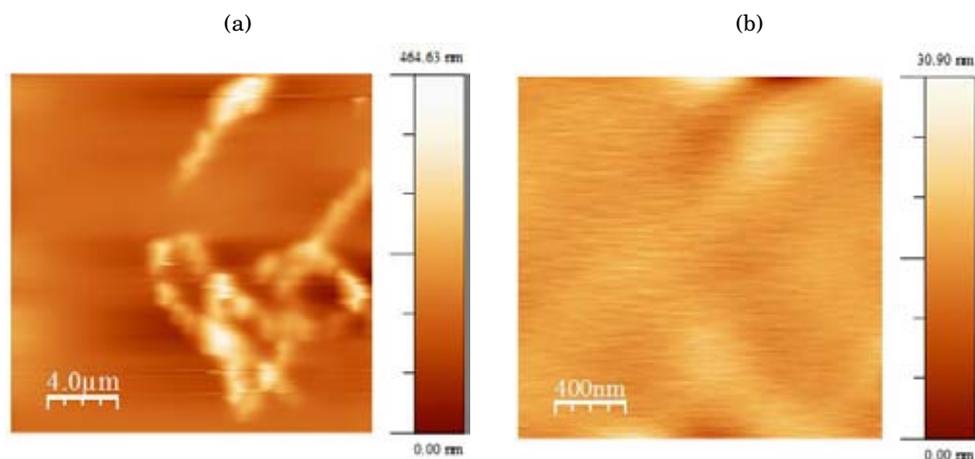


FIGURA 4.23. Cuarzo contaminado y tratado con SDS 10mM (a) x250, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

## 4.2.2.2 Imágenes por AFM

FIGURA 4.24. Cuarzo limpio (Referencia) (a) 4  $\mu\text{m}$ , (b) 2  $\mu\text{m}$ 

Junto con el estudio de SEM, el análisis morfológico de las superficies de cuarzo se complementa con imágenes de AFM. En la figura 4.24, observamos la superficie de cuarzo tratada con solución "piraña" y notamos que no tiene contaminante alguno, teniendo además una altura máxima del orden de 4 nm.

FIGURA 4.25. Cuarzo contaminado con cadmio (Referencia) (a) 4  $\mu\text{m}$ , (b) 400 nm

Posteriormente, éstas superficies se contaminaron con  $\text{CdSO}_4$  a manera de referencia como podemos ver en la Figura 4.25 a diferentes magnificaciones. En estas imágenes se muestra la presencia de agregados alargados de formas y espesores irregulares en concordancia con las imágenes de SEM. A mayor magnificación se observa una película homogénea.

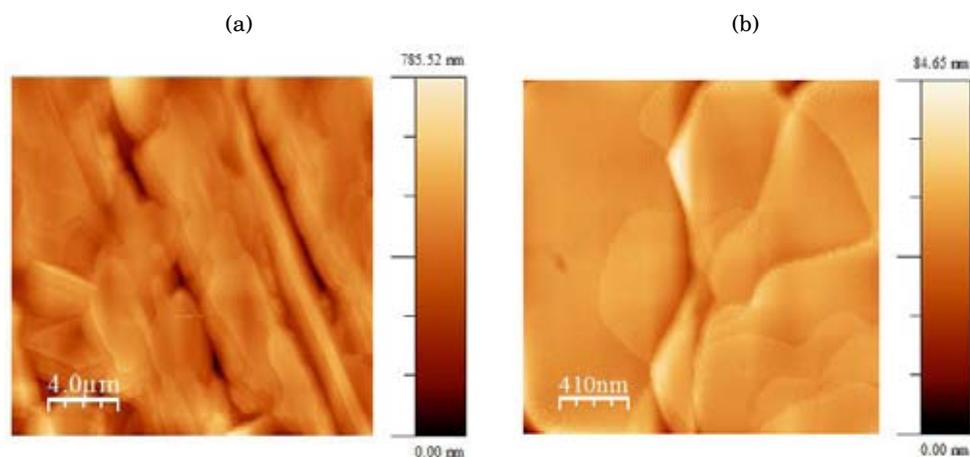


FIGURA 4.26. Cuarzo con solución SDS 4 mM (Referencia) (a) 4 μm, (b) 400 nm

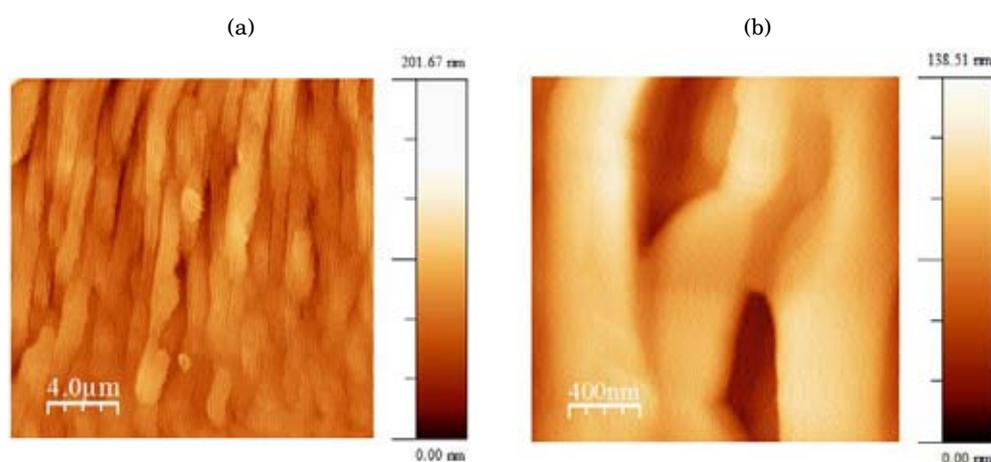


FIGURA 4.27. Cuarzo con solución SDS 10 mM (Referencia) (a) 4 μm, (b) 400 nm

La Figura 4.26, muestra la morfología de la superficie de cuarzo con SDS a 4 mM. Podemos observar las mismas estructuras que observamos en las imágenes de SEM. Aquí podemos notar que la superficie con SDS a 4 mM tiene una altura máxima de 780 nm en la figura 4.26(a), lo cual indica que el espesor de la película formada es grande.

Por otro lado, podemos ver la figura 4.27, que muestran la morfología de la superficie de cuarzo con los agregados de SDS a una concentración de 10 mM. La forma y el tamaño de las estructuras cambia notablemente de una concentración a otra, como se vió en las figuras de SEM. Para este caso, podemos notar la formación agregados alargados que tienen un tamaño aproximado de 400 nm, como se muestra en la figura 4.27(b). La altura máxima de esta imagen es de 201 nm, mientras que a mayor magnificación se ve la presencia de poros alargados debidos a la inhomogeneidad del depósito.

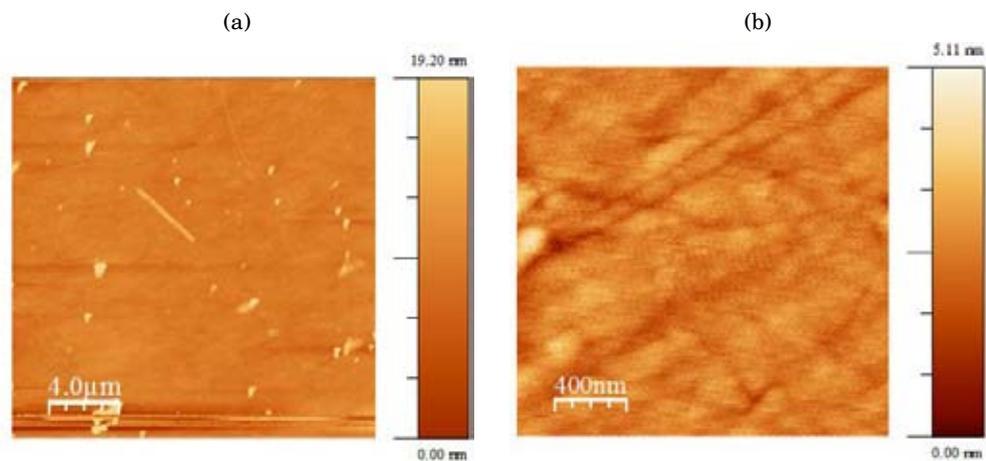


FIGURA 4.28. Cuarzo contaminado y tratado con agua (a) 4 μm, (b) 400 nm

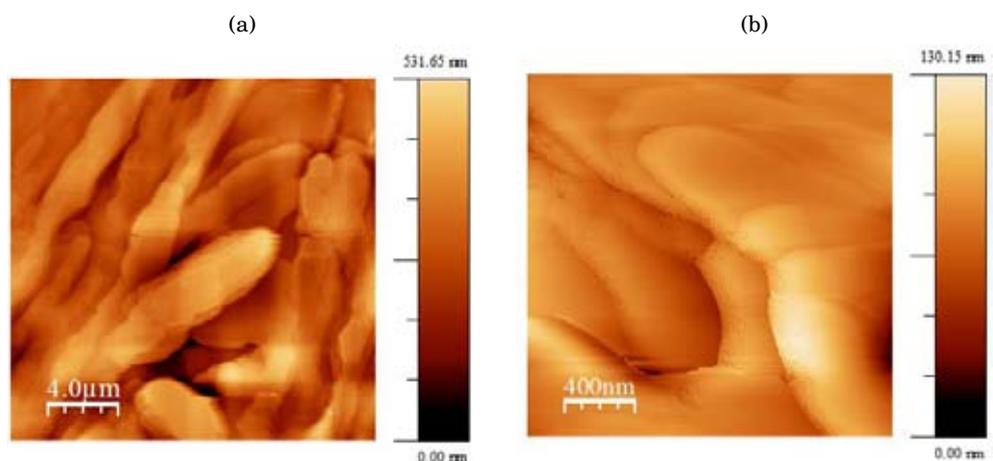


FIGURA 4.29. Cuarzo contaminado y tratado con SDS (4 mM) (a) 4 μm, (b) 400 nm

Por otro lado, la figura 4.21, muestra la superficie de cuarzo previamente contaminada y después de un tratamiento con agua ultrapura. Aquí se observa una superficie semi-limpia con agregados irregulares. Esta superficie es muy semejante a la superficie limpia mostrada por SEM, donde únicamente se encuentran los elementos Si y O, los cuales son los elementos constituyentes de la superficie.

Para la superficie que es contaminada y posteriormente tratada con la solución de SDS a una concentración de 4 mM, obtenemos la Figura 4.29. Estas imágenes tienen gran semejanza a las estructuras formadas en la superficie sin contaminar y únicamente tratada con SDS a 4 mM. Observamos que la altura máxima de los agregados es de 531.65 nm, lo cual denota agregados de tamaño grande que van formando capa sobre capa de acuerdo con lo observado por microscopía de barrido.

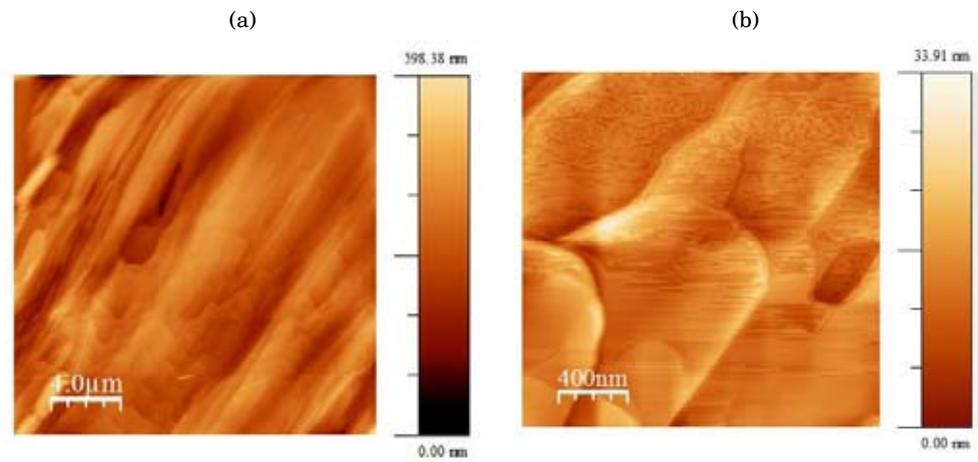


FIGURA 4.30. Cuarzo contaminado y tratado con SDS (10 mM) (a) 4 μm, (b) 400 nm.

Finalmente, para la superficie de cuarzo contaminada y tratada con SDS a una concentración de 10 mM, observamos la formación de estructuras alargadas, similares a las observadas por microscopía de barrido en las cuales también se aprecia el crecimiento en forma de capas.

### 4.2.3 Ángulos de contacto

Se midieron los ángulos de contacto en la superficie de cuarzo contaminada y con una gota de las diferentes soluciones en estudio y se muestran a continuación, Figura 4.31.

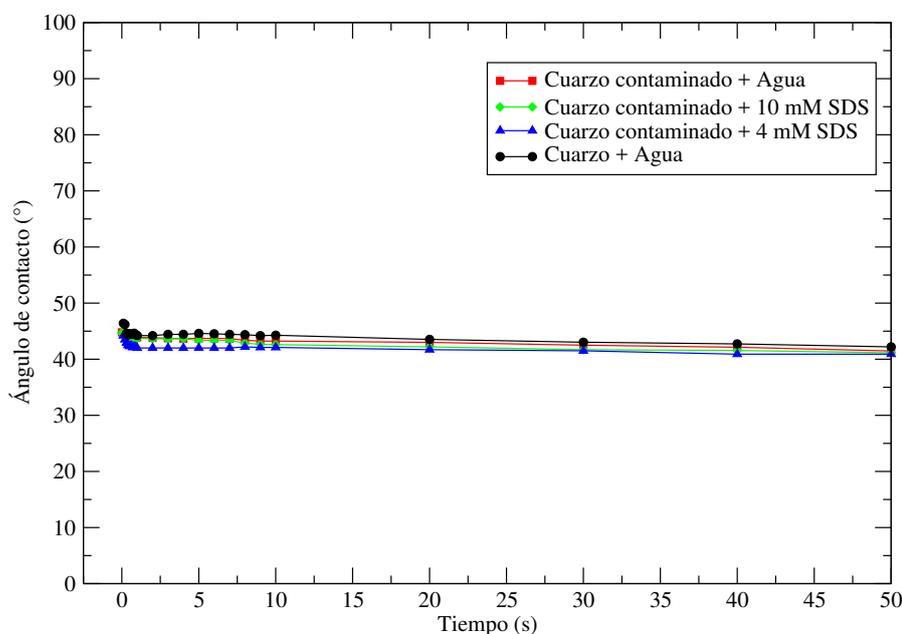


FIGURA 4.31. Gráfica de ángulo de contacto para las diferentes soluciones sobre cuarzo contaminado

Observamos que en la referencia de la superficie de cuarzo sin contaminante y con una gota de agua, el valor del ángulo de contacto en promedio es de  $40^\circ$ , lo cual es comparable con el valor de  $42^\circ$  reportado en la literatura [USGS-OFR-90-409] para una superficie de cuarzo. Además, observamos que los valores de ángulo de contacto con la superficie contaminada tienen un valor ligeramente menor ( $3^\circ$  aprox.) que la superficie sin contaminar, esto es debido a que la sal adsorbida en la superficie del cuarzo, se hidrata y aumenta la salinidad de la gota reduciendo su tensión superficial como en el caso del grafito.

Por otro lado, en las superficies contaminadas y tratadas con SDS observamos una ligera disminución en el ángulo de contacto en contraste con las superficies tratadas únicamente con agua. Esto, es debido a que la presencia del surfactante contribuye a disminuir aún más la tensión superficial de la gota. Sin embargo, la curva cuyos valores de ángulo de contacto quedan por debajo de todos es la correspondiente a la concentración 4 mM, i.e., por debajo de la CMC. Aún así, la diferencia entre los valores de ángulo de contacto es de  $1^\circ$ , lo cual no resulta significativo para establecer un efecto importante macroscópico.

A diferencia de la superficie de HOPG, en esta superficie el surfactante no afecta de manera tan abrupta los valores de ángulo de contacto en la superficie contaminada, excepto quizá durante el primer segundo del experimento en donde se ve una disminución de 3 grados para todos los

sistemas estudiados. De estos resultados, podemos inferir que la adherencia del contaminante a la superficie es mucho mayor, y que muy poca sal se libera a la gota de tal forma que no se modifica significativamente su tensión superficial. Más aún, del comportamiento en el tiempo de las curvas de ángulo de contacto, se puede inferir un cierto tipo de equilibrio del sistema, ya que no se observan cambios en el tiempo en el ángulo de contacto medido.

**Análisis.** Para esta superficie, solo se observa un porcentaje significativo de contaminante adsorbido que corresponde alrededor del 12.94%, como lo muestra el estudio de espectroscopía de absorción atómica. Este porcentaje muestra que la sal de sulfato de cadmio no es afín a la superficie de cuarzo.

A su vez, en la microscopía observamos que el contaminante que sí se adhiere a la superficie lo hace en forma de agregados aunque de forma muy dispersa y en dimensiones cuyas alturas llegan a 464 nm, aprox.

Una vez contaminada la superficie y tratada con SDS, observamos en el estudio de espectroscopía de absorción atómica que hay nulo porcentaje de cadmio liberado a la solución, lo cual quiere decir, que el cadmio no se desprende debido a la alta afinidad con el sustrato, independientemente de la concentración del surfactante.

Para el estudio de ángulo de contacto tampoco hay un cambio significativo al agregar SDS a cualquier concentración, lo cual quiere decir que el surfactante no es capaz de desprender de la superficie el poco contaminante que se llega a adherir, lo cual está de acuerdo con los resultados de espectroscopía de absorción atómica.

#### 4.2. CONTAMINANTES EN SUPERFICIES DE CUARZO Y SU REMOCIÓN

---

### 4.3 Análisis comparativo de remoción entre diferentes superficies

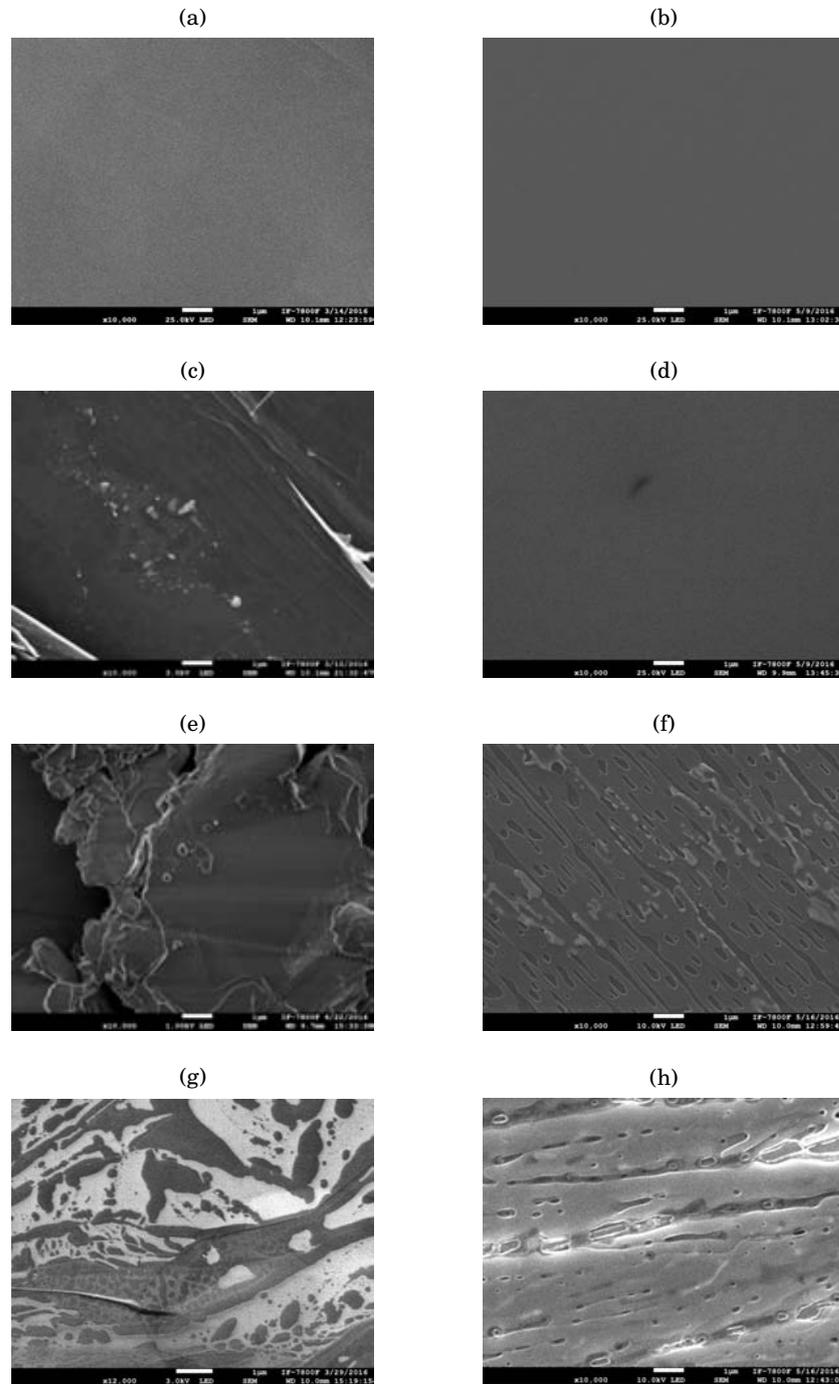


FIGURA 4.32. Imágenes de SEM de las referencias (x10,000) (a) HOPG referencia, (b) Cuarzo referencia, (c) HOPG + Cd, (d) Cuarzo + Cd, (e) HOPG + SDS 4 mM, (f) Cuarzo + SDS 4 mM, (g) HOPG + SDS 10 mM, (h) Cuarzo + SDS 10 mM.

### 4.3. ANÁLISIS COMPARATIVO DE REMOCIÓN ENTRE DIFERENTES SUPERFICIES

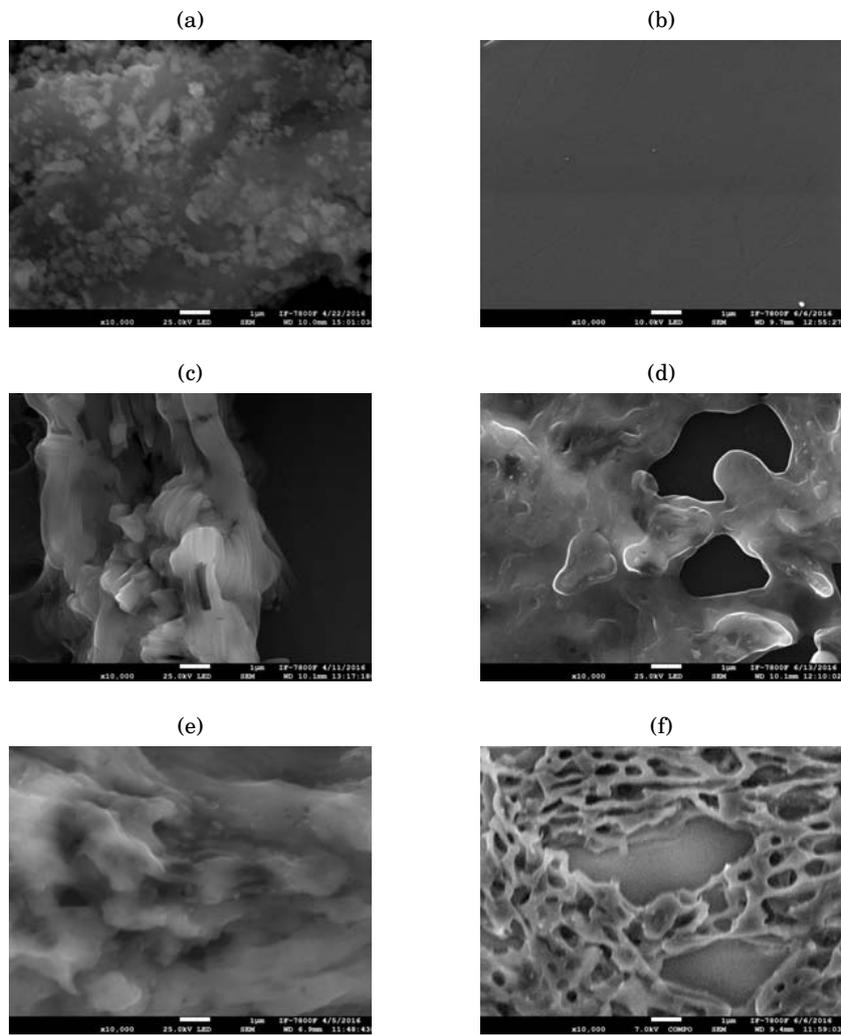


FIGURA 4.33. Imágenes de SEM de las superficies contaminadas y tratadas con distintas soluciones (x10,000) (a) HOPG contaminado y tratado con agua, (b) Cuarzo contaminado y tratado con agua, (c) HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM, (d) Cuarzo contaminado y tratado con SDS 4 mM, (e) HOPG contaminado y tratado con SDS 10 mM, (f) Cuarzo contaminado y tratado con SDS 10 mM.

TABLA 4.7. Valores de EDS de las superficies contaminadas y tratadas con distintas soluciones (a) HOPG contaminado y tratado con agua, (b) Cuarzo contaminado y tratado con agua, (c) HOPG contaminado y tratado con SDS 4 mM, (d) Cuarzo contaminado y tratado con SDS 4 mM, (e) HOPG contaminado y tratado con SDS 10 mM, (f) Cuarzo contaminado y tratado con SDS 10 mM.

a)			b)		
Elemento	Wt%	$\sigma$	Elemento	Wt%	$\sigma$
C	85.7	0.3	O	50.1	0.52
O	12	0.3	Si	49.9	0.52
Cd	0.6	0			
S	0.2	0			

c)			d)		
Elemento	Wt%	$\sigma$	Elemento	Wt%	$\sigma$
C	60.5	1	C	41.65	1.32
O	23.6	0.9	Si	29.49	0.71
Na	7.7	0.3	O	14.63	0.72
S	8.2	0.2	Na	8.2	0.27
			S	0.47	0.06

e)			f)		
Elemento	Wt%	$\sigma$	Elemento	Wt%	$\sigma$
C	77.8	0.7	C	50.53	0.93
O	14	0.7	O	22.03	0.72
Na	4.9	0.2	Si	20.87	0.42
S	3.3	0.1	Na	3.6	0.15
			S	2.01	0.09

Tabla 4.8: Tabla de los porcentajes promedio de adherencia de Cadmio a las distintas superficies mediante espectroscopía de absorción atómica.

Superficie	Porcentaje promedio de Cadmio adherido a la superficie
HOPG	62.54%
Cuarzo	12.93%

Tabla 4.9: Tabla de los porcentajes de transferencia de la superficie contaminada con cadmio a las distintas soluciones empleadas.

Superficie	Solución	Cantidad de Cadmio desprendida al medio de limpieza
HOPG	Agua	0.45%
HOPG	SDS a 4 mM	0.14%
HOPG	SDS a 10 mM	14.84%
Cuarzo	Agua	0%
Cuarzo	SDS a 4 mM	0%
Cuarzo	SDS a 10 mM	0%

A manera de resumen, las siguientes imágenes muestran las diferencias encontradas entre

### 4.3. ANÁLISIS COMPARATIVO DE REMOCIÓN ENTRE DIFERENTES SUPERFICIES

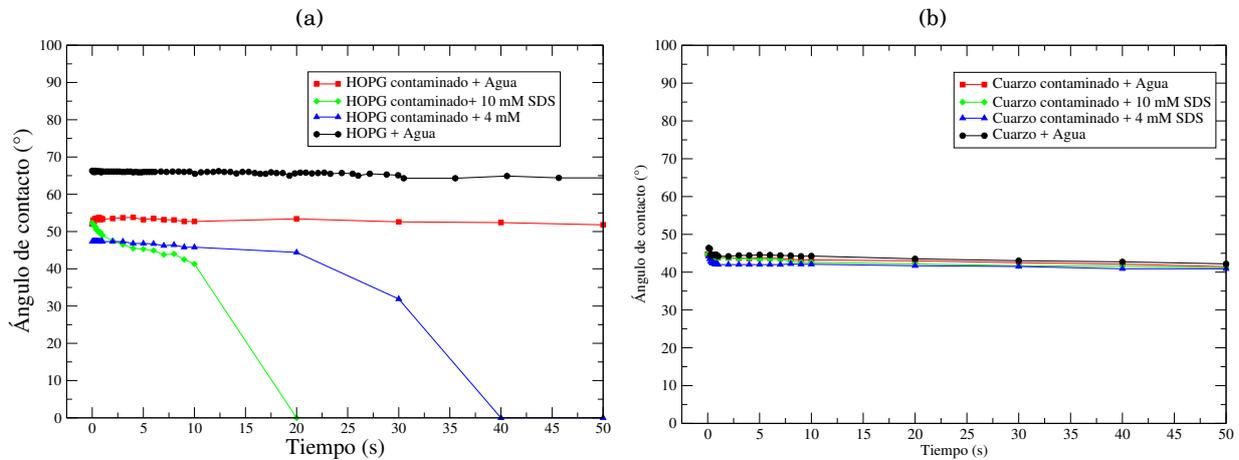


FIGURA 4.34. Gráfica de ángulo de contacto para las superficies contaminadas y tratadas con distintas soluciones (a) HOPG (b) Cuarzo

ambas superficies contaminadas con cadmio y tratadas con surfactante y agua como referencia. También encontramos las imágenes referencia de las superficies sin contaminar y sometidas a las mismas soluciones.

En las imágenes de la Figura 4.32, se aprecia que el contaminante se deposita de manera irregular sobre HOPG en donde se aprecian zonas homogéneas con agregados microscópicos, mientras que en cuarzo, el depósito es menor, observando menor número de zonas contaminadas. Los surfactantes sobre HOPG forman agregados irregulares mientras que sobre cuarzo producen películas con estructuras de ramas y de tipo poroso.

Cuando se realiza la interacción de la solución con la superficie de HOPG contaminada, el agua forma una especie de capa gruesa que retiene ciertos agregados cristalinos. Con 4mM de SDS, se forman estructuras en forma de capas con un recubrimiento incompleto de la superficie. Finalmente, a 10 mM SDS, el recubrimiento del sustrato es completo y se forman estructuras de ramificaciones complejas. Todas estas estructuras se mantienen a menores escalas de acuerdo a lo visto por AFM y son muy diferentes entre cada sustrato.

Los estudios de EDS muestran que el metal tiene una mayor afinidad por el sustrato de carbón. Al exponerse las superficies a las soluciones de SDS, gran parte del surfactante queda adherido a las muestras independientemente de la presencia del metal, aunque la morfología de la muestra cambia en cada caso. De los análisis de remoción, se puede apreciar que el sustrato de carbón libera más metal al medio de limpieza siendo la concentración de 10 mM SDS la que desprende más contaminante.

Finalmente, los estudios de ángulo de contacto muestran una mayor tendencia hidrofóbica para la superficie de HOPG que para la superficie de cuarzo, como era de esperarse. Para el caso de las superficies contaminadas, se puede ver que un decaimiento importante en los valores de ángulo de contacto sobre grafito debido principalmente, al aumento en la salinidad de la gota, y la

presencia del surfactante. A mayor concentración de SDS, más rápido decae el ángulo de contacto en el tiempo. Finalmente, el comportamiento del ángulo de contacto sobre cuarzo no muestra ninguna variación en el tiempo al agregarse las distintas soluciones. Este resultados muestra no solo una baja adherencia de la sal a la superficie de cuarzo, sino además, un efecto muy limitado del surfactante como agente limpiador de acuerdo con los resultados de espectroscopía de absorción atómica.

Resumimos en los siguientes puntos:

1. La superficie HOPG limpia atrapa en mayor porcentaje cadmio en contraste con la superficie de cuarzo.
2. El SDS libera más cadmio de la superficie HOPG cuando la concentración está por arriba de la CMC (10 mM).
3. El SDS retiene mejor el Cadmio a la superficie del HOPG cuando la concentración está por debajo de la CMC (4 mM).

## 4.4 Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies de HOPG

### 4.4.1 Espectroscopía de absorción atómica

Se consideraron dos superficies de HOPG independientes, las cuales fueron introducidas a soluciones con una mezcla de CdSO<sub>4</sub> con SDS a dos concentraciones distintas. La cantidad de cadmio en ppm que queda de residuo en la solución después de retirarse el sustrato se muestra a continuación.

Tabla 4.10: Resultados de espectroscopía de absorción atómica para el sustrato HOPG

Superficie	Muestra	Cadmio (ppm)
HOPG 4	Solución (0.96 mM) 200 ppm de CdSO <sub>4</sub> + 10 mM SDS	68.44
HOPG 5	Solución (0.96 mM) 200 ppm de CdSO <sub>4</sub> + 4 mM SDS	59.20

Tabla 4.11: Cantidad de cadmio depositada en cada superficie HOPG

Superficie	Cantidad de Cd depositada en la superficie de HOPG (ppm)	Porcentaje
HOPG 4	39.40	36.54%
HOPG 5	48.64	45.11%

La cantidad porcentual de cadmio que quedó depositada en cada superficie se muestra en la tabla 4.11, en donde se observa que la mezcla con 4 mM SDS adhiere mayor cantidad de metal a la superficie (45.11 %) en comparación con la concentración de 10 mM (36.54 %).

## 4.4.2 Técnicas de microscopía

### 4.4.2.1 Imágenes por SEM

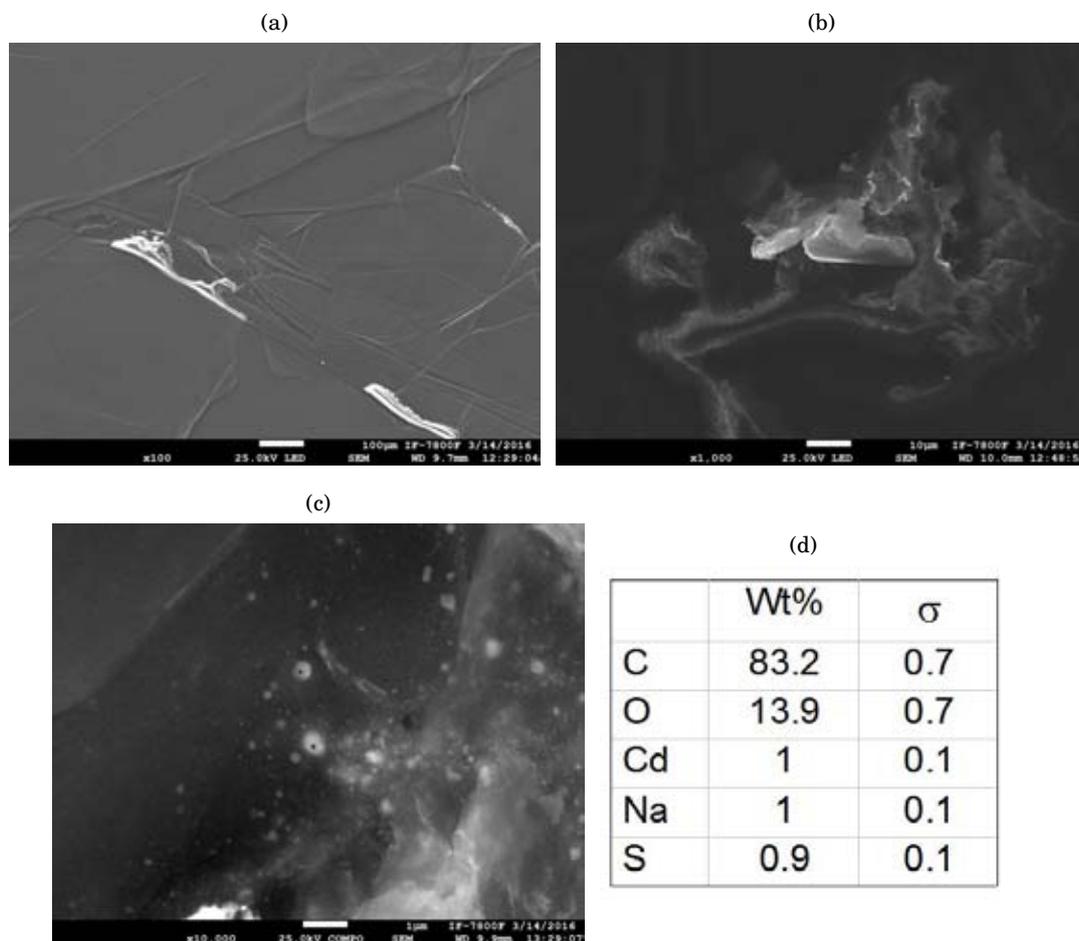


FIGURA 4.35. HOPG mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 4 mM (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

En la figura 4.35, donde tenemos la superficie de HOPG con una mezcla de SDS a 4 mM con  $\text{CdSO}_4$ , observamos una acumulación de surfactante con sulfato de cadmio que se agrega preferentemente en los defectos de la superficie, como se muestra en la figura 4.35(a). Esta acumulación tiene una tendencia a formar ciertas islas de material, sin una estructura en particular. Cabe resaltar, que el análisis elemental muestra que la superficie de HOPG tiene un porcentaje en peso significativo de cadmio, lo cual no se encontró en ninguno de los casos de remoción. Aquí, observamos que el porcentaje en peso de Cd es de 1%, lo cual es comparable al 1% del Na y al 0.9% de S.

En la figura 4.36, donde tenemos la superficie de HOPG con una mezcla de SDS a 10 mM con  $\text{CdSO}_4$ , observamos la misma tendencia de acumulación de material en los bordes o defectos

#### 4.4. CONTAMINANTES EN SOLUCIÓN EN PRESENCIA DE SURFACTANTES Y SU ADSORCIÓN A SUPERFICIES DE HOPG

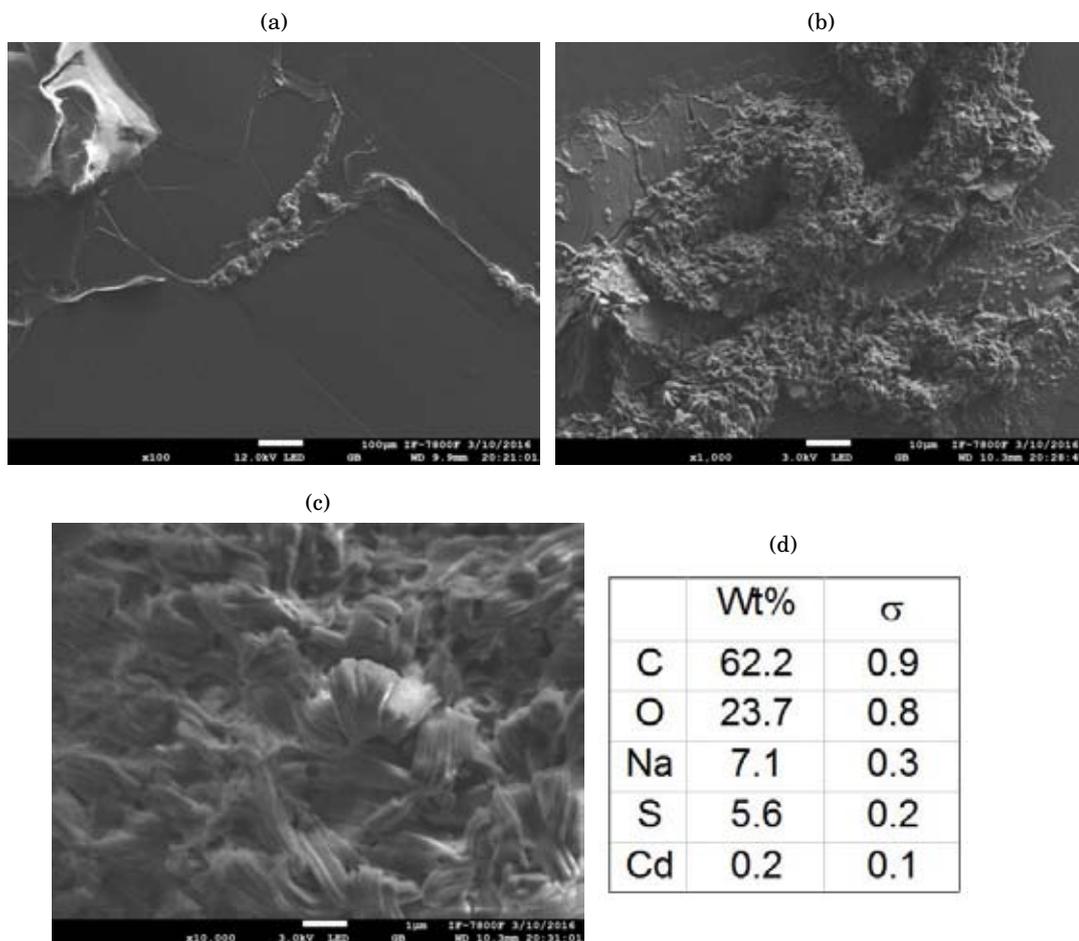


FIGURA 4.36. HOPG mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 10 mM (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

de la superficie de HOPG. La forma en que se observan los agregados es diferente a la del caso SDS a 4 mM, puesto que aquí se ve la presencia de formas alargadas como agregados fibrosos, como se muestra en las imágenes 4.36 (b) y (c). También es importante notar que en el análisis elemental, a diferencia del caso anterior, el porcentaje en peso de cadmio es mucho menor, de 0.2%, por lo que no es comparable al porcentaje para el S o al Na. Ésto quiere decir, esta mezcla no favorece la adsorción del cadmio al HOPG, como se observó en los resultados de espectroscopía de absorción atómica.

4.4.2.2 Imágenes por AFM

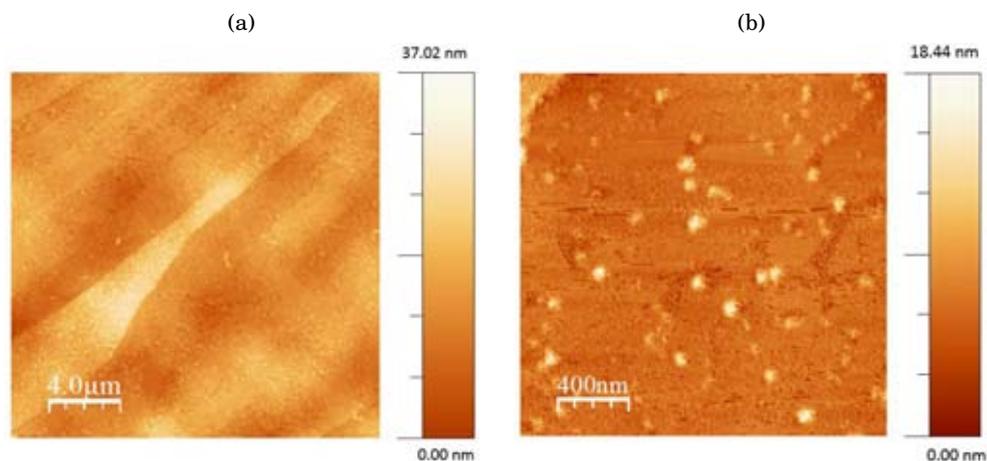


FIGURA 4.37. HOPG con mezcla CdSO<sub>4</sub> con SDS 4 mM (a) 4 μm, (b) 400 nm.

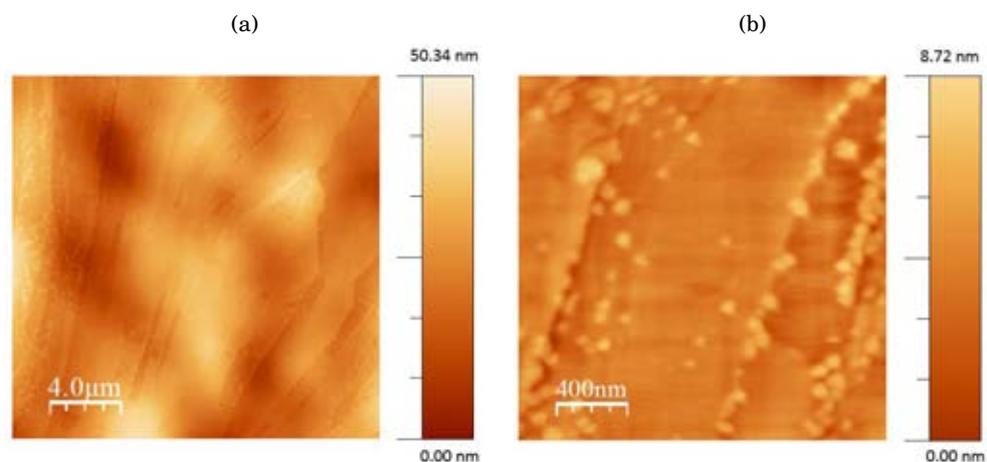


FIGURA 4.38. HOPG con mezcla CdSO<sub>4</sub> con SDS 10 mM (a) 4 μm, (b) 400 nm.

En las imágenes 4.37, vemos la superficie de HOPG después de exponerse a la mezcla SDS 4 mM con CdSO<sub>4</sub>. El recubrimiento en esta zona fue muy regular, aunque a mayor magnificación se ven zonas con pequeños agregados con una altura no mayor a 27 nm y diámetros máximos de 100 nm.

En las imágenes 4.38, vemos la superficie de HOPG con la mezcla SDS 10 mM con CdSO<sub>4</sub>, donde se observa más claramente la presencia de agregados regulares de tamaño muy pequeño, cuyas alturas son del orden de 50 nm y diámetros máximos de 100 nm. Además, se ve que estos agregados se adsorben preferentemente en las zonas de defectos del HOPG.

### 4.4.3 Ángulos de contacto

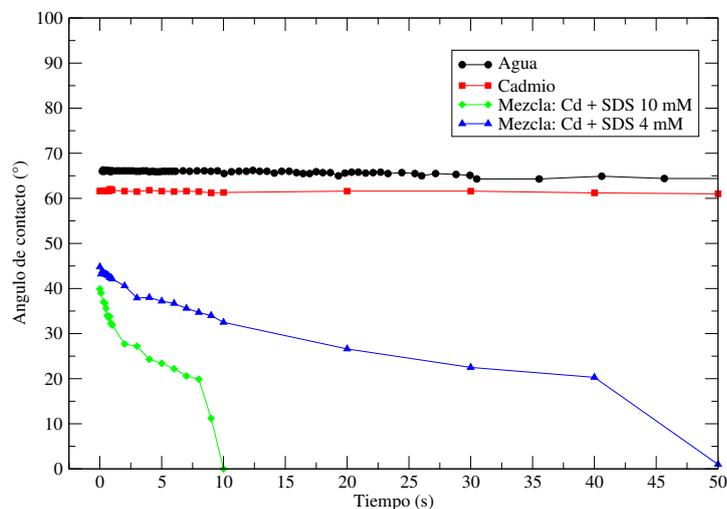


FIGURA 4.39. Gráfica de ángulo de contacto para las mezclas de SDS con  $\text{CdSO}_4$  en superficie de HOPG.

En la gráfica 4.39 observamos los ángulos de contacto de las soluciones SDS, 4 y 10 mM, mezcladas con  $\text{CdSO}_4$  a 0.96 mM. Se muestra la referencia de agua en la superficie de HOPG con un ángulo de contacto de  $65^\circ$  que se mantiene constante en el tiempo y para la referencia de solución  $\text{CdSO}_4$  observamos también un ángulo de contacto muy estable de  $62^\circ$ . Mientras que para la mezcla Cd + SDS (4 mM) observamos un ángulo de contacto inicial de  $45^\circ$  que va decreciendo en el tiempo hasta llegar a  $0^\circ$  a los 50 segundos. El ángulo de contacto inicial para la solución mezcla Cd + SDS (10 mM) es de  $40^\circ$  decreciendo a cero con mayor rapidez dentro de los 10 primeros segundos.

En estas curvas, observamos un comportamiento intermedio entre el ángulo de contacto de la solución con sal que se mantiene constante en el tiempo, y el de los surfactantes puros que decaen muy rápido a cero, como era de esperarse. En ambos casos, se observa una disminución del ángulo de contacto en 2 etapas, en donde la primer parte disminuye de forma gradual, y la segunda es una caída abrupta hacia un mojado completo.

Es importante notar que el hecho de que la mezcla SDS 10 mM con Cd llegue a un valor de  $0^\circ$  con mayor rapidez, implica que para esta concentración hay una mayor disminución en la tensión superficial entre la gota y la superficie y que además la afinidad que tiene el SDS con el HOPG permite que el SDS cubra una mayor área del sustrato en un menor tiempo como se observa en el estudio de espectroscopía de absorción atómica.

Por otro lado, a una concentración de 4 mM, las moléculas de SDS en su forma individual pueden intactuar mejor con el metal acoplándose con él, para ser posteriormente adsorbidas al sustrato. Como el proceso de adsorción en el caso individual es más lento por el acomodo

molecular, la caída en el ángulo de contacto es más lenta como se observa en la Figura 4.39.

**Análisis.** En el estudio de espectroscopía de absorción atómica, observamos que para las dos diferentes concentraciones de SDS que se utilizaron en la mezcla hay una diferencia del 8.6% en la cantidad de cadmio adsorbida a la superficie de HOPG, favoreciendo la concentración de 4 mM de SDS. A su vez, estos resultados pueden corroborarse en el análisis elemental del microscopio de barrido.

En la microscopía observamos que los agregados que se forman no están distribuidos de manera homogénea sobre la superficie, sino que se agregan sobre todo en los defectos de la misma y que el tamaño de los agregados y la morfología de la superficie cambia dependiendo de la concentración de SDS que se utiliza.

El estudio del ángulo de contacto atribuye un decaimiento más rápido para la mezcla con concentración de SDS 10 mM, lo cual indica que la gota puede esparcirse con mayor facilidad en la superficie debido a que la gota presenta una menor tensión superficial en contraste con la concentración de 4mM, como era de esperarse

Para un mejor entendimiento del fenómeno a nivel microscópico se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular cuyos resultados se encuentran en el capítulo 5.

## 4.5 Contaminantes en solución en presencia de surfactantes y su adsorción a superficies de cuarzo

A continuación se muestran los resultados experimentales para la superficie de cuarzo, la cual muestra propiedades distintas a la de HOPG como se ha visto en las secciones anteriores.

### 4.5.1 Espectroscopía de absorción atómica

Se consideraron dos superficies de cuarzo independientes, las cuales fueron introducidas a una solución con una mezcla de CdSO<sub>4</sub> con SDS a dos concentraciones distintas. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 4.12: Resultados de espectroscopía de absorción atómica para sustrato cuarzo

Superficie	Muestra	Cadmio (ppm)
Cuarzo 4	Solución 200 ppm de CdSO <sub>4</sub> + 10 mM SDS	54.93
Cuarzo 5	Solución 200 ppm de CdSO <sub>4</sub> + 4 mM SDS	49.05

Tabla 4.13: Cantidad de cadmio depositada en cada superficie de cuarzo

Superficie	Cantidad de Cd depositada en la superficie de cuarzo (ppm)	Porcentaje
Cuarzo 4	52.91	49.07%
Cuarzo 5	58.79	54.52%

La cantidad de cadmio que quedó depositada en cada superficie se muestra en la tabla 4.13. Notamos que los porcentajes de adherencia del cadmio a la superficie de cuarzo son alrededor de la mitad de la cantidad inicial, teniendo el mínimo en 49.07% para la concentración de 10 mM de SDS y el máximo en 54.52% para la concentración de 4 mM de SDS. Estos resultados muestran que la concentración por debajo de la CMC favorece ligeramente la adherencia del Cd a la superficie de cuarzo.

### 4.5.2 Técnicas de microscopía

#### 4.5.2.1 Imágenes por SEM

En la figura 4.40 observamos la superficie de cuarzo con la mezcla de sulfato de cadmio y SDS a una concentración 4 mM. Se tomaron imágenes con los detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, para poder hacer una comparación y encontrar el cadmio de manera más directa. Podemos ver en las imágenes que los puntos más brillantes corresponden a agregados de cadmio. En el análisis elemental podemos ver que el porcentaje en peso del Cd es de 2.44%, que es más alto que el de Na y S, esto indica que la mayor parte de los agregados están compuestos de Cd. Así mismo, se observan también depósitos de tipo fibroso sobre el sustrato, similares a los obtenidos en la imágenes de referencia de SDS sobre cuarzo.

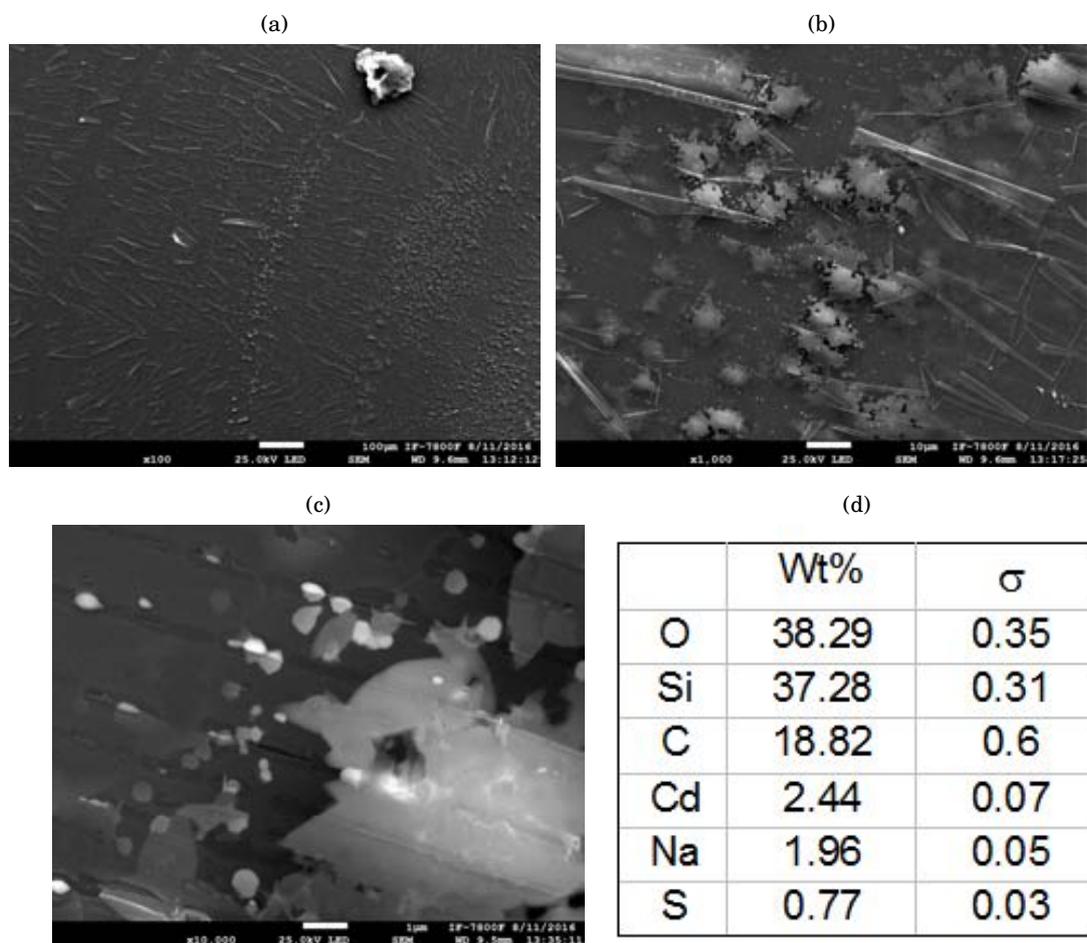


FIGURA 4.40. Cuarzo con mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 4mM (a) x100, (b) x1000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

En la figura 4.41, observamos la superficie de cuarzo con la mezcla de sulfato de cadmio y SDS a una concentración de 10 mM. Aquí observamos formación de canales a lo largo de la superficie, que al ir aumentando la magnificación observamos la aparición de diminutas partículas que en la imagen 4.41 (c) se observan con mayor claridad. A diferencia de la superficie anterior, en el análisis elemental de ésta superficie muestra un porcentaje de Cd de 0.29%, el cual resulta bajo al de Na y al S indicando una adsorción de Cd menos eficiente.

Cabe notar, que la presencia de carbón en los análisis elementales se debe a un ligero recubrimiento de las superficies para facilitar su análisis en el microscopio de barrido.

4.5. CONTAMINANTES EN SOLUCIÓN EN PRESENCIA DE SURFACTANTES Y SU ADSORCIÓN A SUPERFICIES DE CUARZO

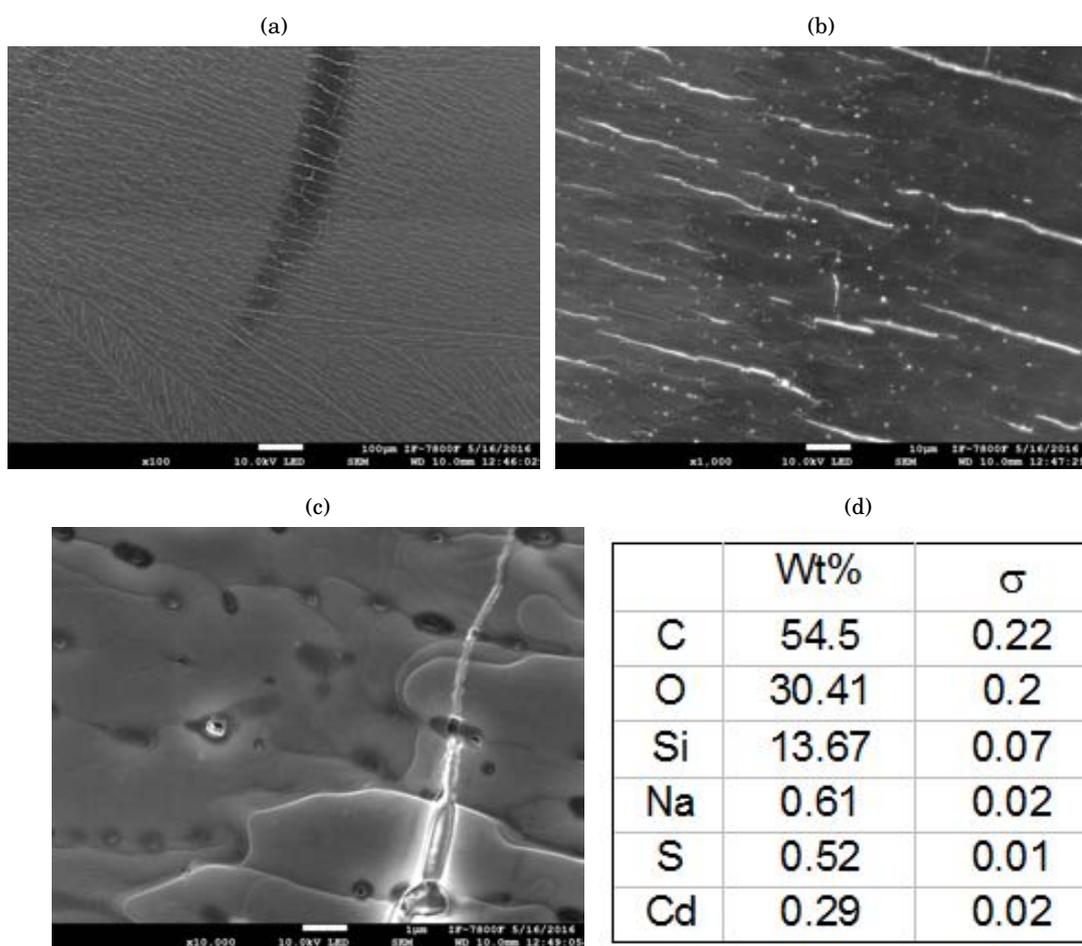


FIGURA 4.41. Cuarzo con mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 10mM (a) x100, (b) x1,000, (c) x10,000, (d) EDS correspondiente.

### 4.5.2.2 Imágenes por AFM

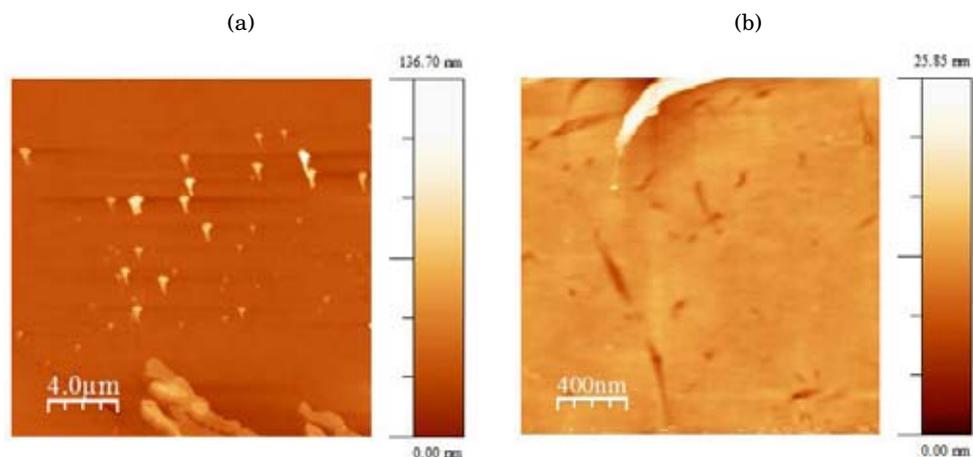


FIGURA 4.42. Cuarzo con mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 4 mM (a) 4 μm, (b) 400 nm.

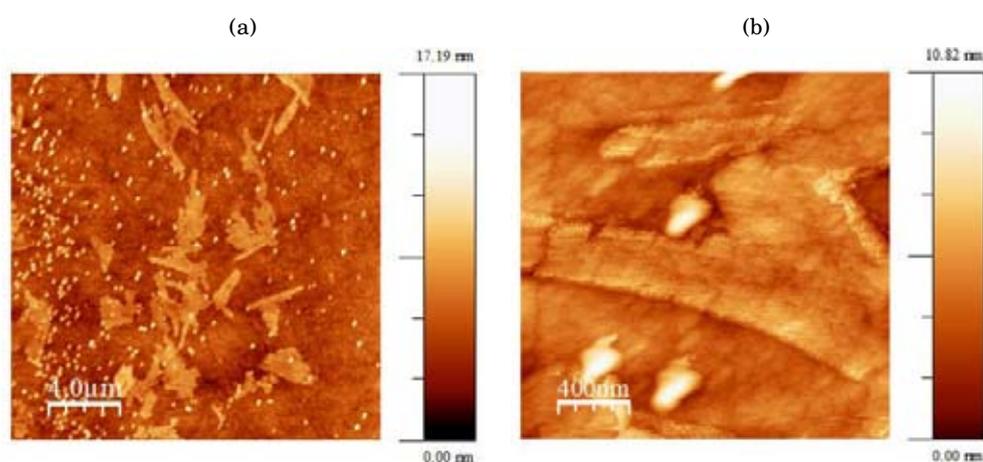


FIGURA 4.43. Cuarzo con mezcla  $\text{CdSO}_4$  con SDS 10 mM (a) 4 μm, (b) 2 μm.

La figura 4.42 muestra las imágenes de topografía de la superficie de cuarzo con la mezcla de sulfato de cadmio y SDS con una concentración 4 mM. A diferencia de las imágenes mostradas para la concentración 4 mM, aquí observamos menor cantidad de agregados aunque de mayor tamaño una superficie mucho más homogénea en donde se aprecia la presencia de una capa gruesa de material.

Por otro lado, la figura 4.43 muestra las imágenes de topografía tomadas por el microscopio de fuerza atómica de la superficie de cuarzo con la mezcla de sulfato de cadmio y SDS con una concentración 10 mM. Al igual que en las imágenes de SEM, observamos que la superficie muestra regiones de agregación con alturas máximas de 20 nm, y diámetros de 400 nm aprox.

### 4.5.3 Ángulos de contacto

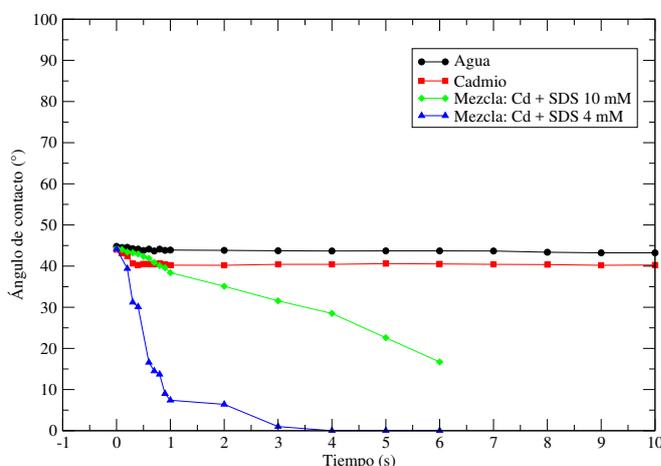


FIGURA 4.44. Gráfica de ángulo de contacto para las mezclas en superficie de cuarzo.

En la gráfica 4.44, observamos los ángulos de contacto de las soluciones SDS, 4 y 10 mM, mezcladas con  $\text{CdSO}_4$  a una concentración de 0.96 mM. Se muestra la referencia de agua en la superficie de cuarzo con un ángulo de contacto de  $44^\circ$  con una ligera disminución, llegando a  $43^\circ$  en 10 segundos. Para la referencia de la solución de sulfato de cadmio observamos un ángulo de contacto muy estable que inicia en  $44^\circ$  y decae a  $40^\circ$  a los diez segundos. Mientras que para la mezcla Cd + SDS (4 mM) observamos un ángulo de contacto inicial de  $44^\circ$  que decae rápidamente a cero  $0^\circ$  a los 4 s. Para el caso de la mezcla Cd + SDS (10 mM) observamos un ángulo de contacto inicial de  $43^\circ$  que va disminuyendo hasta llegar a  $15^\circ$  en 6 segundos.

La mezcla que favorece el mojado es la mezcla de sulfato de cadmio con SDS a una concentración por debajo de la CMC, llegando en 4 segundos a  $0^\circ$ .

**Análisis.** En el estudio de espectroscopía de absorción atómica, observamos que de las dos diferentes concentraciones de SDS que se utilizaron, la mezcla que favorece la adherencia de cadmio a la superficie de cuarzo es con una concentración por debajo de la CMC, estos resultados pueden corroborarse también en el análisis elemental del microscopio de barrido.

Por otro lado, en la microscopía observamos la diferencia en morfologías para cada superficie, donde la concentración por debajo de la CMC muestra agregados poco homogéneos y de tamaño irregular, y la concentración por arriba de la CM muestra formación de canales y un recubrimiento mayor de la superficie.

El ángulo de contacto para la superficie de cuarzo en contacto con la solución mezcla que decae más lentamente es para la concentración de SDS a 10 mM, lo cual quiere decir que en este caso la gota no se esparce tan fácilmente como lo hace a la concentración 4 mM.

#### 4.6 Análisis comparativo de absorción de mezclas entre diferentes sustratos.

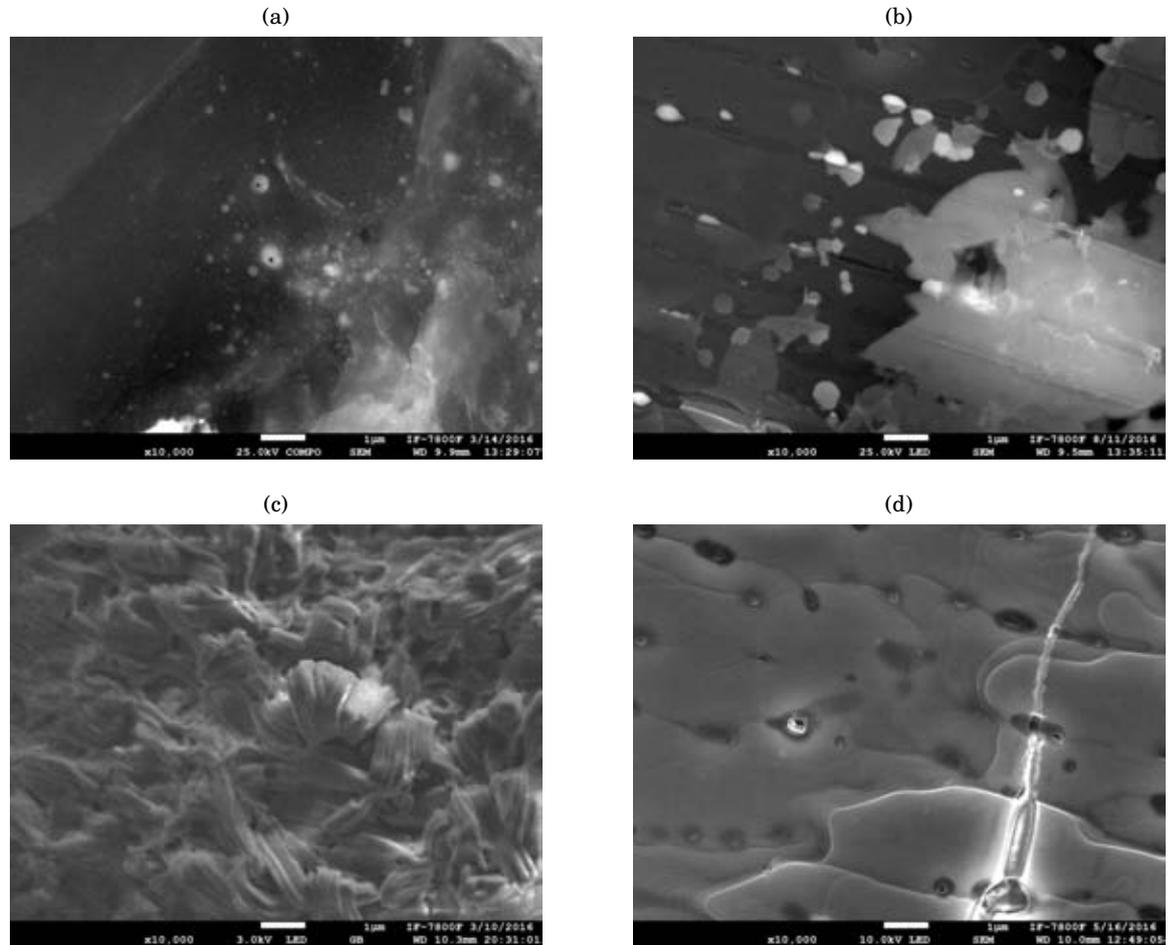


FIGURA 4.45. Imágenes de SEM de las superficies con la mezcla  $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$  (x10,000) (a) HOPG Mezcla con SDS (4 mM) (b) Cuarzo Mezcla con SDS (4 mM) (c) HOPG Mezcla con SDS (10 mM) (d) Cuarzo Mezcla con SDS (10 mM).

Tabla 4.14: Porcentaje de cadmio depositado en cada superficie obtenidos mediante espectroscopía de absorción atómica.

Superficie	Solución	Porcentaje de Cd adsorbido a la superficie
HOPG	Mezcla $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$ 4 mM	45.11%
HOPG	Mezcla $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$ 10 mM	36.54%
Cuarzo	Mezcla $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$ 4 mM	54.52%
Cuarzo	Mezcla $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$ 10 mM	49.07%

Al hacer una comparación directa de las imágenes de SEM, como se muestra en la figura

#### 4.6. ANÁLISIS COMPARATIVO DE ABSORCIÓN DE MEZCLAS ENTRE DIFERENTES SUSTRATOS.

4.45, observamos las diferencias entre cada superficie. Del lado izquierdo tenemos las superficies de HOPG y del lado derecho tenemos las superficies de Cuarzo con las diferentes mezclas. Las imágenes superiores corresponden a la mezcla  $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$  (4 mM), mientras que las imágenes inferiores corresponden a la mezcla  $\text{CdSO}_4 + \text{SDS}$  (10 mM). Todas las imágenes tienen la misma magnificación de 10,000x.

En el caso de HOPG, se observa que los depósitos son mayores cuando se usa la mezcla de contaminante y surfactante a 10 mM. Lo mismo ocurre para el caso del cuarzo, en donde se observa un recubrimiento mayor de la superficie a mayor concentración de SDS. A bajas concentraciones de SDS, se observa que en ambos sustratos, los depósitos son irregulares, mientras que altas concentraciones se forman estructuras como fibras y agregados irregulares sobre películas más gruesas de material.

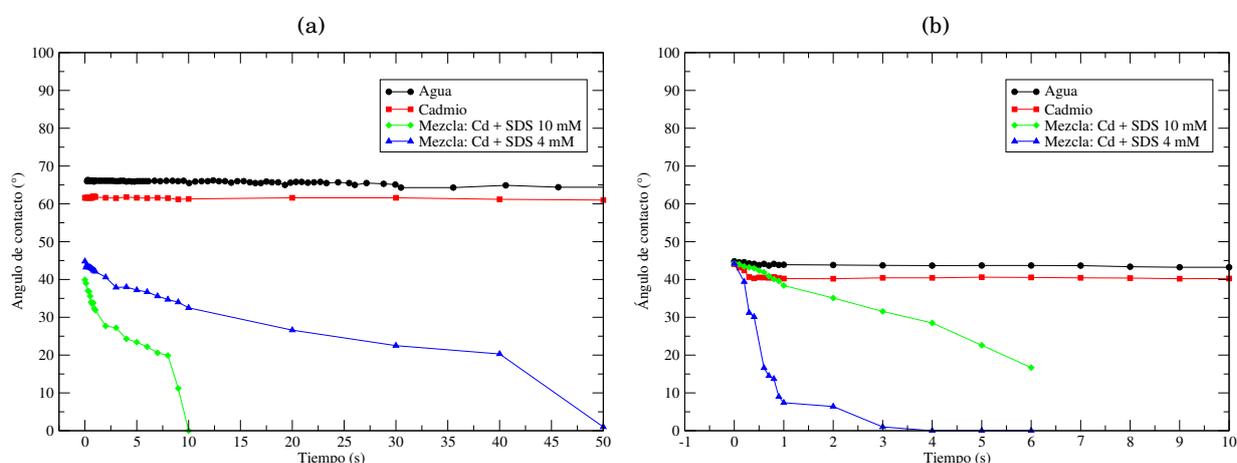


FIGURA 4.46. Gráficas de ángulo de contacto para las dos superficies con las mezclas  $\text{SDS} + \text{CdSO}_4$  (a) HOPG (b) Cuarzo.

El estudio de espectroscopía de absorción atómica demuestra que el porcentaje de cadmio adherido a la superficie es mayor para el caso de la superficie de cuarzo, lo cual conlleva a pensar que el surfactante promueve la adherencia de cadmio a la superficie de cuarzo, ya que sin él el porcentaje promedio de adherencia es del 12%, esto es un resultado significativo puesto que hay un 42% de incremento en adherencia de cadmio a la superficie de cuarzo. A diferencia del caso de HOPG que no muestra un aumento en la adherencia de cadmio a la superficie.

En la gráfica 4.46, observamos los ángulos de contacto para el agua y para las soluciones mezcla, donde del lado izquierdo tenemos a la superficie HOPG y del lado derecho a la superficie de cuarzo. La superficie de cuarzo es la que tiene los ángulos de contacto más bajos y que además decaen con mayor rapidez, esto es por la propiedad hidrofílica de la superficie.

Observamos que para el caso del HOPG, la mezcla con SDS 10 mM decae con mayor rapidez que la mezcla con SDS 4 mM. Este comportamiento es opuesto al de la mezcla con SDS 4 mM. Por lo anterior, el efecto micelar en la superficie juega un papel importante en la reducción del

ángulo de contacto de los sistemas, puesto que es debido al acomodamiento entre moléculas dicha reducción y es diferente para cada caso.

Finalmente, la concentración de la mezcla con SDS 4 mM es la que mejor promueve la adsorción de cadmio en cualquiera de las dos superficies, debido a que las moléculas independientes de SDS pueden capturar más fácilmente los iones metálicos dispersos en la solución a través de interacciones electrostáticas, para luego jalarlos hacia las superficies cuando las moléculas de SDS son atraídas hacia los sustratos. Esto podrá corroborarse en el estudio de simulación de dinámica molecular en el siguiente capítulo.

Resumimos en los siguientes puntos:

1. La superficie de cuarzo atrapa mayor porcentaje de cadmio de la solución cuando se tiene una mezcla con el surfactante de tipo aniónico SDS.
2. La concentración que promueve la remoción del metal de la solución usando una superficie como medio atractor y empleando el surfactante SDS, es la concentración por debajo de la CMC, i.e., esta concentración atrapa más cadmio en ambas superficies.

## RESULTADOS SIMULACIONALES

**E**n este capítulo mostramos los resultados obtenidos por las simulaciones de dinámica molecular. Iniciamos con la contaminación de cadmio en superficie de grafito. Posteriormente, mostramos los resultados del efecto del SDS al interactuar con la superficie contaminada. Finalmente, mostramos los resultados obtenidos al trabajar una mezcla de cadmio con SDS en solución.

### 5.1 Contaminantes en superficies de grafito y su remoción

Como primer paso se estudia el efecto de contaminar una superficie de grafito con cadmio. Después se estudia el efecto del SDS en la superficie de grafito contaminada con Cadmio.

#### 5.1.1 Contaminación con Cadmio de la superficie de grafito

Las primeras simulaciones se realizaron para conocer la adsorción del ion cadmio en la superficie de grafito. Se trabajaron diferentes configuraciones iniciales para conocer el efecto del cadmio sobre la superficie. En todas estas configuraciones se tiene la misma superficie de grafito, con 2411 moléculas de agua y 30 moléculas de sulfato de cadmio. Todos los sistemas se corrieron durante 15 ns.

Como se puede ver en las figuras 5.1, las imágenes del lado izquierdo corresponden a tres diferentes configuraciones iniciales de cadmio sobre la superficie de grafito y del lado derecho observamos sus correspondientes configuraciones finales. En la figura 5.1(a) observamos una configuración completamente aleatoria, donde el cadmio está repartido por todo el volumen de la caja sin dirección preferencial. En la figura 5.1(c) observamos una configuración inicial cercana a la superficie y distribuida en el eje x-y. Finalmente en la figura 5.1(e) observamos una

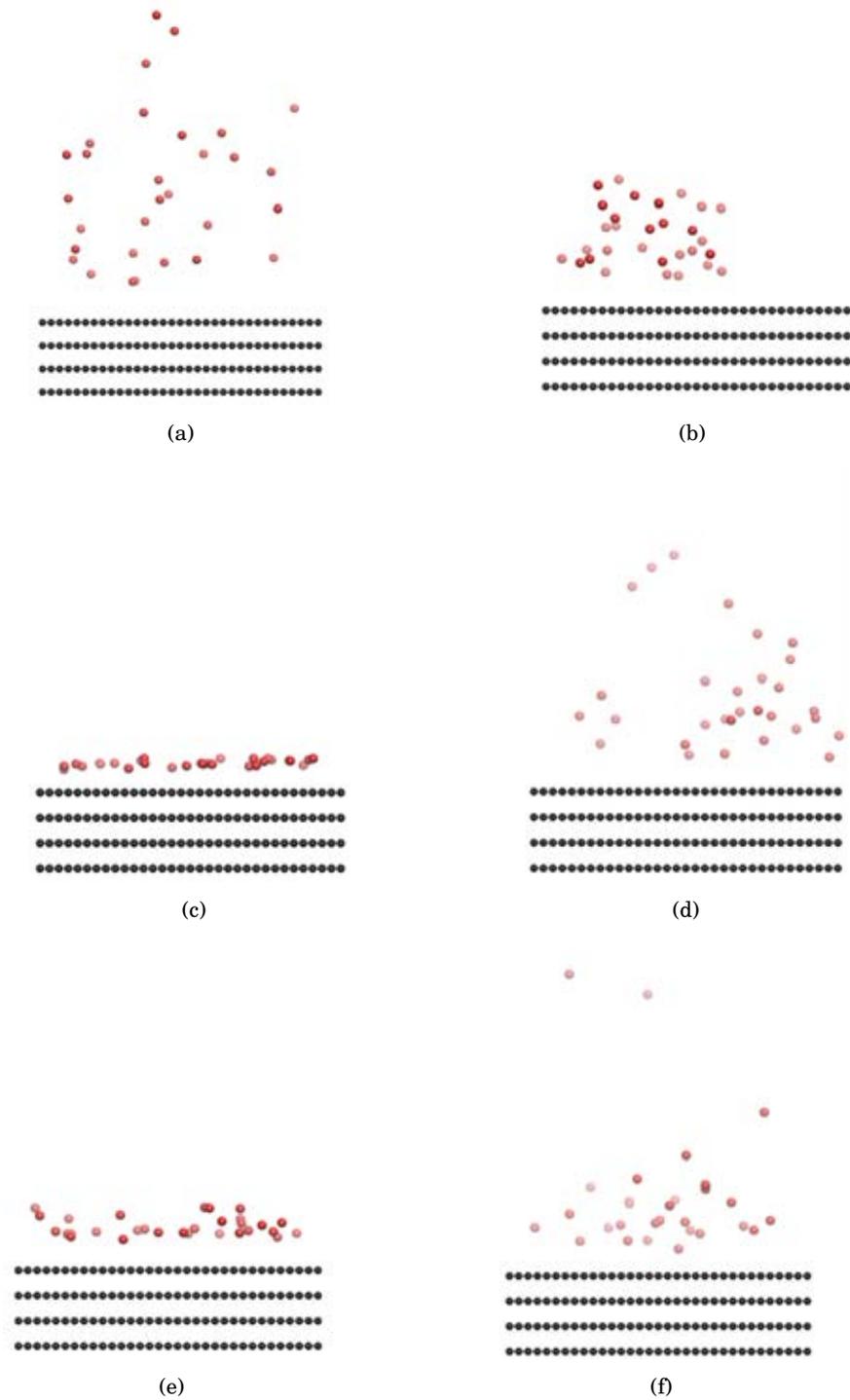


FIGURA 5.1. Imágenes de las configuraciones de los sistemas iniciales y finales con una superficie de grafito y 30 iones de cadmio. (a) Configuración inicial, (b) Configuración final del sistema (a), (c) Configuración inicial, (d) Configuración final del sistema inicial (c), (e) Configuración inicial y (f) Configuración final del sistema (e). Los puntos rojos son los iones de cadmio y los puntos negros ordenados son las capas de carbón del grafito.

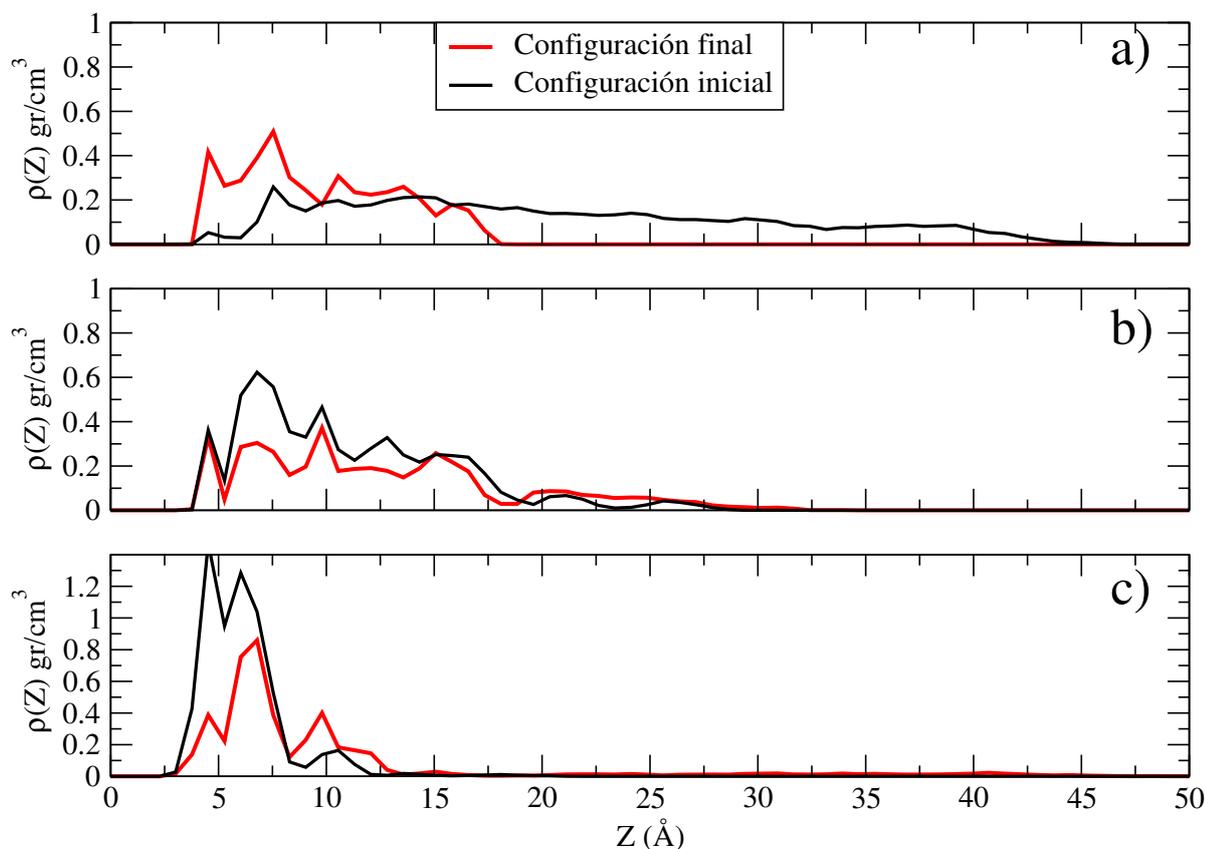


FIGURA 5.2. Gráficas de los perfiles de densidad inicial y final del cadmio en el eje  $z$  partiendo de las 3 configuraciones presentadas en las figuras a) 5.1a, b) 5.1c, c) 5.1e

configuración menos cerca a la superficie que la anterior y distribuida aleatoriamente en el eje  $x$ - $y$ . Al correr la simulación observamos que sus configuraciones finales quedan distribuidas de una manera muy diferente que la inicial, donde vemos que hay formación de agregados cercanos a la superficie en todos los casos, esto puede corroborarse con las siguientes gráficas.

En las gráficas del perfil de densidad en el eje  $Z$  de la Figura 5.2, observamos como cambia la densidad de átomos de cadmio a lo largo del eje  $Z$  de la caja de simulación para cada diferente configuración inicial del sistema. En la Figura 5.2 (a) observamos una configuración inicial que está distribuida aleatoriamente a lo largo del eje  $Z$  que al correr el sistema se observa una configuración final cuyo perfil de densidad llega hasta 16 Å aprox., es decir, el sistema se acercó a la superficie. De manera similar, observamos que para las curvas en la Figura 5.2b) y c), la densidad de cadmio final continúa permaneciendo cercana a la superficie.

Para poder cuantificar el número de cadmios que están a una cierta distancia en el eje  $Z$  se pueden ver los histogramas de la Figura 5.3. Observamos que para la configuración final correspondiente a la configuración (a), los 30 iones de Cadmio se encuentran a una distancia de 22

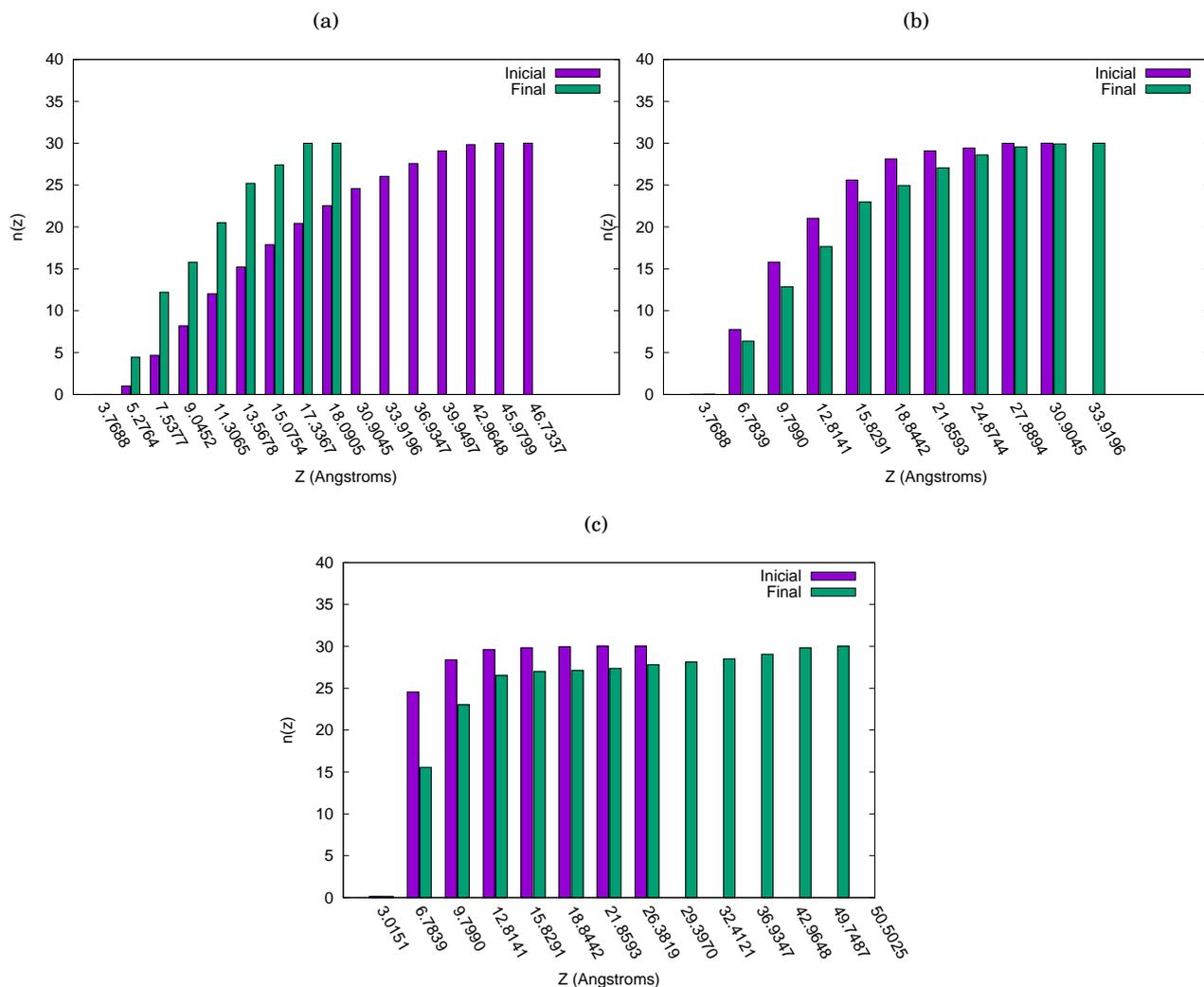


FIGURA 5.3. Histogramas del número de cadmios encontrados en el eje Z en función de la distancia a la superficie de grafito para las tres distintas configuraciones iniciales de cadmio. Se presenta el número de átomos de cadmio a las distintas posiciones en el eje Z, tanto al inicio de la simulación (color morado), como al final de la simulación (color verde)(a) Configuración inicial (a), (b) Configuración inicial (c) y (c) Configuración inicial (e).

Å de la superficie, a diferencia de los 46 Å a los que se encontraba inicialmente. La configuración correspondiente a la configuración (c) tiene a 33 Å de la superficie a los 30 iones de cadmio, cuyo desplazamiento respecto a la configuración inicial fue de únicamente 3 Å. Por otra parte, para la configuración final correspondiente a la configuración (e) observamos que los 30 iones de cadmio están a una distancia de 50 Å de la superficie, este valor fue el mayor de los tres sistemas, sin embargo, son cinco los iones de cadmio que están fuera de la región inicial. Es importante notar que el cadmio no se agrega de una manera homogénea a la superficie, sino en una cierta región,

lo cual conlleva a su crecimiento en el eje Z, como también lo observamos experimentalmente.

Por otro lado, ya que observamos que efectivamente el agregado de cadmio está cerca de la superficie a través de las gráficas del perfil de densidad en el eje z y los histogramas del número de iones de cadmio a lo largo del mismo eje, quisimos medir la movilidad de este ion a través de los coeficientes de difusión que se encuentran en la Tabla 5.1.

Se calcula el coeficiente de difusión del Cadmio para cada concentración usando la relación de Einstein,  $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(t)^2 \rangle}{6t}$ , donde  $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio de la partícula. Los valores para el coeficiente de difusión oscilan entre  $0.15 \times 10^{-8}$  a  $2.07 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  en los distintos sistemas, que comparados contra el coeficiente de difusión encontrado para cadmio en solución en nuestras simulaciones, tiene un valor de  $4.52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Al adherirse el cadmio a la superficie de grafito presentan un valor en el coeficiente de difusión mucho más bajo, de aproximadamente dos órdenes de magnitud. Estos valores indican que el cadmio es muy estable adherido a la superficie, por lo que podemos confirmar que la superficie ahora está contaminada.

Tabla 5.1: Tabla con los coeficientes de difusión del  $\text{Cd}^{2+}$

<b>Sistema</b>	<b>Coefficiente de difusión del <math>\text{Cd}^{2+}</math> [<math>10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}</math>]</b>
Configuración inicial de la Fig. 5.1(a)	2.07
Configuración inicial de la Fig. 5.1(c)	0.15
Configuración inicial de la Fig. 5.1(e)	1.83

5.1.2 Remoción del agregado de cadmio con SDS de la superficie de grafito

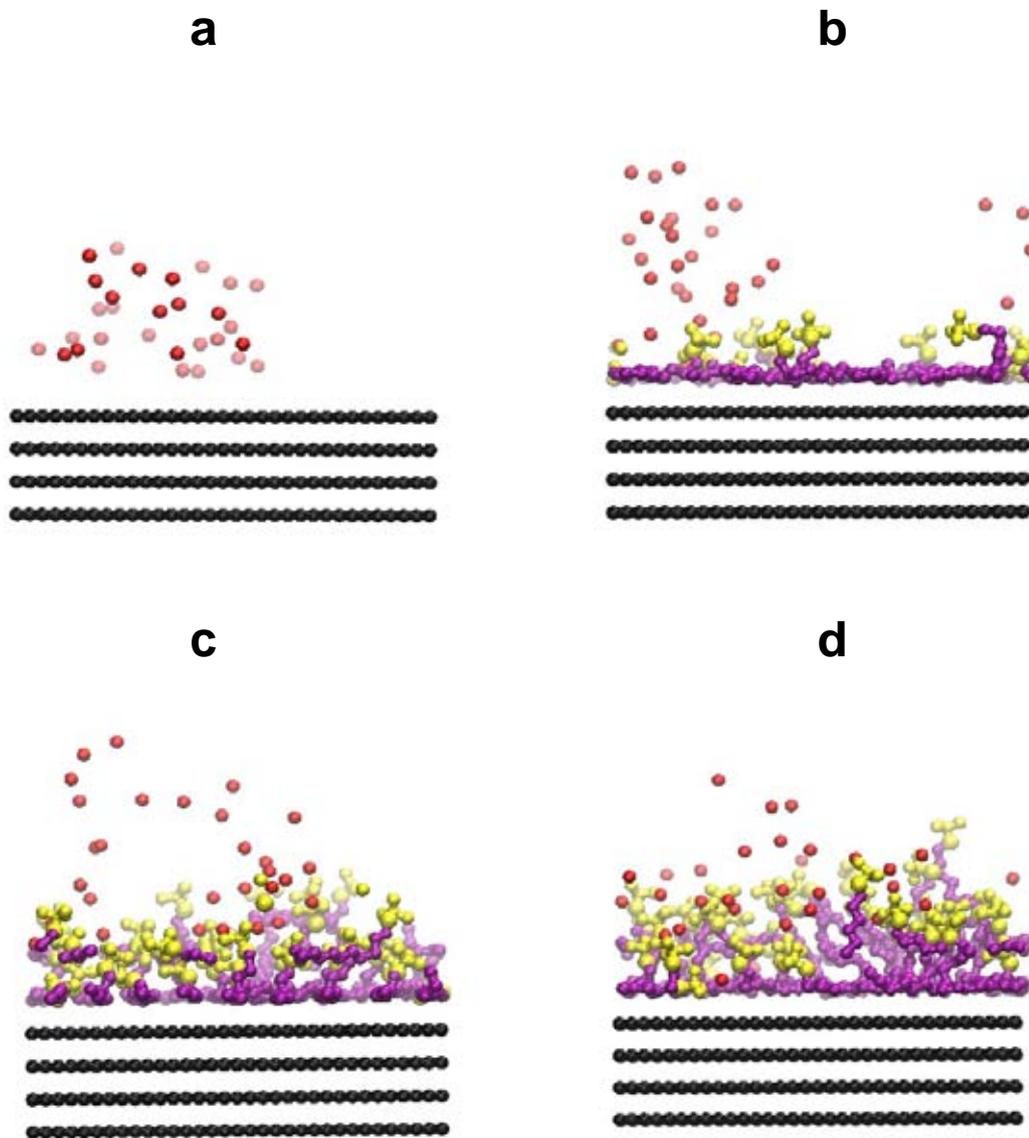


FIGURA 5.4. Imágenes de las últimas configuraciones de los sistemas con una superficie de grafito contaminada previamente con cadmio y tratada con SDS, todas ellas con 30 iones de cadmio y diferente número de moléculas de SDS. (a) configuración inicial, (b) 15 moléculas de SDS, (c) 30 moléculas de SDS, (d) 36 moléculas de SDS. Los átomos rojos son el cadmio, los morados son las colas del SDS y los amarillos las cabezas del SDS, los átomos negros son el carbón que forma capas de grafito.

Estudiamos diferentes concentraciones de surfactante para remover un agregado de cadmio

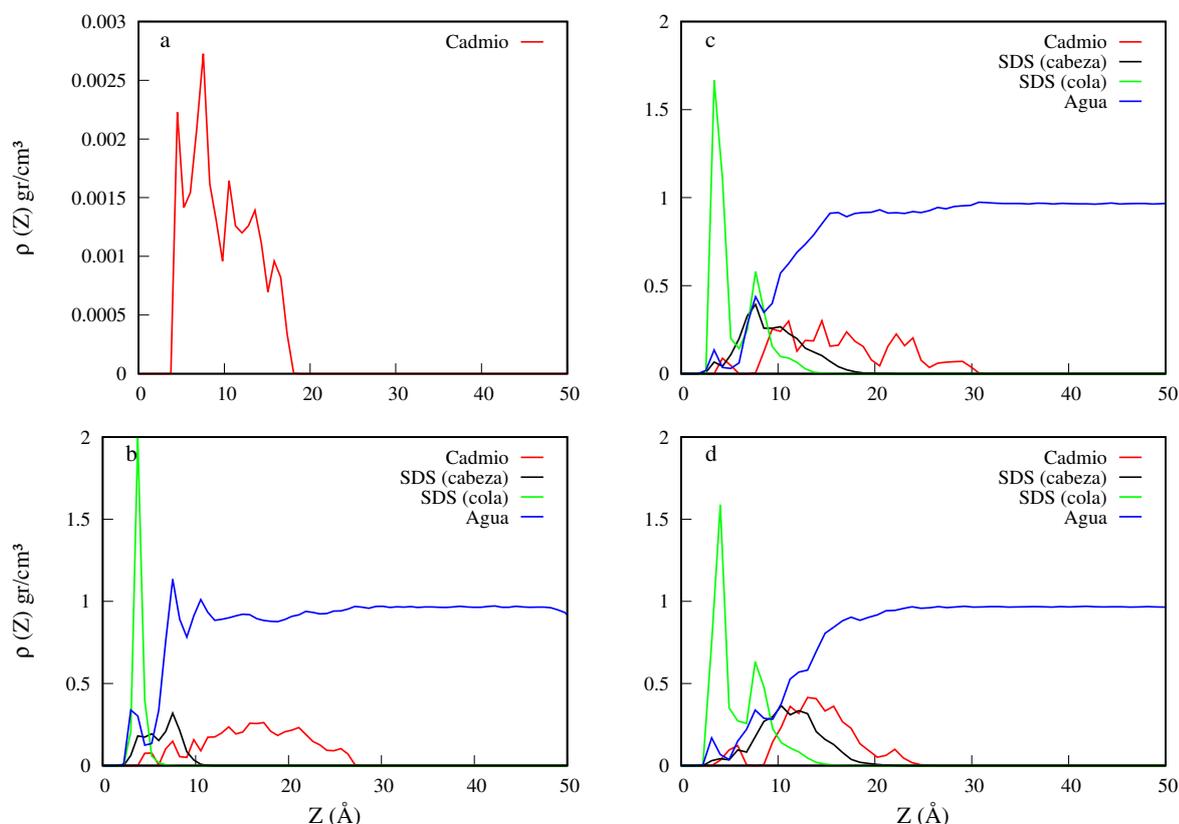


FIGURA 5.5. Gráficas del perfil de densidad en eje Z de la superficie de grafito contaminada con cadmio y tratada a diferentes concentraciones de SDS (a) Configuración inicial de grafito contaminado con cadmio, (b) 15 moléculas de SDS, (c) 30 moléculas de SDS, (d) 36 moléculas de SDS

sobre la superficie de grafito, los sistemas tienen 30 iones de cadmio y una concentración distinta de SDS, a saber, 15, 30 y 36 moléculas que corresponden a las siguientes concentraciones numéricas 0.005, 0.01 y 0.012. En las Figuras 5.4 se muestran imágenes de las configuraciones finales para las tres diferentes concentraciones de surfactante que se utilizaron para estudiar la remoción del agregado de cadmio a la superficie de grafito. Notamos que para la concentración más baja de SDS 5.4(b), se observa una capa bien definida de SDS. Mientras la concentración de SDS incrementa, se forman una segunda o más capas de SDS, fig. 5.4(c) y (d), como es de esperarse, puesto que por la formación de la primera capa ya no hay más espacio disponible y las moléculas empiezan a pegarse en una segunda capa.

Para poder determinar la localización de las diferentes moléculas en cada sistema, se graficaron perfiles de densidad a lo largo de la normal a la superficie (eje Z), ver figura 5.5. De los perfiles de densidad, observamos que las curvas rojas que corresponden al átomo de cadmio se vuelven más altas y anchas (para todas las concentraciones de SDS) que aquellas sin surfactante

(Fig. 5.5(c) y (d)), i.e., al parecer la presencia de moléculas de SDS hacen que los átomos de cadmio se reorganicen en la superficie, sin embargo, algunos siguen permaneciendo adheridos a la superficie de grafito. Además, para concentraciones altas de surfactante, los perfiles de cadmio exhiben una región de cero átomos después del primer pico de cadmio, esto indica que en su lugar ahora se encuentran las cabezas del surfactante. La brecha de cero iones de cadmio es un poco más grande para la concentración más alta de SDS. Estos resultados sugieren que el SDS empuja los iones de cadmio lejos de la superficie, pero sin regresarlos a la solución por completo, sino manteniéndolos adheridos a la cabeza del surfactante.

En las gráficas de los perfiles de densidad en el eje  $Z$ , para la concentración de surfactante más baja todas las moléculas de SDS se adsorben muy bien en la superficie de grafito, como indica el primer gran pico de los grupos de la cola del surfactante, ver Figura 5.5 (b). Además, como se esperaba, los surfactantes fueron adsorbidos en la superficie por sus colas hidrocarbonadas, lo cual concuerda con las imágenes de la figura 5.4. Mientras que la concentración de surfactante incrementa, también incrementa la formación de una segunda capa de colas de SDS. De hecho, parece que es la segunda capa la que promueve que más iones de cadmio se muevan lejos de la superficie. También es interesante notar que para bajas concentraciones de SDS se forma una interface de agua cerca de la superficie, como ilustran los picos de los perfiles de densidad, sugiriendo que el agua tiene un poco de estructura cerca de la superficie. Sin embargo, el perfil de densidad del agua se vuelve más suave cuando incrementa la concentración del SDS.

Por otro lado, de los perfiles de densidad es posible ver que los iones de cadmio están cerca de las cabezas polares del SDS. Sin embargo, es importante notar que aunque se empujan lejos de la superficie no se mueven lejos del surfactante y permanecen como un solo agregado. La presencia de capas de surfactante en la superficie que mueven los iones de cadmio puede explicar la reducción del ángulo de contacto observado en los experimentos.

Una estimación de los iones de cadmio desorbidos de la superficie es calculada considerando la cantidad de átomos de cadmio a una distancia menor de  $10 \text{ \AA}$  en la presencia de SDS, con respecto al número de átomos de cadmio a la misma distancia sin el surfactante. Los porcentajes de átomos desorbidos fueron 74%, 70% y 73% para las concentraciones de SDS 0.005, 0.01 y 0.012, respectivamente.

Las gráficas de la función de distribución radial  $g(r)$  son calculadas para investigar la interacción SDS-Cadmio en el proceso de remoción y se muestran en la figura 5.6. Los resultados muestran una interacción predominante entre el cadmio y las cabezas del surfactante, a diferencia de las colas del mismo. Observamos que en todos los casos se forman picos bien definidos entre el cadmio y el oxígeno, y el cadmio y el azufre, indicando que hay una fuerte interacción entre el cadmio y la cabeza polar del SDS. El primer pico en la interacción oxígeno con cadmio se encuentra entre 2 y  $2.5 \text{ \AA}$ . Por otro lado, el primer pico de la interacción azufre con cadmio que está entre 3 y  $4 \text{ \AA}$ . Debido a la polaridad del cadmio esperabamos que fuera a través de la cabeza la atracción, como efectivamente se observa en las gráficas de distribución radial. A su

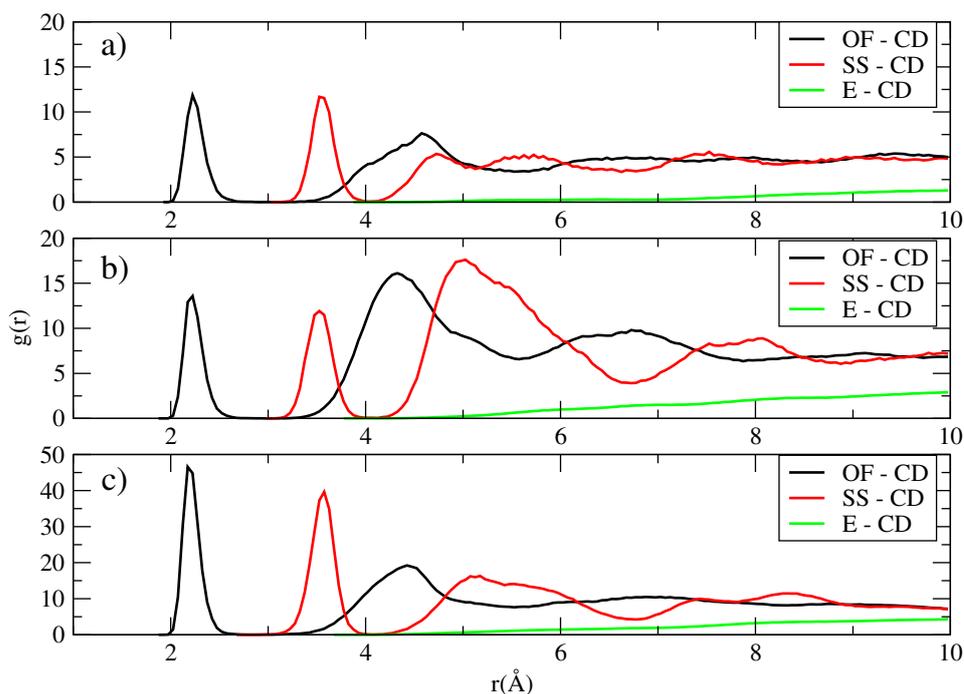


FIGURA 5.6. Gráficas de la función de distribución radial para los sistemas con superficie de cadmio contaminada y tratada con diferentes concentraciones de SDS (a) 15 moléculas de SDS, (b) 30 moléculas de SDS, (c) 36 moléculas de SDS. OF, SS y E son los átomos de oxígeno de la cabeza, azufre y carbón del SDS, respectivamente.

vez, notamos que la gráfica 5.6(c) tiene valores más altos en el primer pico que las otras dos, esto quiere decir que cuando hay mayor cantidad de moléculas de SDS hay una mayor probabilidad de que éstas encuentren átomos de cadmio en su alrededor.

Finalmente, en los histogramas de la figura 5.7 observamos la diferencia de cómo avanzan los átomos de cadmio en el eje  $z$  respecto al agregado inicial. A una distancia de 18 Å de la superficie hay 30 iones de cadmio inicialmente para todos los casos, sin embargo, al ir variando la concentración de SDS observamos como la distancia va aumentando teniendo un valor de 27, 31 y 26 Å para 15, 30 y 36 moléculas de SDS, respectivamente. Ésto quiere decir que a una distancia máxima de 31 Å todos los iones de cadmio se encuentran cerca de la superficie, por lo que podemos afirmar que el cadmio no se fue a la solución, sino que quedó adherido a las cabezas del surfactante, siendo la distancia que se recorrió en el eje  $z$  el lugar donde ahora se encuentra el surfactante. Esto está en concordancia con los resultados experimentales de espectroscopía de absorción atómica, los cuales muestran que el cadmio sigue adherido a la superficie junto con el SDS.

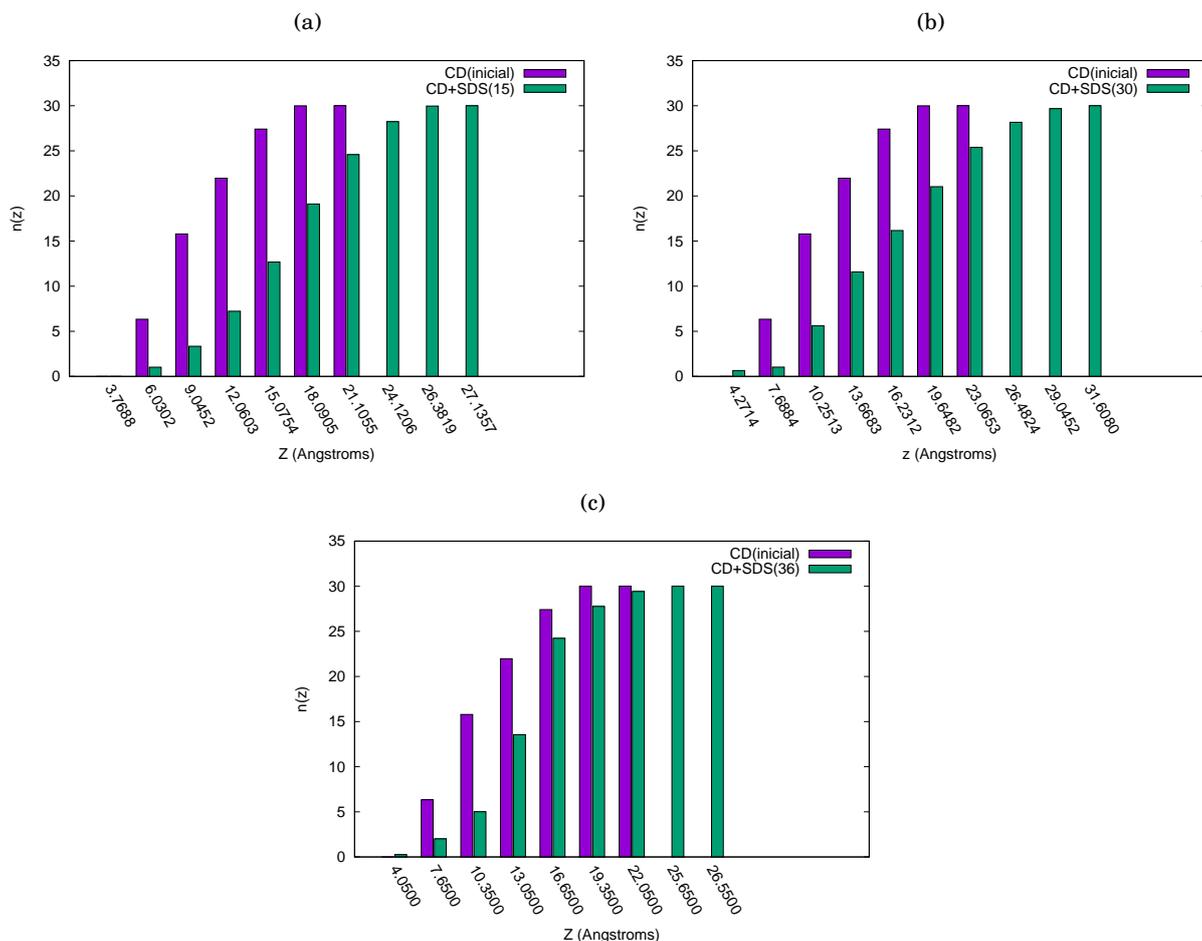


FIGURA 5.7. Histogramas del número de cadmios encontrados en el eje  $Z$  en función de la distancia a la superficie para las tres distintas concentraciones de SDS. Se presentan las posiciones del cadmio al inicio de la simulación contra el cadmio al final de la simulación (a) 15 moléculas de SDS (b) 30 moléculas de SDS (c) 36 moléculas de SDS

### 5.1.3 Remoción del agregado de cadmio mediante una micela SDS en la superficie de grafito

Se estudió el efecto que tendría el tratar de remover el mismo agregado de cadmio que se utilizó en la sección anterior, pero esta vez con una micela de SDS ya formada, que es el caso experimental cuando estamos por arriba de la CMC. Para esto se estudió un sistema con 30 moléculas de sulfato de cadmio, 30 moléculas de SDS y 3000 moléculas de agua. El sistema corrió durante 20 ns. Como se puede observar en la figura 5.8, el lado izquierdo representa la configuración con la que inicia el sistema, teniendo un agregado de cadmio adherido a la superficie y una micela de SDS formada ubicada por encima del cadmio a una distancia de 15 Å y del lado derecho se tiene la configuración del sistema después de haber corrido 20 ns. Podemos observar que la

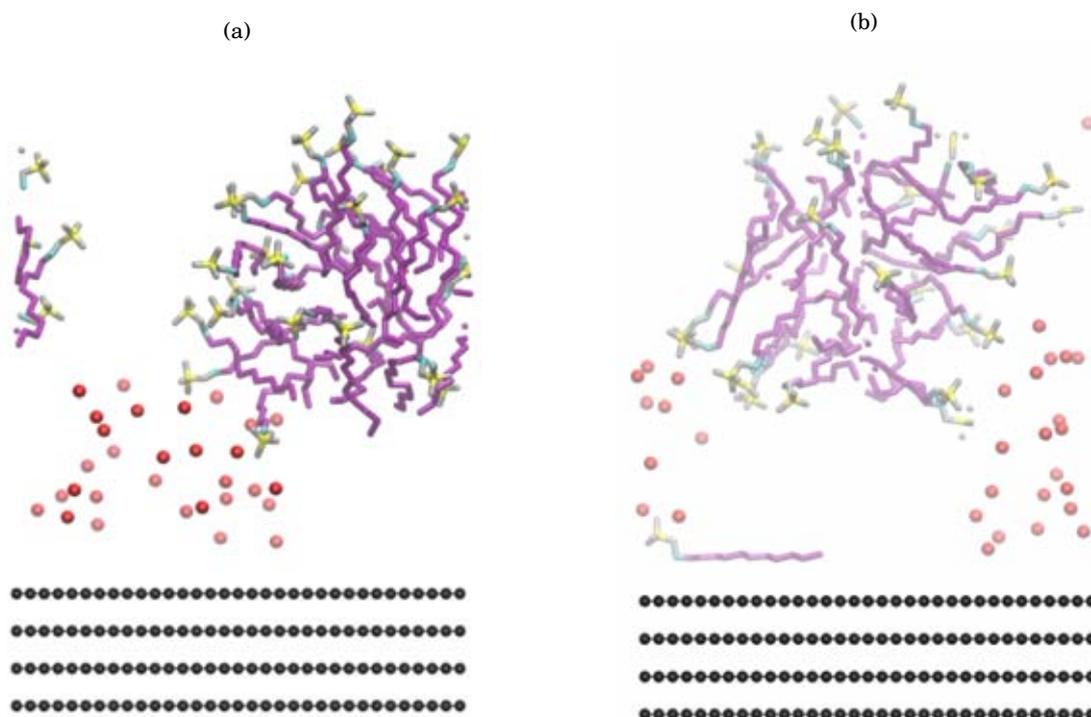


FIGURA 5.8. Configuraciones inicial y final del sistema superficie contaminada con cadmio y removida por una micela de SDS (a) Configuración inicial y (b) Configuración final

configuración final del sistema tiene una molécula de SDS pegada a la superficie y el agregado de cadmio empieza a levantarse, en comparación con el sistema inicial.

En la gráfica del perfil de densidades en el eje Z (Figura 5.9) observamos que el agregado de cadmio se desplaza 5 Å respecto a su posición original localizada en la figura 5.2(a). Podemos ver en la figura 5.9 que el agregado de cadmio se mantiene cercano a la superficie, en una región entre 3 y 25 Å, lo cual indica que sí hubo un desplazamiento respecto al agregado inicial que se encontraba en una región entre 3 y 17 Å. En la misma figura podemos observar como las cabezas y colas hidrocarbonadas del surfactante se encuentran por encima del cadmio (región 12 a 45 Å), y se traslapan en la región 12 a 25 Å, denotando una tendencia de adherencia entre el cadmio y la micela.

Por otro lado, en la gráfica de la distribución radial, figura 5.10, observamos picos muy definidos para la interacción oxígeno con cadmio, y azufre con cadmio, correspondientes a la cabeza del surfactante. Este mismo fenómeno se observó en la sección anterior, lo cual es un indicativo de que el cadmio tiene una mayor atracción a la cabeza del surfactante en comparación a la interacción con la cola hidrocarbonada del surfactante. El resultado es esperado, ya que la polaridad del cadmio es afín con la cabeza del surfactante.

Finalmente, en el histograma 5.11 observamos que el total de iones de cadmio en su config-

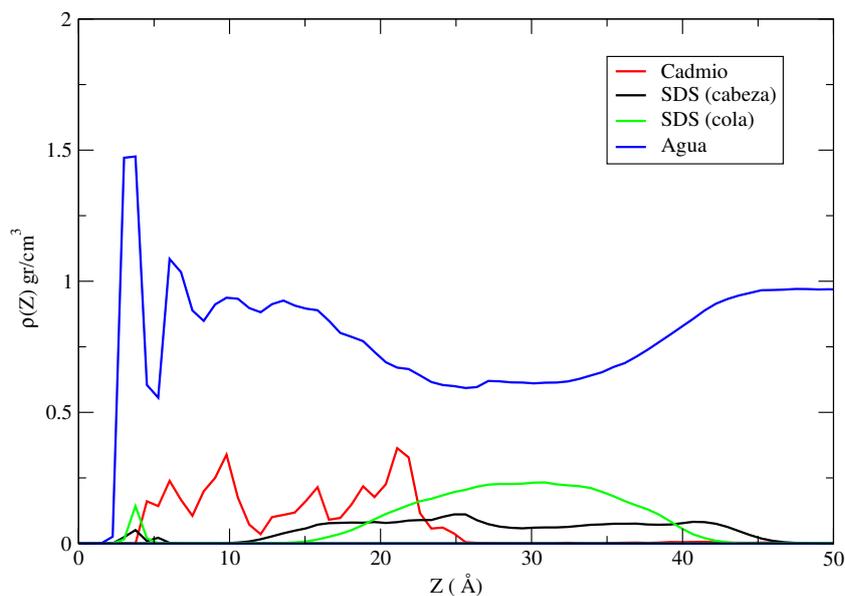


FIGURA 5.9. Gráfica del perfil de densidad en el eje  $z$  para el sistema superficie contaminada con cadmio y tratada con una micela de SDS

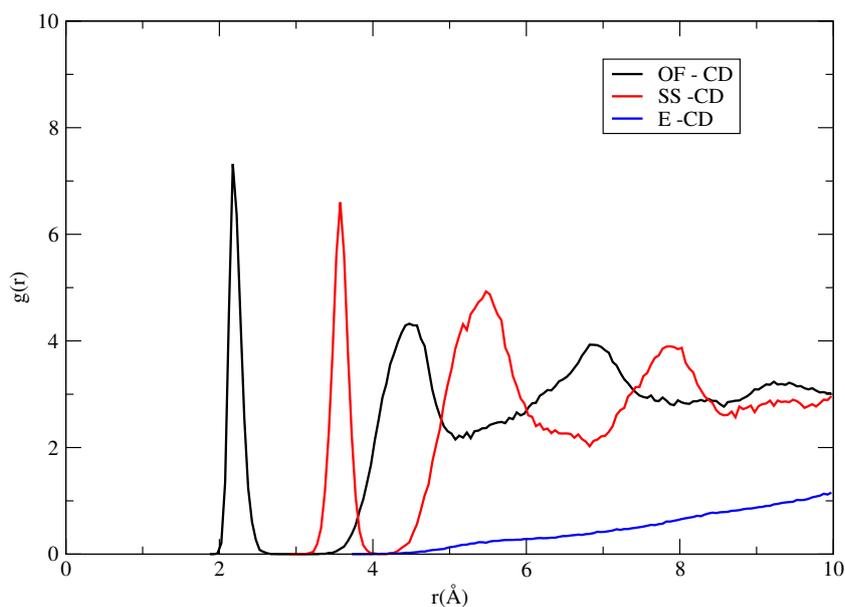


FIGURA 5.10. Gráfica de la función de distribución radial para una superficie contaminada con cadmio y tratada con una micela de SDS

uración inicial se encuentran a una distancia de 21  $\text{\AA}$  de la superficie, en comparación con la configuración final cuya totalidad de iones de cadmio se encuentran a una distancia de 48  $\text{\AA}$  de la superficie. Este resultado indica que hubo un desplazamiento de 27  $\text{\AA}$  de la superficie, lo cual quiere decir que la micela al acercarse a la superficie desplaza al agregado de cadmio.

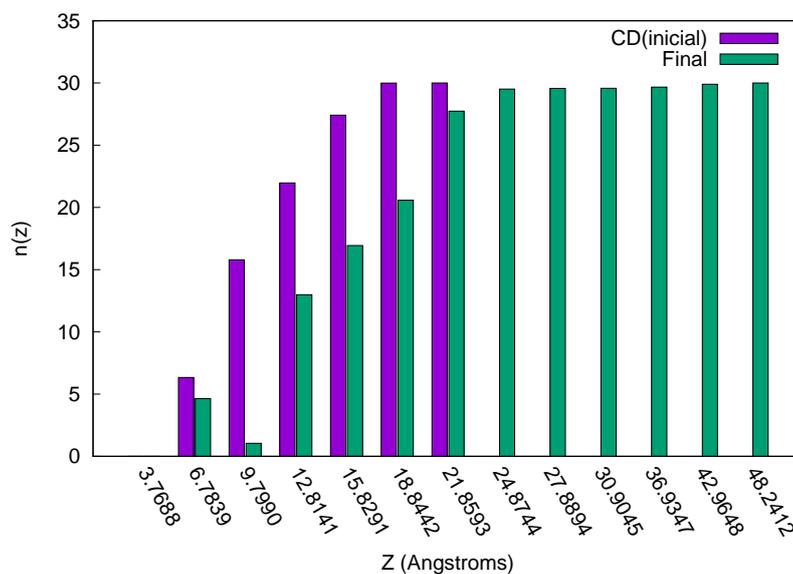


FIGURA 5.11. Histograma de las posiciones iniciales y finales de los átomos de cadmio para el sistema superficie contaminada con interacción de una micela de SDS

## 5.2 Contaminantes en solución y su interacción con el surfactante SDS

Se realizaron cinco simulaciones diferentes en solución con la misma cantidad de moléculas de SDS y cinco diferentes concentraciones de Cadmio. Las simulaciones tuvieron una duración de 35 ns. En este estudio las configuraciones iniciales se realizaron al azar, sin tener formada la micela de SDS previamente, con los cadmios repartidos por toda la caja de simulación. Por otro lado, la razón por la que se eligió dejar el mismo número de moléculas de SDS y hacer la variación en concentración de cadmio es porque se busca encontrar la configuración ideal en la que más moléculas de Cadmio se adhieren a la cabeza del surfactante. La concentración numérica se obtiene dividiendo el número de iones de Cadmio entre el número total de moléculas de agua, ver Tabla 5.2.

En la figura 5.12 observamos las imágenes para las últimas configuraciones de los sistemas en solución. La imagen (a) corresponde a 15 iones de cadmio, la imagen (b) corresponde a 22 iones de cadmio, la imagen (c) corresponde a 30 iones de cadmio, la imagen (d) corresponde a 40 iones de cadmio y la imagen (e) corresponde a 50 iones de cadmio. Para todos los casos observamos la formación de micelas.

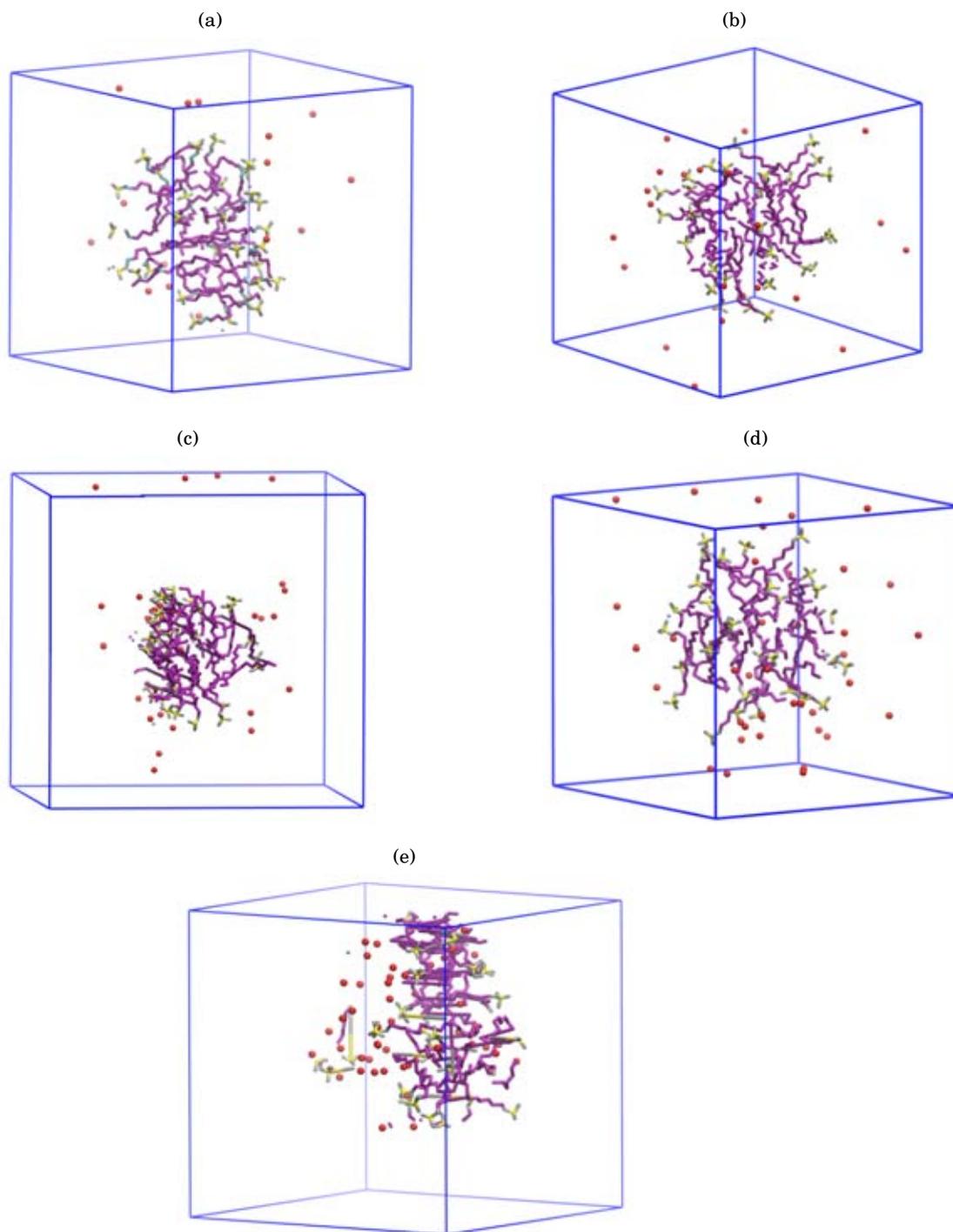


FIGURA 5.12. Imágenes de las últimas configuraciones de sistemas en bulto, todas ellas con 30 moléculas de SDS. (a) 15 iones de Cadmio, (b) 22 iones de Cadmio, (c) 30 iones de Cadmio, (d) 40 iones de Cadmio, (e) 50 iones de Cadmio. Los puntos rojos son los iones de cadmio, las colas hidrocarbonadas son de color morado, los azufres de color amarillo y los oxígenos de color gris.

## 5.2. CONTAMINANTES EN SOLUCIÓN Y SU INTERACCIÓN CON EL SURFACTANTE SDS

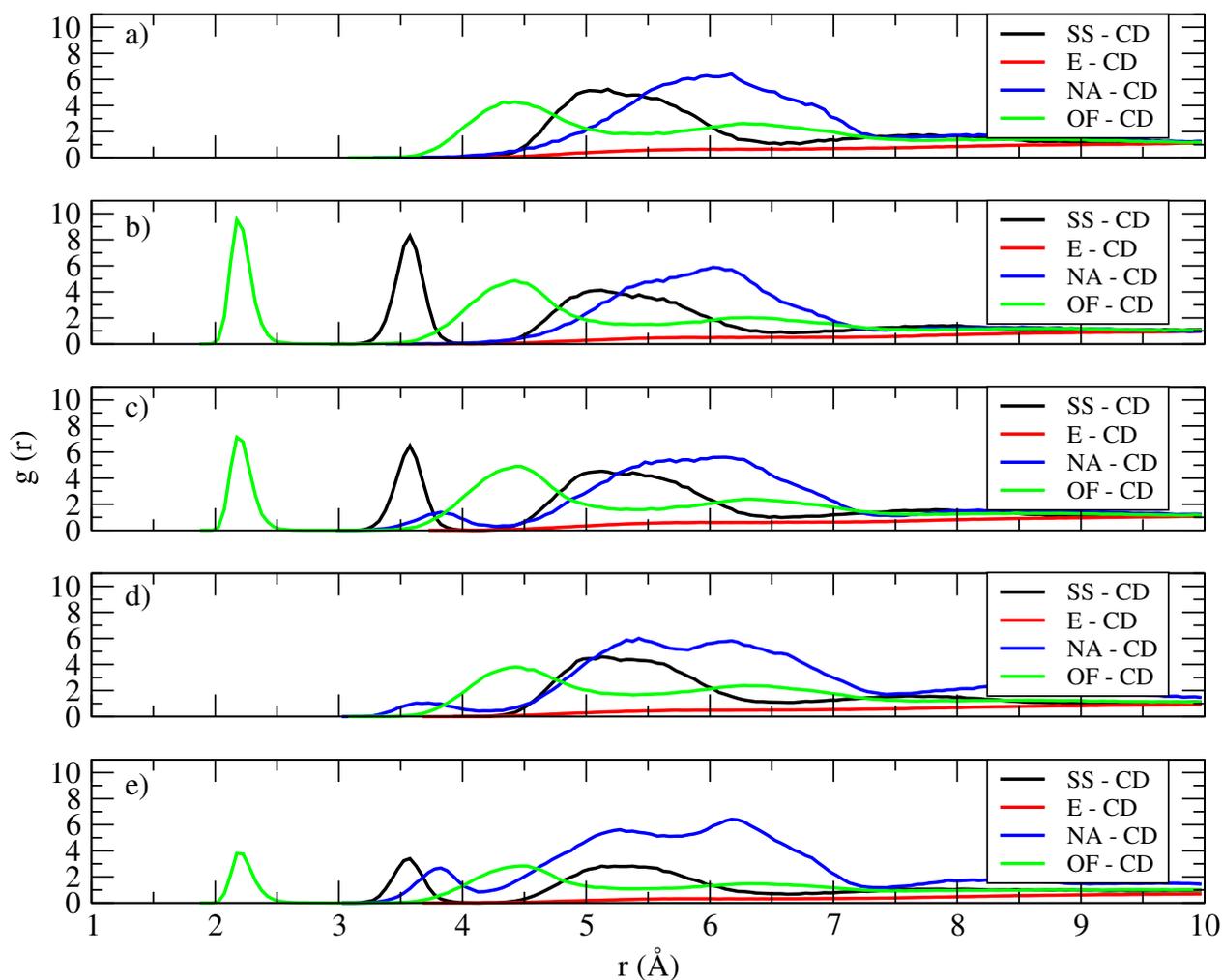


FIGURA 5.13. Funciones de distribución radial para los sistemas en bulto (a) 15 iones de cadmio, (b) 22 iones de cadmio, (c) 30 iones de cadmio, (d) 40 iones de cadmio y (e) 50 iones de cadmio, todas con 30 moléculas de SDS.

Tabla 5.2: Tabla con concentración numérica de cada sistema, radio y excentricidad de la micela formada para cada sistema.

Sistema	Concentración de Cd	Radio de la micela (Å)	Excentricidad
50 Cd + 30 SDS	0.0143	23.70	0.047
40 Cd + 30 SDS	0.0114	23.73	0.042
30 Cd + 30 SDS	0.0086	21.42	0.062
22 Cd + 30 SDS	0.0063	23.92	0.071
15 Cd + 30 SDS	0.0043	19.31	0.157

Para caracterizar la estructura de la micela estudiamos su tamaño y su forma. Ya que las colas del SDS se mueven al azar dentro de la micela, el análisis fue conducido para el átomo de

azufre (S3) en las cabezas. El radio de la micela fue calculada como el promedio de la distancia a los átomos de azufre al centro de masas de la micela para cada caso y se encontró un valor de 19.31 Å, 23.91 Å, 21.42 Å, 23.73 Å y 23.70 Å para 15, 22, 30, 40 y 50 moléculas de cadmio, respectivamente. Como un punto de comparación, se ha reportado un valor experimental de 19.7 Å para la distancia cuadrática promedio de los átomos de sulfuro al centro de masa de la micela [24]. Un estudio de DM muestra un valor de 2.23 nm [77], lo cual muestra que nuestros valores son del orden de los valores reportados.

Para estudiar la forma de la micela se calcula la excentricidad como  $\epsilon = 1 - (I_{min}/I_{avg})$  donde  $I_{min}$  es el momento de inercia con un mínimo de magnitud e  $I_{avg}$  es el promedio de los tres momentos de inercia, y encontramos los valores de excentricidad para cada sistema como se puede ver en la Tabla 5.2. Cuando  $\epsilon = 0$  se define una esfera perfecta. Nuestros valores son muy cercanos a cero, y van acercándose más a cero conforme la concentración de cadmio va aumentando, lo cual indica que la carga del cadmio tiene un efecto en la estructura de la micela.

Para determinar la afinidad del cadmio con el SDS se muestra la función de distribución radial, la cual nos da información sobre la probabilidad de encontrar al ion de cadmio a una cierta distancia de un segundo átomo en estudio, en este caso, el azufre (SS) y el oxígeno (OF) de la cabeza del SDS, el carbón (E) de la cola del SDS y el contraión de Sodio (NA). En la figura 5.13, se muestra la función  $g(r)$  para diferente número de átomos cadmio con 30 moléculas de SDS, la línea negra representa la interacción del cadmio con el átomo de azufre del SDS, la línea roja representa la interacción del cadmio con la cola hidrocarbonada de SDS, y finalmente, la línea azul representa la interacción del cadmio con el ion de sodio del SDS.

En la gráfica 5.13 observamos tres aspectos interesantes, el primero es la interacción del cadmio con el oxígeno de la cabeza del SDS, el segundo es la interacción del cadmio con el azufre de la cabeza del SDS, y el tercero es la interacción del cadmio con el contraion sodio del SDS. Para el primero y segundo caso observamos que se forman picos para las concentraciones de 22, 30 y 50 cadmios, esto indica que hay una preferencia de adherencia del cadmio a los átomos de azufre y oxígeno del SDS, lo cual es de esperarse puesto que la polaridad en general de la cabeza del SDS es negativa, y por lo tanto el cadmio siente atracción. La distancia a la cual se encuentra el primer pico de interacción entre cadmio y oxígeno es entre 2 y 2.5 Å, y la distancia del primer pico de interacción entre azufre y cadmio es entre 3 y 4 Å, después en ambos casos se ve un segundo pico mucho más suave. El primer pico tan prominente indica que el átomo de cadmio está interactuando fuertemente con la cabeza del SDS, ya sea mediante el oxígeno o mediante el azufre, y el segundo pico aunque no es tan prominente como el primero es debido a que hay una segunda interacción a una distancia de 4 a 5 Å para el caso del oxígeno y entre 5 a 6 Å para el caso del azufre puesto que como el número de cadmios va aumentando la fuerte interacción se vuelve a sentir a dichas distancias.

Debido a que el contraion de sodio de la cabeza del SDS tiene una polaridad positiva, al igual que el ion de cadmio hay una lucha entre ellos para ver cuál de estos queda adherido a la cabeza

## 5.2. CONTAMINANTES EN SOLUCIÓN Y SU INTERACCIÓN CON EL SURFACTANTE SDS

del SDS. Sin embargo, en la gráfica de la función de distribución radial observamos que hay una curva suave de interacción entre el sodio y el cadmio a una distancia de 5 y 7 Å, esto puede ser debido a que en esa región la interacción entre sodio y cadmio es fuerte porque ambos se encuentran muy cerca de la cabeza del surfactante y hay una pelea entre ellos por adherirse a la cabeza de la micela. En la gráfica 5.13(e) donde hay un mayor número de cadmios que de iones sodio hay un pico pequeño inicial que no se observa tan prominente en los demás casos, esto puede deberse a que al tener más cadmios la interacción con el sodio aumenta.

Tabla 5.3: Tabla con los coeficientes de difusión del  $\text{Cd}^{2+}$

Sistema	Coefficiente de difusión del $\text{Cd}^{2+}$ [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]
50 Cd + 30 SDS	2.56
40 Cd + 30 SDS	4.08
30 Cd + 30 SDS	3.63
22 Cd + 30 SDS	6.29
15 Cd + 30 SDS	5.96

Se calculó el coeficiente de difusión del Cadmio para cada concentración como se muestra en la Tabla 5.3. Este valor nos permite entender la facilidad con la que el cadmio se mueve en el agua, por lo que entre más grande es el valor, más fácilmente se puede mover. El valor más grande lo tiene el sistema 22 Cd con 30 SDS ( $6.29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), mientras que valor menor corresponde al sistema 50 Cd con 30 SDS, ( $2.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Observamos que los valores son mucho mayores a los valores para el coeficiente de difusión del cadmio adherido a la superficie de grafito, cuyo valor promedio es de  $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , por lo que el cadmio en solución con SDS tiene mayor movilidad. Esta movilidad puede ser debida a que la micela de SDS a la que están adheridos los átomos de cadmio también presenta movilidad del mismo orden, como se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Tabla con los coeficientes de difusión de la cabeza del SDS

Sistema	Coefficiente de difusión de la cabeza del SDS [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]
50 Cd + 30 SDS	3.05
40 Cd + 30 SDS	2.10
30 Cd + 30 SDS	2.43
22 Cd + 30 SDS	1.64
15 Cd + 30 SDS	2.59

Finalmente, para evaluar la cantidad de cadmio retenida por la micela se fijó un radio de 23 Å (el radio de la micela más la distancia al primer mínimo de  $\text{SS-Cd } g(r)$ ). La fracción de cadmio adsorbido se muestra en la tabla 5.5, calculado como  $n_{cd}/n_t$  donde  $n_{cd}$  es el número de cadmios encontrados en el radio de la micela y  $n_t$  es el número de cadmios totales. En la tabla observamos una mayor retención de cadmio para el sistema 40 átomos de cadmio contra

30 moléculas de surfactante, lo cual nos indica que tener menos surfactante que moléculas de contaminante favorece su adherencia hacia la micela.

Tabla 5.5: Tabla con la fracción de cadmio retenido por la micela

<b>Sistema</b>	<b>Fracción de átomos de cadmio retenidos por la micela</b>
50 Cd + 30 SDS	0.21
40 Cd + 30 SDS	0.23
30 Cd + 30 SDS	0.17
22 Cd + 30 SDS	0.18
15 Cd + 30 SDS	0.12

Encontramos que las fracciones de átomos de cadmio retenidos por la micela de SDS es baja, mientras que los coeficientes de difusión son altos. Lo anterior, muestra que los átomos de cadmio una vez retenidos, se mueven con la micela en la solución.

## CONCLUSIONES

**E**n la siguiente tabla, se resumen los resultados obtenidos por vías experimentales y computacionales, que permitieron entender de manera complementaria los fenómenos de remoción de contaminantes de superficies y soluciones usando surfactantes de manera complementaria.

TABLA 6.1. Tabla comparativa de resultados experimentales y simulacionales, que muestran información complementaria macroscópica/microscópica

<b>Resultados experimentales</b>	<b>Resultados simulacionales</b>
La superficie de grafito adsorbe al contaminante metálico cadmio formando agregados tridimensionales de acuerdo con imágenes de microscopía de barrido y fuerza atómica.	Partiendo de diferentes configuraciones iniciales, se obtuvo que el cadmio se adhiere a la superficie de grafito formando agregados que crecen en el eje Z
La inmersión de una superficie de grafito contaminada con cadmio en una solución con el surfactante SDS, no promueve significativamente el desprendimiento del cadmio hacia la solución de acuerdo con espectroscopía de absorción atómica	El surfactante SDS al entrar en contacto con un agregado de cadmio depositado sobre grafito propicia su desprendimiento. Sin embargo, es retenido por la cabeza polar mientras que la cola se adsorbe a la superficie, evitando que suba al bulto de la solución
La cantidad de cadmio que se libera de una superficie de grafito contaminada al introducirse a una solución con surfactante, depende de la concentración del surfactante. A una concentración mayor a la CMC, se liberan más átomos de cadmio a la solución de acuerdo con espectroscopía de absorción atómica	Al incrementarse el número de moléculas de surfactante en presencia de un agregado de cadmio adsorbido en grafito, se observa una mayor desorción de átomos de metal que migran hacia el bulto de la solución

## 6.1 Conclusiones experimentales

El estudio de las dos superficies indica que hay una preferencia del contaminante metálico a adherirse al sustrato de HOPG, y no al de cuarzo. Los agregados que le forman sobre los dos sustratos son tridimensionales en todos los casos. Por otro lado, al estudiar la remoción del contaminante de las superficies observamos que la concentración que favorece la retención del cadmio al surfactante y a la superficie es por debajo de la CMC, y la concentración que promueve el desprendimiento del cadmio a la solución es por arriba de la CMC en ambas superficies. Esto puede corroborarse con los estudios de absorción atómica.

El estudio de la contaminación en solución y su absorción en superficies en presencia del surfactante (mezcla), indica que en ambos sustratos la agregación del surfactante de tipo aniónico conlleva a una mejoría en la adherencia del contaminante a la superficie, aumentando los porcentajes de absorción en un 40%, siendo la superficie de cuarzo la que tiene un cambio significativo cuando se agrega el surfactante, puesto que sin surfactante, hay nula adherencia de contaminante al sustrato. Además, en ambos sustratos se observa que la concentración que promueve la adherencia del contaminante metálico a la superficie es por debajo de la CMC.

## 6.2 Conclusiones computacionales

Cuando se contamina una superficie de grafito con sulfato de cadmio no importa que tan cerca o que tan lejos se coloquen los átomos de cadmio de la superficie, en todos los casos se adhiere el cadmio a la superficie formando agregados que crecen en el eje Z.

Por otro lado, se encontró que al agregar el surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio a la superficie de grafito contaminada inicialmente con un agregado de cadmio, el surfactante tiende a acomodarse entre la superficie y el agregado, de tal manera que levanta el agregado dejándolo adherido a sus cabezas, sin permitir que el cadmio regrese al bulto de la solución.

De las diferentes configuraciones que se probaron para la remoción del cadmio de la superficie de grafito, se observó que cuando la micela ya está formada, hay una tendencia de la micela de acercarse a la superficie empujando los átomos de cadmio en su camino hacia el bulto de la solución. Se esperaría, que al aumentar los tiempos de simulación, se logre observar al adhesión de la micela a la superficie y la remoción del contaminante de esa misma zona del sustrato.

En relación con las simulaciones en bulto, se observa que los sistemas surfactante - contaminante tienen una tendencia a formar micelas, que a su vez retienen el cadmio por la cabeza del surfactante aniónico. También, que la relación numérica entre el surfactante y el contaminante que mejor retiene cadmios en la cabeza del SDS, es cuando hay menos SDS que átomos de cadmio, y no una relación uno a uno como intuitivamente podría pensarse.

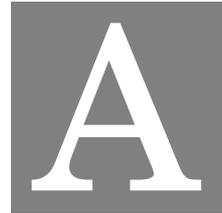
### **6.3 Perspectivas**

Debido a problemas con la adherencia del cadmio a superficies de cuarzo de manera computacional, no se logro hacer un estudio comparativo como se hizo con la superficie de grafito. Es por ello, que un análisis más exhaustivo de los parámetros de interacción entre estos sistemas, podría mejorar la adherencia de cadmio al cuarzo, y por lo tanto, permitiría complementar la información macroscopica del fenómeno experimental.

Sería interesante hacer estudios de una mezcla entre un surfactante iónico y un surfactante no iónico para investigar si hay una mejoría tanto en la remoción como en la absorción de contaminantes metálicos en superficies de grafito y cuarzo, y de ser el caso, estudiar el efecto a diferentes concentraciones.

Finalmente, aunque en este trabajo pudo explicarse que el surfactante promueve la desorción de un metal en una superficie, o permite atrapar un metal en solución, a nivel práctico, es necesario encontrar mecanismos que remuevan por completo el sistema metal-surfactante para hacer efectivo el proceso de remediación ambiental.

APÉNDICE



APÉNDICE



# Surfactant molecules to promote removal of cadmium ions from solid surfaces: A complementary experimental-simulational study



María del Alba Pacheco-Blas<sup>a,b</sup>, Hector Dominguez<sup>a</sup>, Margarita Rivera<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, Mexico

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 October 2016

In final form 4 January 2017

Available online 6 January 2017

### Keywords:

Cadmium desorption by surfactants

Surfactant–cadmium interaction

Microscopic techniques

Contact angle

Computer simulations

## ABSTRACT

Sodium dodecyl sulfate (SDS) was used to interact with metallic ions to demonstrate the efficiency of surfactant molecules to promote desorption of metals from solid surfaces. Scanning electron and atomic force microscopy were employed to study desorption of cadmium ions from highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), as a model to understand the removal of metallic ions from carbon substrates. Contact angle measurements were carried out to investigate the wettability behavior of the surfactant on the contaminated surface. The desorption mechanism from a microscopic level was studied by using molecular dynamic simulations. Density profiles and pair correlation functions were analyzed to determine the cadmium–surface interaction in the presence of surfactant molecules to improve ion detachment. Simulations showed that surfactant molecules moved in between the adsorbed cadmium ions and the graphite surface pushing up the metallic groups to improve metal desorption. The experimental and theoretical results agree with atomic absorption spectroscopy results.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Contamination by heavy metals is a matter of utmost concern to the public health not only because human exposure to these elements can lead to adverse health effects and potential death, but also because they are non-degradable, and therefore, they remain for a long time in the environment [1,2]. Because of their high degree of toxicity, arsenic, cadmium, lead and mercury rank among the most harmful metals for public health [3]. In particular, because of the widespread use of cadmium in the production of batteries, alloys, cells and many other recent technological applications, remediation of cadmium pollution is of highest priority due to its harmful effects on living organisms [4]. For instance, this metal has been linked to high cancer risk factors while it targets the cardiovascular, renal, gastrointestinal, neurological, reproductive, and respiratory systems after long-term exposure [5]. Moreover, cadmium poisoning occurs through the intake of contaminated food or water, and the inhalation of polluted air in areas of current and historical industrial contamination [6]. In general, remediation of heavy metals such as cadmium, has been widely studied over the last years [7–12] by using several techniques [13,14]. Among these methods, surfactants have proved to

be a good alternative not only as a based remediation technology for organic contaminated systems, but also heavy metals from solid surfaces [15]. Among all the surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS) has demonstrated its capability to remove metal ions and organic contaminants from wastewater [16]. For instance, SDS and different SDS-surfactant mixtures have been used with the Micellar-Enhanced Ultrafiltration technique (MEUF) for the removal of Cd<sup>2+</sup> and phenol with good results [17]. However, most of those studies have been conducted in solution, and there are not many attempts to our knowledge, to study the desorption of metallic ions from solid surfaces. So, in order to investigate the presence or absence of contaminants on solid surfaces, different techniques have been employed. In particular, one of the most reliable methods for assessing the degree of cleanliness or contamination of a solid surface is the contact angle technique. It is well known that contact angle measurements can be very useful since they are extremely sensitive to surface roughness, contamination and thermal effects. For instance, it has been observed that the presence of contaminants changes significantly the contact angle value since they reduce or increase the natural wettability of the surface. Moreover, it has been noticed that the contaminant might also change the solution characteristics affecting the spreading kinetics of the droplet [18].

On the other hand, computer simulations have proved to be a reliable alternative to study complex systems, such as the

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [madelalba@gmail.com](mailto:madelalba@gmail.com) (M.A. Pacheco-Blas), [hectordc@unam.mx](mailto:hectordc@unam.mx) (H. Dominguez), [mrivera@fisica.unam.mx](mailto:mrivera@fisica.unam.mx) (M. Rivera).

arrangement of surfactants on solid surfaces [19–21], the adsorption/desorption of different molecules under the presence of surfactants [22–24], and more recently, the retention of organic molecules by using surfactant-modified interfaces [25]. It is worth noticing that molecular simulation techniques provide valuable information at the molecular level not easy to extract from experimental results.

The purpose of this work is to study how surfactant molecules can be used as alternative agents to enhance desorption of metallic ions in order to understand remediation mechanisms from solid surfaces. Although there are many toxic metal ions as contaminants in aqueous solutions or onto solid surfaces, because of its widespread use and severe implications on human health, we will focus on cadmium contamination only.

Additionally, since it is well known that the characteristics of the surface play a major role in the physical and chemical interactions with the adsorbates, properties such as roughness, reactivity and crystalline parameters, among others, can influence the behavior of atoms and molecules in close proximity to the interface. Therefore, in order to avoid the impact of the intrinsic characteristics of the surface for the understanding of the ion removal process with surfactants, we used highly oriented pyrolytic graphite as an ideal surface since it is atomically flat, non reactive and carbon has been used consistently as one of the major components in contaminant removal filters [26,27]. Furthermore, sodium dodecyl sulfate was used as ideal surfactant, because it has proved to be an excellent choice as contaminant removal compound [28].

In order to determine the amount of cadmium removed from an HOPG surface after been treated with different surfactant concentrations, different microscopy techniques were employed. For instance, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to investigate the morphology of the surfaces before and after metal removal. Elemental mapping and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were also conducted to qualitatively analyze the distribution and amount of cadmium on the HOPG substrate before and after the surfactant treatment. Moreover, in order to quantify the amount of metal ions removed from the HOPG surface after surfactant exposure, atomic absorption spectroscopy was employed. In addition, the contact angle technique was used to explore not only the presence of the cadmium sulfate contamination onto a highly oriented pyrolytic graphite surface, but also, as a method to examine a possible metal removal by looking at the dynamic contact angle behavior at different experimental conditions. Finally, to elucidate the experimental findings from an atomistic level, molecular dynamics (MD) simulations were conducted. Such simulations provided relevant insights into the adsorption process of cadmium and its removal from a graphite surface. For this purpose, several computer simulations at different SDS concentrations were carried out, and different structural properties were calculated.

## 2. Methodology

### 2.1. Materials and Methods

Reagent grade cadmium sulfate and sodium dodecyl sulfate were obtained from Sigma–Aldrich and were used without further purification. Milli-Q water (18.2 M cm) was employed as solvent for all experiments. Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates were purchased from NT-MDT (ZYH grade, mosaic spread  $3.5^\circ \pm 0.2^\circ$ ).

Cadmium sulfate solutions of 200 ppm were prepared and sonicated for 5 min for optimal dispersion. Then, freshly cleaved HOPG substrate layers were immersed in the previously prepared solution for 5 days [29]. The contaminated substrates were removed

and air-dried at room temperature for 24 h. After that, each substrate was immersed in a different surfactant concentration solution, one at 4 mM (below CMC) and another at 10 mM (above CMC). As a reference, a contaminated substrate was immerse in Milli-Q water. The substrates before and after cadmium contamination and SDS exposure were studied by AFM and SEM for comparison.

Surface morphology, elemental mapping and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were conducted in a JEOL JSM-7800 microscope couple to a Oxford X-Max<sup>N</sup> instrument. AFM measurements were acquired with a JEOL-JSPM4210 microscope in air by using the tapping mode technique at room temperature. For this study, standard silicon probes from Ted PELLA, Inc., (Redding, CA), with a resonance frequency of 297 kHz were employed. Images were processed with the WSxM 5.0 Software.

Contact angles were obtained with an automated and video-based Pocket Goniometer instrument. The measurements were performed by applying a droplet of solution to a previously contaminated HOPG surface. In this study, four solutions were employed: Milli-Q water, 200 ppm cadmium sulfate, 4 mM SDS and 10 mM SDS. As references, contact angle measurements on clean HOPG substrates were also investigated.

Finally, the atomic absorption spectroscopy measurements were carried out with a Varian Spectr system AA-220 model with an Air/Acetylene Flame Type.

### 2.2. Computational method

Molecular dynamics simulations were conducted to investigate desorption of cadmium sulfate as contaminant, by using the sodium dodecyl sulfate surfactant as the cleansing agent from a graphite surface. The contaminated surface was prepared with 30 cadmium sulfate molecules initially deposited close to the solid. Then, the surfactant was introduced at three different concentrations: 0.005, 0.01 and 0.012 (15, 30 and 36 SDS molecules) close to the liquid/solid interface with the tail groups pointing towards the solid surface. The concentration in the simulations was measured as the number of cadmium ions divided by the total number of water molecules. The dimensions of the simulation cell were  $X = Y = 40.249 \text{ \AA}$  and  $Z = 170 \text{ \AA}$  using a liquid–vapor interface at one end of the simulation box.

The force field parameters for the sodium dodecyl sulfate (united atom model) and the graphite surface were taken from previous works [30,19]. The graphite plate was simulated using an atomistic model constructed with four layers (2706 atoms) [20] where all the atoms were frozen to form a rigid wall. As the solvent, 3000 water molecules built with the Simple Point Charge (SPC) model were used [31]. For the cadmium sulfate molecules, the GAUSSIAN software was employed to obtain the  $\text{SO}_4$  molecular charge distribution by using the natural bond orbital (NBO) base. The Lennard Jones parameters were taken from literature [32]. In Table 1, the Lennard Jones parameters and charges used in the simulations are shown.

The force field employed was used to calculate hydration, and our results agreed with previous computer simulations works [33] and other experimental values [34].

All simulations were conducted in a NVT ensemble using a Nosé–Hoover thermostat with a temperature of  $T = 298 \text{ K}$  and a relaxation time of 0.1 ps [35]. Calculations were run in the DL-POLY package [36] with a timestep of 0.002 ps and the bond lengths were constrained using the SHAKE algorithm with a  $10^{-4}$  tolerance. The short range interactions were calculated using the Lennard Jones potential with a cut-off radius of 10 Å and the Lorentz–Berthelot rules for the unlike interactions [37]. The electrostatic interactions were handle with the particle mesh Ewald

**Table 1**  
Lennard Jones parameters and charges.

Atom	Molecule	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	q (e)
C	Graphite	0.05564	3.4000	0.0000
S	CdSO <sub>4</sub>	0.25000	3.5500	2.1682
O	CdSO <sub>4</sub>	0.20000	3.1500	-0.8556
Cd	CdSO <sub>4</sub>	0.00597	2.7000	1.4798
S	SDS	0.25000	3.5500	1.2840
O (SO <sub>3</sub> )	SDS	0.20000	3.1500	-0.6540
O (ester)	SDS	0.17000	3.0000	-0.4590
CH <sub>2</sub> attached to O	SDS	0.11800	3.9050	0.1370
CH <sub>2</sub>	SDS	0.11800	3.9050	0.0000
CH <sub>3</sub>	SDS	0.11800	3.9050	0.0000
Na	SDS	0.11500	2.2750	1.0000
OW	Water	0.15539	3.1659	-0.8200
HW	Water	0.00000	1.7818	0.4100

method [38,39]. All systems were run up to 20 ns where the last 2 ns were used for data analysis.

### 3. Results

#### 3.1. Experimental results

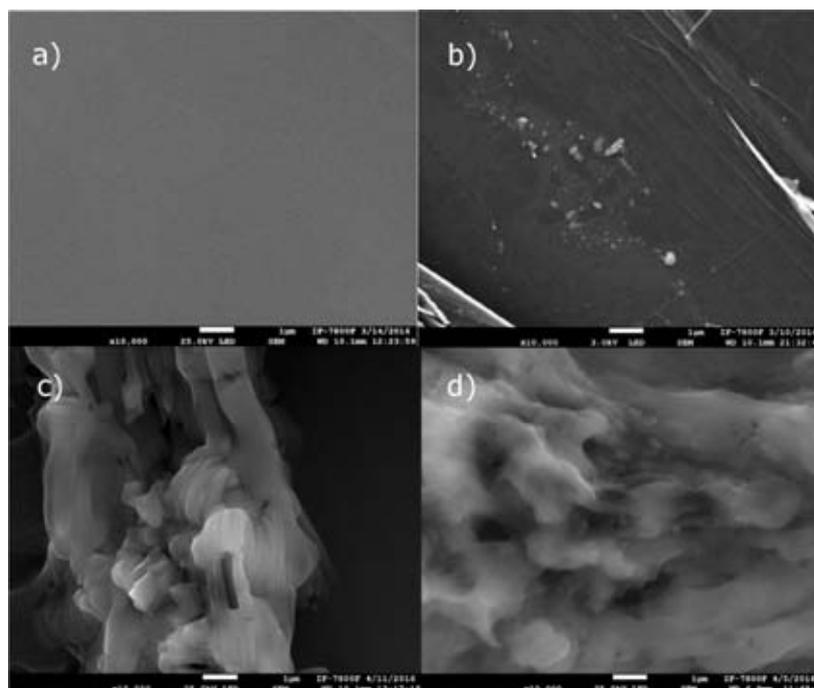
SEM images obtained for the clean and contaminated HOPG surface can be seen in Fig. 1. All images in this Figure were obtained with secondary electrons since it was observed that this acquisition mode produced a better surface definition and image contrast of the metal ions. Fig. 1a, shows a clean HOPG surface before any contamination or removal process. The energy dispersive X-ray spectroscopy map (not shown here) shows a pure carbon substrate as expected, without any contaminant previous to the immersion process in agreement with the EDS plot.

In Fig. 1b, the presence of the cadmium salt is clear after immersion. Here, the surface coverage is not uniform and aggregates of different sizes are randomly scatter on the HOPG surface. From the contrast characteristics of the image, a contaminant film with

different thicknesses and irregular areas can be observed along the surface. In addition, contaminant accumulation was consistently detected along HOPG defects.

In Figs. 1c and d, the HOPG surface after being contaminated and immerse in two different surfactant concentration solutions of SDS, below and above the CMC (4 mM and 10 mM, respectively), is shown. Here, the presence of surfactant aggregates with no defined form can be seen. The difference in thickness related to the concentration can be noticed in the aspect of the films. For instance, the micrograph of the 10 mM SDS solution (Fig. 1d) shows what seems to be a thicker film in contrast with the 4 mM SDS concentration, as expected. In both concentrations, it seems that the cadmium aggregates were covered by the SDS film.

In Fig. 2, the elemental analysis of the previously shown SEM images is plotted. As it was mentioned previously, the clean graphite substrate (Fig. 2a) shows only the presence of carbon. In Fig. 2b, the elemental analysis exhibits the presence of cadmium due to the contamination process and carbon from the substrate. The other two plots (Figs. 2c and d) show clear peaks that correspond to the sulfur, oxygen, sodium and carbon elements which



**Fig. 1.** SEM micrographs of (a) Clean HOPG surface, (b) HOPG surface contaminated with cadmium, (c) cadmium contaminated HOPG surface after 4 mM SDS immersion, and (d) Cadmium contaminated HOPG surface after 10 mM SDS immersion.

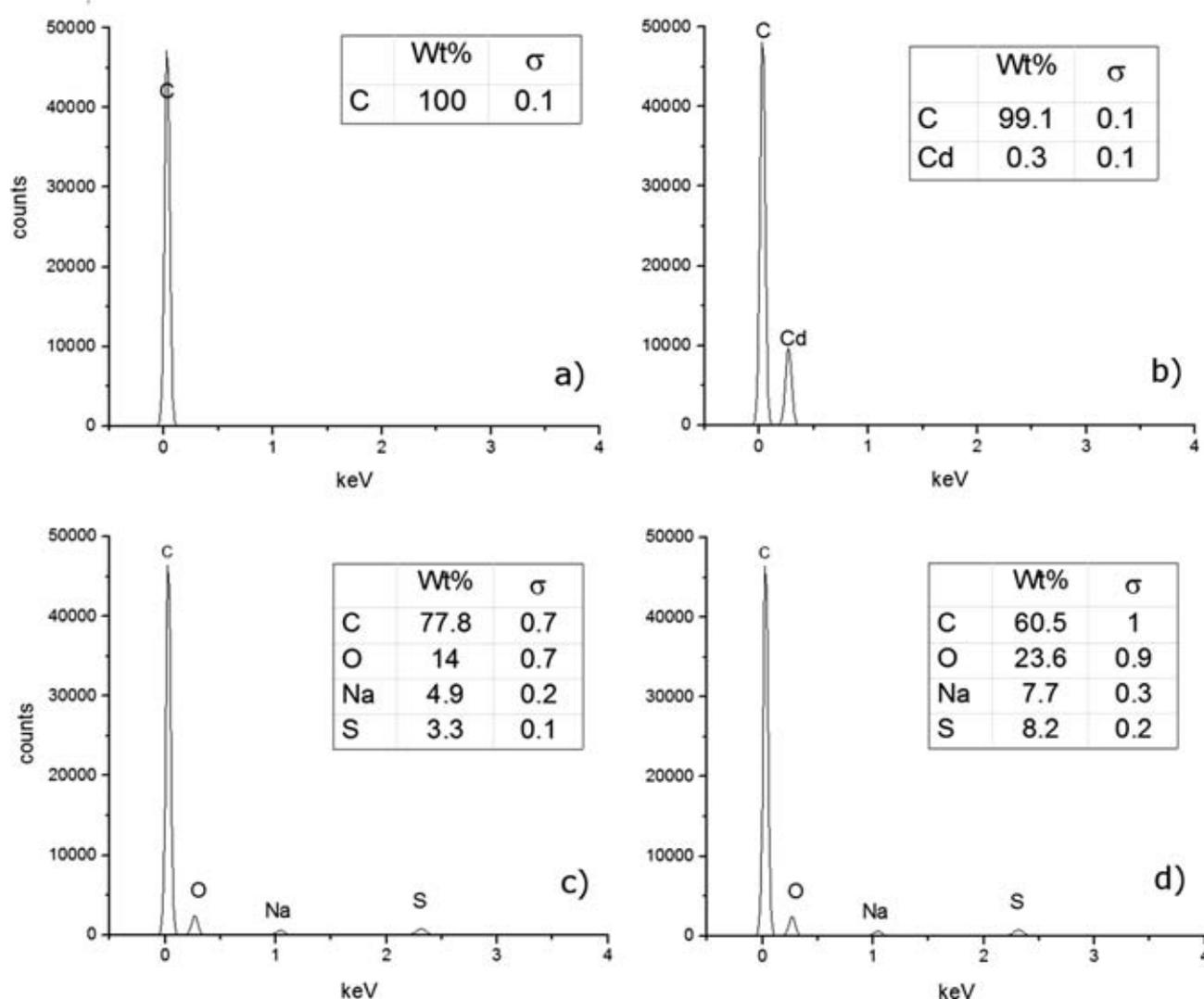


Fig. 2. EDS analysis plots of (a) clean HOPG surface, (b) cadmium contaminated HOPG, (c) Cadmium contaminated HOPG after 4 mM SDS immersion, and (d) cadmium contaminated HOPG surface after 10 mM SDS immersion.

are found in the SDS surfactant molecules. Here, the presence of cadmium is not detected which means that either it was removed by the surfactant or the concentration was too low for the EDS to be detected. There might be various reasons for this results. As we observed from different cadmium contaminated SEM images, the cadmium salt absorption is not evenly distributed on the HOPG. From the micrographs, we can distinguish 3-dimensional aggregates, a film-like deposit and salt-free regions on the graphite surface. Local EDS analysis on each of these features showed that only the 3-dimensional small cadmium aggregates contribute to the semi-quantitative detection, since the film-like deposit is too thin to surpass the EDS detection limit. In addition, after SDS exposure, we noticed that all the surface is covered with SDS molecules. Since SDS exhibits high affinity not only with the metal but also with the graphite surface, it forms SDS + cadmium and pure SDS regions making difficult to identify cadmium contaminated areas during the EDS scan. Therefore, in order to determine if the cadmium was removed from the HOPG surface, atomic absorption measurements were also conducted. In these experiments, the quantification of how much cadmium was released from the HOPG surface was analyzed for three different cases; water, 4 mM SDS

and 10 mM SDS. In the first case, only 0.45% of the metal ions were found in solution suggesting that most of the cadmium remained adsorbed on the graphite surface. For the contaminated graphite surface exposed to the 4 mM SDS concentration, the percentage of metallic ions in solution was 0.14%, indicating that cadmium remain trapped on the surface with the SDS aggregates, in agreement with the simulation results (see next section). Finally, for the highest concentration of SDS (10 mM), the amount of cadmium detected in the aqueous solution was 14.84%, which is the largest concentration of metal released from the HOPG surface of all three cases.

Previous experiments using the Micellar-Enhanced Ultrafiltration technique (MEUF) showed that SDS is a good choice of surfactant to remove metallic ions from aqueous solutions, since the SDS polar head groups absorb the metallic ions while keeping them from moving into the aqueous phase. In our case, since the SDS molecules move towards the graphite surface because of their affinity and the interaction of the metal ions with the polar groups, the cadmium ions get trapped at the interface limiting its release to the aqueous solution at low SDS concentration in agreement with those previous works [15,16]. On the other hand, at high SDS

concentration, although a similar phenomenon is observed another aspect must be considered. Because the amount of SDS molecules in the system is larger, they are not only attracted to the graphite surface, but also, they additionally move in between the metal and the HOPG in larger quantities detaching the cadmium ions from the surface, and therefore, allowing their release to the aqueous solution. This phenomenon explains the larger amount of cadmium ions found in the aqueous medium in the atomic adsorption analysis.

A closer inspection of the surface was performed with AFM as seen in Fig. 3. Image 3(a) shows an atomically flat HOPG surface with a very low surface roughness as expected for a clean graphite. In contrast, in Fig. 3(b), the presence of aggregates due to the salt absorption can be confirmed all over the HOPG surface reaching up to 367.68 nm in height. In Fig. 3(c) and (d) the presence of the SDS surfactant is observed. Since the largest height at these interfaces is lower than the maximum height in the cadmium contaminated HOPG surface, it is clear that a thick layer of surfactant is covering the contaminated HOPG surface in agreement with the SEM micrographs. From these images, we can also notice that at higher surfactant concentration, the exposed layer is more uniform indicating a closer packing arrangement of the molecules in the film.

After the morphological analysis, clean and cadmium contaminated HOPG surfaces were exposed to droplets of ultrapure water, a 200 ppm  $\text{CdSO}_4$  solution and both SDS concentrations, in order to investigate the hydrophobic character of the interfaces and their wetting behavior after being exposed to SDS solutions.

In Fig. 4, the time dependent change of the contact angles for all solutions onto clean HOPG surfaces is shown. In this image, water and cadmium solutions exhibit constant contact angles over time. In addition, the contact angle values showed hydrophobic nature in both cases being the water the most hydrophobic with an average value of  $66^\circ$ , while the cadmium solution showed a slightly lower value of  $62^\circ$ , which was expected due to the presence of the salt. Here, it is worth mentioning that the contact angle of water onto

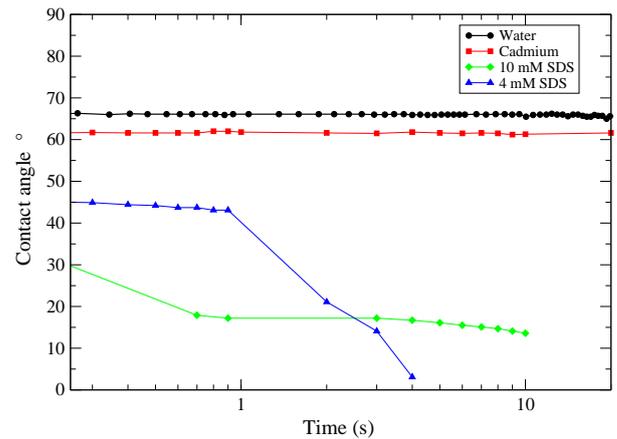


Fig. 4. Contact angle measurements of water, cadmium sulfate, 4 mM SDS and 10 mM SDS on a clean HOPG surface.

HOPG is not as high as  $90\text{--}95^\circ$  degrees already been reported in literature, possible due to defects and the high mosaic spread of the graphite employed in this work [29].

On the other hand, the contact angle of the surfactant solutions onto clean HOPG show different transitions from partial wetting to nearly complete spreading over time. In both cases, more than one regime can be easily identified.

Here, the 4 mM surfactant solution showed an initial contact angle of  $45^\circ$ . During the first second, the contact angle decreased to  $44^\circ$ . Later, the spreading accelerated and it dropped to  $3^\circ$  degrees over the next 3 s. On the other hand, the 10 mM surfactant solution showed an initial contact angle of  $30^\circ$  but it dropped to  $17^\circ$  within the first second. After that, the contact angle showed a slow decrease reaching  $13^\circ$  at 10 s.

In both cases, the spreading behavior showed that as the drop thins, spreading accelerates towards the lowest apparent contact

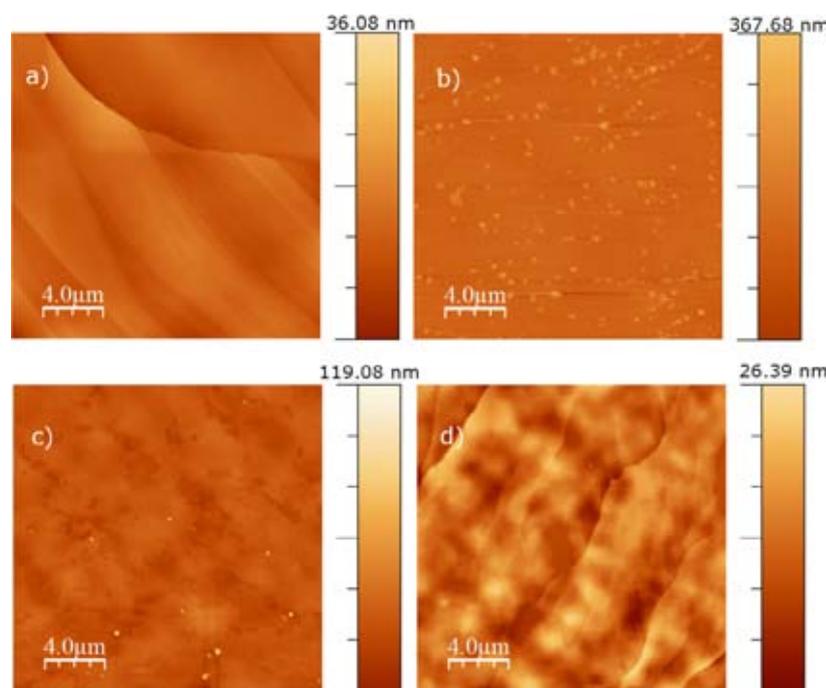


Fig. 3. AFM images of the (a) Clean HOPG surface, (b) HOPG surface with cadmium, (c) cadmium contaminated HOPG surface after 4 mM SDS immersion, and (d) cadmium contaminated HOPG surface after 10 mM SDS immersion.

angles in agreement with other reports [40]. So, in this case, the contact angles followed the expected pattern dictated by surfactant adsorption. In other words, staying rather high at low surfactant concentration and then decreasing when adsorption rises as the surfaces becomes more hydrophilic.

In Fig. 5, the time dependent contact angles obtained on the cadmium contaminated HOPG surfaces by using water (added for comparison), 4 mM and 10 mM SDS solutions are shown. As we can see from these plots, the initial contact angle for the water droplet was  $52^\circ$  and it remained very stable for the time of the experiment, even though the wetness of the salt by the water was expected to change the contact angle over time. It is worth noticing that this value is lower than the water contact angle onto clean HOPG as expected, which suggests a decrease in the hydrophobic nature of the surface due to the presence of the salt. On the other hand, the 4 mM surfactant droplet exhibited a nearly constant angle of  $47^\circ$  for the first 10 s, and then a rapid decrease to zero over the next 30 s.

Finally, the initial contact angle for the 10 mM solution was  $52^\circ$  and then it showed a smooth decrease during the next 10 s until it reach  $41^\circ$ . After that, a rapid contact angle decrease occurred within the next 10 s.

From these plots various conclusions can be drawn. Water droplets showed a constant behavior while SDS solutions exhibited time dependent characteristics. For the clean HOPG surface, the interaction with the SDS solutions showed a maximum spreading within the first 10 s, while it took longer at the contaminated interface. Moreover, the contact angle values are higher on the clean surface, as expected, due to the hydrophobic nature of the carbon substrate. The different spreading regimes observed with the SDS solutions can be attributed to two different mechanisms. First, the water droplet changes its salt concentration (although in a very small amount) during the wetting process, decreasing its contact angle over time. Second, it is well known that SDS molecules exhibit high affinity for the graphite surface and they get easily absorbed increasing the substrate coverage over time. So, the graphite surface reduces its hydrophobic nature due to the presence of the adsorbed SDS molecules, and consequently, the contact angle decreases.

On the other hand, at higher surfactant concentration, the contact angle decreases more rapidly in comparison with the lowest SDS solution. This phenomenon can be understood by considering that at higher SDS concentration, more SDS molecules get absorbed on the HOPG surface at a higher rate, hence, changing the

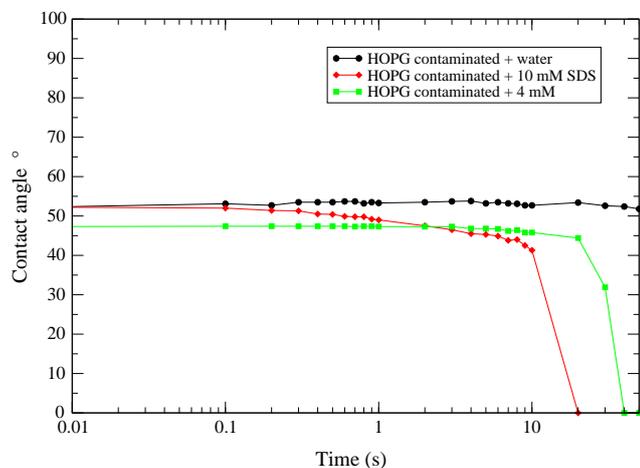


Fig. 5. Contact angles onto cadmium contaminated HOPG where water, 4 mM and 10 mM SDS solutions were employed.

hydrophobic nature of the surface more quickly. In addition, the different stages in the plots exhibit transitions from partial wetting to complete spreading in agreement with other reports [41].

In order to provide some insights of the cadmium–surfactant interaction at the molecular level, computer simulations studies were performed.

### 3.2. Simulational results

The first simulations were conducted in order to study the adsorption of cadmium ions at the graphite surface. Initially, a uniform distribution of cadmium sulfates were placed close to a graphite plate and the system was run until a cluster of cadmium ions were formed onto the surface. In Fig. 6a, the formation of a single aggregate of cadmium ions on the graphite surface without any particular structure can be observed. In fact, the aggregate just cover a limited area of the surface with a 3-dimensional growth in agreement with SEM observations. In Fig. 7a the density profile of the cadmium ions is shown. Here, it can be seen that all of the ions were deposited on the graphite substrate.

The next simulations were carried out to investigate the cadmium desorption from the graphite surface after being exposed to three different SDS concentrations.

All simulations were run by using the cadmium cluster aggregate from the previous simulation (Fig. 6a) as initial configuration. Then, the SDS molecules were added to the system. The concentration in this case was determined by the number of SDS molecules divided by the number of water molecules. Due to the computational size of the systems, the concentrations employed in the simulations were above the experimental concentration values

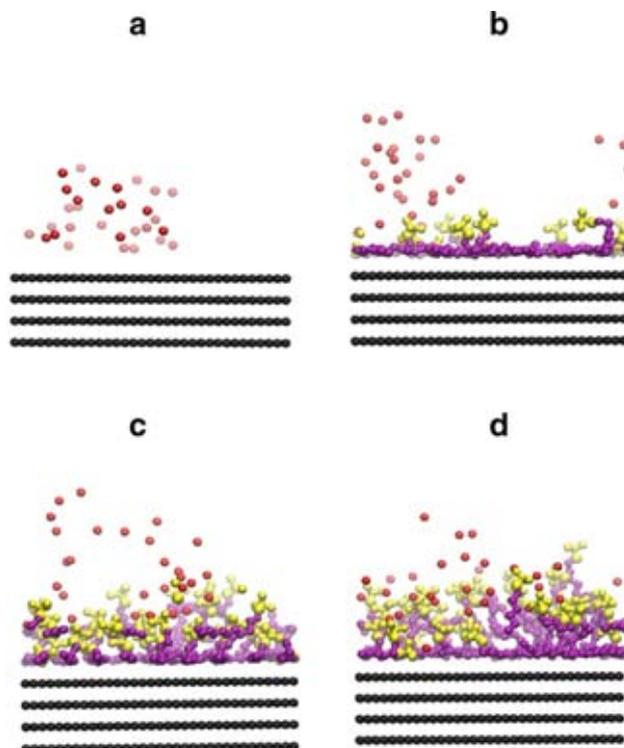


Fig. 6. Snapshots of the last configurations of the cadmium ions at four different SDS concentrations onto graphite. (a) 0.000, (b) 0.005, (c) 0.010 and (d) 0.012. Cadmium ions are red, polar SDS headgroups are yellow, SDS tails are purple and graphite atoms are black. For clarity, the rest of the molecules, such as water, are not shown in the figures. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

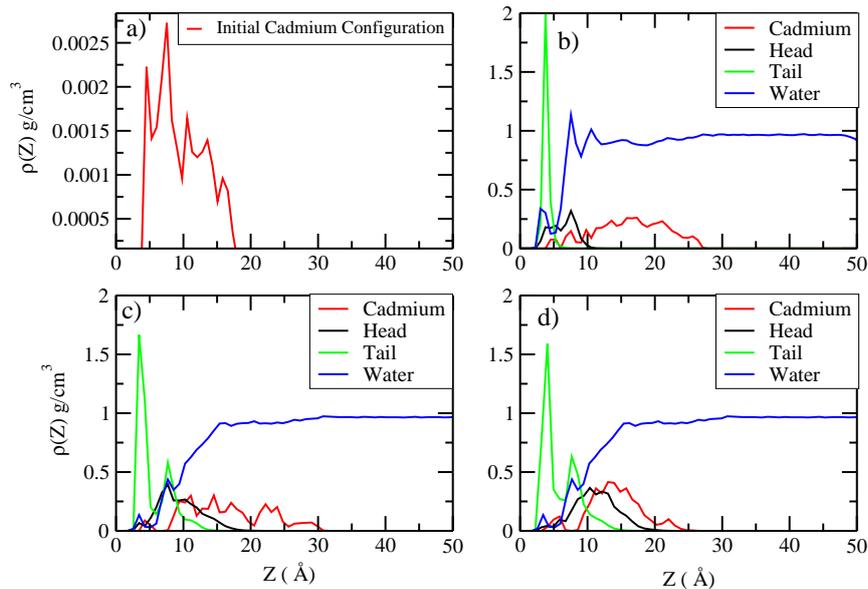


Fig. 7. Z-density profiles for the systems at different SDS concentrations. (a) 0 SDS, (b) 0.005 SDS, (c) 0.01 SDS, (d) 0.012 SDS.

(> 0.2 M). Fig. 6(b–d) exhibit snapshots of the final configurations for each of the surfactant concentrations.

For the lowest SDS concentration (Fig. 6b), the formation of a well defined adsorbed SDS layer is observed. Then, as the SDS concentration increases, a second or more SDS layers are formed (Figs. 6c and d). In order to determine the location of the different molecules in the packing arrangement, density profiles along the normal to the surface (Z-direction) were plotted (Fig. 7). From the cadmium profiles, the peaks of the cadmium positions become higher and broader for all SDS concentrations (Fig. 7b–d) than those without surfactants, i.e., it seems that the presence of SDS molecules cause the cadmium ions to reorganize. However, some ions still remain attached to the graphite surface. Moreover, at high surfactant concentration, the cadmium profiles exhibit a region of zero molecules after the first cadmium peak very close to the graphite interface. In addition, the gap of zero cadmium ions is slightly

larger for the highest SDS concentration. Those results suggest that SDS pushed up the cadmium atoms away from the surface. An estimation of the desorbed metallic ions from the surface was calculated by considering the amount of cadmium ions at a distance lower than 10 Å in the presence of SDS, with respect to the number of cadmiums at the same distance without any surfactant. The percentages of desorbed ions were 74%, 70% and 73% for the SDS concentration of 0.005, 0.01 and 0.012, respectively.

At low surfactant concentration, all the SDS molecules were well adsorbed on the graphite surface as indicated by the first high peaks of the tail groups. Moreover, as it was expected, the surfactants were adsorbed on the surface by their hydrocarbon chains, which agree with the snapshot in Fig. 6. As the surfactant concentration increased, the formation of a second SDS tail layer was observed in agreement with the second peak in the density profile plots. In fact, the second layer seems to promote the pushing up of

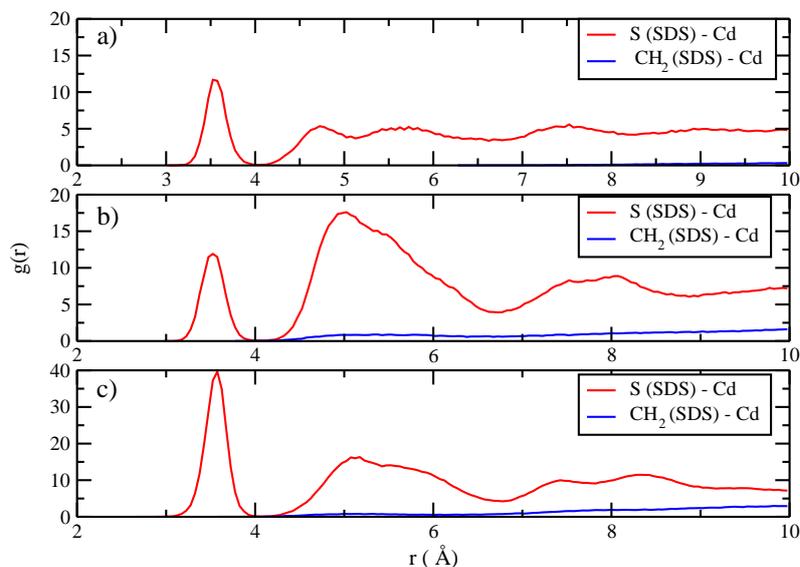


Fig. 8. Pair distribution functions at three different SDS concentrations. (a) 0.001 SDS, (b) 0.01 SDS, (c) 0.012 SDS. Red lines represent the  $g(r)$  of the SDS head - cadmium groups, and blue lines correspond to the SDS tails - cadmium groups.

more cadmium ions away the solid surface. It was also interesting to note that at low SDS concentration a rough water interface was formed near the surface as illustrated by the peaks in the density profiles, suggesting that water exhibit some structure near the solid interface. However, that water profile became smoother as the SDS concentration increased. On the other hand, from the density profiles we could noticed that cadmium ions were close to the SDS head groups. However, even when the ions were pushed away from the surface, they remain close to the surfactant molecules as an aggregate. Since more surfactant layers accommodate at the HOPG surface after moving away the cadmium ions at high concentration, a reduction of the hydrophobic nature of the surface can be inferred which explains the decrease in the contact angle value at high SDS concentration in agreement with the experimental results.

On the other hand, by analyzing the density profiles, we can notice that although most of the cadmium ions were close to the SDS head groups, some ions moved above the surfactant profile. This result suggests that the presence of the SDS not only promotes the detachment of the metallic ions from the surface, but also, it promotes the transfer of some ions to the aqueous solution at high SDS concentration in agreement with atomic absorption spectroscopy results.

In addition, pair distribution functions ( $g(r)$ ) were calculated to investigate the surfactant–cadmium interaction in the removal process as seen in Fig. 8. For these calculations, the SDS headgroups were represented by the sulfur atom. The results showed a stronger interaction between cadmium and the SDS headgroups in comparison with the cadmium and SDS tails. This result suggest that the positive metallic ions were strongly attracted to the negative SDS head groups, as expected. In addition, from these plots we can notice that the strongest head–Cd interaction (first peak) is located at 3.5 Å for all concentrations. Moreover, for the low SDS concentration we observed that most of the cadmium ions were close to the SDS headgroups as suggested by the first peak in the distribution function (Fig. 8a). As the surfactant concentration increased, the number of cadmium ions attracted by the SDS headgroups also increased (Figs. 8b and c) as indicated by the height of the first peak in the  $g(r)$  plot. In particular, for the highest SDS concentration, the first peak increased considerably in comparison with the other two concentrations.

In addition, at high SDS concentrations the metallic ions were re-distributed around the SDS headgroups as indicated by the different shapes of the pair distribution functions. In fact, the second nearest neighbor peak also increased significantly, suggesting that more cadmium ions were closer to the SDS heads. It is worth noticing that the increment in the  $g(r)$  second peak coincided with the formation of the second adsorbed SDS layer from the surface as shown in Fig. 6.

### 3.3. Conclusions

In the present work, experimental and computational studies were conducted to study how surfactant molecules can promote the desorption of cadmium ions from a graphite surface. The amphiphilic properties of the SDS surfactants are responsible for modifying the surface–cadmium interaction. In particular, due to the affinity of the hydrophobic surfactant tails with the carbons of the HOPG, the SDS tails move closer to the surface by pushing up the metallic ions from the graphite interface. This assumption is supported by the formation of layers in the density profiles from the computational results. Moreover, these results might also explain the change in the contact angle behavior observed in the present experiments. For instance, the surfactants not only get absorbed on the HOPG because of their high affinity, but also penetrate in between the cadmium and the surface lowering the orig-

inal hydrophobic nature of the graphite, and as a consequence, the contact angle value. Although we noticed some metal desorption from the surface at high SDS concentration, we did not observed a complete cadmium removal probably due to the SDS headgroup–cadmium interaction, which keep attached the metallic ions to the SDS polar groups. Moreover, the results indicated the presence of few cadmium ions around the negative SDS headgroups which were anchored to the solid surface. In this case, it is possible that no-ionic or positive charge surfactants repelled more efficiently the positive cadmium ions promoting its surface removal. However, these experiments and simulations are currently under study in our group to elucidate this phenomena. Nevertheless, from the present investigation we showed the mechanism of how surfactant molecules enhance desorption of metallic ions from solid substrates. These results provide some insights about the use of amphiphilic molecules as removing agents of metallic ions from solid surfaces.

### 4. Conflict of interest

No conflict of interest.

### Acknowledgments

The authors acknowledge DGTIC-UNAM for the supercomputer facilities through grant SC16-1-1R-21. MAPB acknowledges the postgraduate scholarship from Conacyt-Mexico. The authors acknowledge Carlos Magana and Samuel Tehuacanero-Cuapa for SEM technical assistance, and Diego Quiterio for sample preparation support. In addition, we also acknowledge Alberto Lopez Vivas and Alejandro Pompa for computer calculations technical support.

### References

- [1] L. Jarup, Br. Med. Bull. 68 (2003) 167.
- [2] Suruchi, P. Khanna, Res. J. Env. Toxic. 5 (2011) 162.
- [3] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Mol. Clin. Environ. Toxicol. 101 (2012) 133.
- [4] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, A. Groneberg, J. Occup. Med. Toxicol. 1 (2006) 22.
- [5] Toxic and Hazardous Substances, U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, 200 Constitution Avenue, NW Washington, D.C. Part Number: 1910.
- [6] T.S. Nawrot, J.A. Staessen, H.A. Roels, E. Munters, A. Cuypers, T. Richart, A. Ruttens, K. Smeets, H. Clijsters, J. Vangrosveld, Biometals 23 (2010) 769.
- [7] K.S. Rao, M. Mohapatra, S. Anand, P. Venkateswarlu, Int. J. Eng., Sci. Tech. 2 (2010) 81.
- [8] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Eng. Geol. 60 (2001) 371.
- [9] T.A. Martin, M.V. Ruby, Rem. J. 14 (2004) 35.
- [10] A.A. Juwarkar, A. Nair, K.V. Dubey, S.K. Singh, S. Devotta, Chemosphere 68 (2007) 1996.
- [11] D. Bagot, T. Lebeau, K. Jezequel, Environ. Chem. Lett. 4 (2006) 207.
- [12] J.M. Bandara, H.V. Wijewardena, H.M. Seneviratne, Toxicol. Lett. 198 (2010) 89.
- [13] Y. Zhitong, L. Jinhui, X. Henghua, Y. Conghai, Procedia Environ. Sci. 16 (2012) 722.
- [14] M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J.N. Sahu, B. Sengupta, J. Environ. Manag. 92 (2011) 2355.
- [15] T.M.S. Lima, L.C. Procopio, F.D. Brandao, A.M.X. Carvalho, M.R. Totola, A.C. Borges, Biodegradation 22 (2011) 1007.
- [16] K. Staszak, B. Redutko, K. Prochaska, Polish. J. Chem. Tech. 12 (2010) 62.
- [17] L. Xue, Z. Guang-Ming, H. Jin-Hui, R. Min, Desalination 276 (2011) 136.
- [18] E.R. Martin, Shanahan, J. Colloid Interface Sci. 229 (2000) 168.
- [19] H. Dominguez, J. Colloid Interface Sci. 345 (2010) 293.
- [20] H. Dominguez, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 12422.
- [21] E. Nunez-Rojas, H. Dominguez, J. Colloid Interface Sci. 364 (2011) 417.
- [22] X. Hu, Y. Li, H. Sun, X. Song, Q. Li, X. Cao, Z. Li, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 8910.
- [23] Q. Liu, S. Yuan, H. Yan, X. Zhao, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 2867.
- [24] C.G. Aranda-Bravo, J.G. Mendez-Bermudez, H. Dominguez, J. Molec. Liquid. 200 (2014) 465.
- [25] D. Peredo-Mancilla, H. Dominguez, J. Molec. Graphics Model 56 (2016) 108.
- [26] C.K. Ahn, Y.M. Kim, S.H. Woo, J.M. Park, Hydrometallurgy 99 (2009) 209.
- [27] Y.C. Sharma, V. Srivastava, V.K. Singh, S.N. Kaul, C.H. Weng, Environ. Technol. 30 (2009) 583.
- [28] E. Samper, M. Rodriguez, M.A. de la Rubia, D. Prats, Sep. Purif. Technol. 65 (2009) 337.

- [29] F. Taherian, V. Marcon, N.F. van der Vegt, F. Leroy, *Langmuir* 29 (2013) 1457.
- [30] K.J. Schweighofer, U. Essmann, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3793.
- [31] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269.
- [32] S. de Araujo, M.T. Sonoda, O.E. Piro, E.E. Castellano, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2219.
- [33] A.M. Mohammed, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 22 (2008) 423.
- [34] R.Z. Caminiti, *Naturforsch A36* (1981) 1062.
- [35] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695.
- [36] T.R. Forester, W. Smith, *DL-POLY Package of Molecular Simulation*, CCLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, England, 1996.
- [37] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1993.
- [38] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089.
- [39] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8577.
- [40] T. Stoebe, Z. Lin, R.M. Hill, M.D. Ward, H.T. Davis, *Langmuir* 12 (1996) 337.
- [41] T. Svitova, R.M. Hill, C.J. Radke, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 183185 (2001) 607.

## REFERENCIAS

- [1] Alma D. Román Gutiérrez Judith Prieto Méndez, César A. González Ramírez and Francisco Prieto García.  
Plant contamination and phytotoxicity due to heavy metals from soil and water.  
*Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1):29–44, 2009.
- [2] Jaya Narayan Sahu Bhaskar Sengupta M. A. Hashim, Soumyadeep Mukhopadhyay.  
Review: Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater.  
*Journal of Environmental Management*, 92(1):2355–2388, 2011.
- [3] Y. M. Zheng Y. Z. Huang S. Khan, Q. Cao and Y. G. Zhu.  
Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in beijing, china.  
*Environmental Pollution*, 152(3):686–692, 2008.
- [4] and H. Wang M. K. Zhang, Z. Y. Liu.  
Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice.  
*Communications in Soil Science and Plant Anaylisis*, 41(7):820–831, 2010.
- [5] L. Spadini F. Panfili M. A. Marcus T. A. Kirpichtchikova, A. Manceau and T. Jacquet.  
Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using x-ray microfluorescence, exafs spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling.  
*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9):2163–2190, 2006.
- [6] D. C. Adriano.  
*Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*.  
Springer, 2003.
- [7] R. G. McLaren T.W. Speir M. J. McLaughlin, R. E. Hamon and S. L. Rogers.  
Review: a bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in australia and new zealand.  
*Australian Journal of Soil Research*, 38(6):1037–1086, 2000.

## REFERENCIAS

---

- [8] D.P.Stevens M.J. McLaughlin, B. A. Zarcinas and N. Cook.  
Soil testing for heavymetals.  
*Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11–14):1661–1700, 2000.
- [9] Y. Gao X. Gu W. Ling, Q. Shen and Z.Yang.  
Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils.  
*Australian Journal of Soil Research*, 45(8):618–623, 2007.
- [10] P. Maslin and R. M. Maier.  
Rhamnolipid-enhanced miner- alization of phenanthrene in organic-metal co-contaminated soils.  
*Bioremediation Journal*, 4(4):295–308, 2000.
- [11] Feng X.B. Guo Y.N. Qiu G.L. He, T.R.  
The impact of eutrophication on the biogeo- chemical cycling of mercury species in a reservoir:  
a case study from hongfeng reservoir.  
*Environ. Pollut*, 154(8):56–67, 2008.
- [12] D.A. Gupta.  
Implication of environmental flows in river basin management.  
*Physics and Chemistry of the Earth*, 33(5):298–303, 2008.
- [13] Langston W.J. Bryan, G.W.  
Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference  
to united kingdom estuaries: a review.  
*Environ. Pollut.*, 76(2):89–131, 1992.
- [14] Al-Doush I. Al-Saleh, I.  
Survey of trace elements in household and bottled drinking water samples collected in  
riyadh, saudi arabia.  
*Sci. Total Environ.*, 216(2):181–192, 1998.
- [15] Khan M.A. Alabdula aly, A.I.  
Heavymetals in coolerwaters in riyadh, saudi arabia.  
*Environ. Monit. Assess.*, 157(2):23–28, 2009.
- [16] Q. Guo.  
Increases of lead and chromium in drinkingwater from using cement-mor- tar-lined pipes:  
initial modeling and assessment.  
*J. Hazard. Mater.*, 56(1):188–213, 1997.
- [17] A.K. Volety.

- Effects of salinity, heavy metals and pesticides on health and physiology of oysters in the caloosahatchee estuary, florida.  
*Ecotoxicology*, 17(1):579–590, 2008.
- [18] Sakellari A.-Mihopoulos N. Dassenakis M. Scoullou M.J. Karavoltsos, S.  
Evaluation of the quality of drinking water in regions of greece.  
*Desalination*, 224(1):317–329, 2008.
- [19] Jung A.V.-Baures E. Clement M. Thomas O. Delpla, I.  
Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production.  
*Environ. Int.*, 35(1):1225–1233, 2009.
- [20] Li Y.L.-Zhang B. Cao J.L. Cao Z.G. Domagalski J. Liu, J.L.  
Ecological risk of heavy metals in sediments of the luan river source water.  
*Ecotoxicology*, 18(1):748–758, 2009.
- [21] Zhang X.H.-Tran H. Wang D.Q. Zhu Y.N. Liu, J.  
Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electroplating plant.  
*Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18(9):1623–1632, 2011.
- [22] Lama P.-Aurino S. Naviglio D. Triassi M. Montuori, P.  
Metals loads into the mediterranean sea: estimate of sarno river inputs and ecological risk.  
*Ecotoxicology*, 22(1):295–307, 2013.
- [23] Azab Y.A. Mandour, R.A.  
The prospective toxic effects of some heavy metals overload in surface drinking water of dakahlia governorate.  
*Egypt. Int. J. Occup. Environ. Med.*, 4(2):245–253, 2011.
- [24] Dastjerdi M.V.-Hassanzadeh A. Kiyanzadeh T. Shanbehzadeh, S.  
Heavy metals in water and sediment: a case study of tembi river. j.  
*J. Environ. Public Health*, 2014(2):1–5, 2014.
- [25] M.M. Karim.  
Arsenic in ground water and health problems in bangladesh.  
*Water Res.*, 2000(1):304–310, 2000.
- [26] Rahman M.M.-Das B. Murrill M. Dey S. Mukherjee S.C. Dhar R.K. Biswas B.K. Chowdhury U.K. Ro S. Sorif S. Selim M. Rahman M. Quazi Q. Chakraborti, D.  
Status of groundwater arsenic contamination in bangladesh: A 14-year study report.  
*Water Res.*, 44(1):5789–5802, 2010.

## REFERENCIAS

---

- [27] Huda N.H. Uddin, R.  
Arsenic poisoning in bangladesh.  
*Oman Med. J.*, 26(1):207, 2011.
- [28] Hata A.-Tonegawa H. Yoshida, F.  
Itai-itai disease and the countermeasures against cadmium pollution by the kamiokamine.  
*Environ. Econ. Policy Stud.*, 2(1):215–229, 1999.
- [29] Glanze W.D.-Anderson K.N. Mosby, C.V.  
*MosbyMedical Encyclopedia. The Signet: Revised Edition. St. Louis.*  
New American Library, 1996.
- [30] Omar Al-Attas Tahir Husain Shakhawat Chowdhury, M.A. Jafar Mazumder.  
*Science of the Total Environment*, 569–570(1):476–488, 2016.
- [31] KS Rao, M Mohapatra, S Anand, and P Venkateswarlu.  
Review on cadmium removal from aqueous solutions.  
*International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7):81–103, 2010.
- [32] 17-24 March 2009 IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,  
which met in Lyon.  
*Arsenic, Metals, Fibres and Dusts: Volume 100 C, A review of human carcinogens.*  
International Agency for Research on Cancer, 2012.
- [33] Toxic and hazardous substances.  
U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, 200 Constitution  
Avenue, NW Washington, D.C.  
Part Number:1910.
- [34] CN Mulligan, RN Yong, and BF Gibbs.  
Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review.  
*Engineering Geology*, 60(1):371–380, 2001.
- [35] Todd A Martin and Michael V Ruby.  
Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil.  
*Remediation Journal*, 14(3):35–53, 2004.
- [36] Asha A Juwarkar, Anupa Nair, Kirti V Dubey, SK Singh, and Sukumar Devotta.  
Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils.  
*Chemosphere*, 68(10):1996–2002, 2007.
- [37] Didier Bagot, Thierry Lebeau, and Karine Jezequel.  
Microorganisms for remediation of cadmium-contaminated soils.  
*Environmental Chemistry Letters*, 4(4):207–211, 2006.

- [38] JMRS Bandara, HVP Wijewardena, and HMMS Seneviratne.  
Remediation of cadmium contaminated irrigation and drinking water: A large scale approach.  
*Toxicology letters*, 198(1):89–92, 2010.
- [39] GWRTAC.  
*Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*.  
GWRTAC-E Series, 1997.
- [40] Raymond A. Wuana and Felix E. Okieimen.  
Review article: Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation.  
*ISRN Ecology*, 2011(1):1–20, 2011.
- [41] A. P. Davis and I. Singh.  
Washing of zinc(ii) from contaminated soil column.  
*Journal of Environmental Engineering*, 121(2):174–185, 1995.
- [42] Lee S. Hoshi, M. M.  
A novel treatment train for remediation of pah contaminated soils.  
*Fresenius Environ. Bull.*, 4(1):617–623, 1995.
- [43] Akpor O. B. and Munchie M.  
Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications.  
*International Journal of the Physical Sciences*, 5(12):1807–1817, 2010.
- [44] Surfactant-enhanced aquifer remediation (sear) implementation manual.  
Naval Facilities Engineering Command, Washington, DC 20374-5065.  
NFESC Technical Report TR-2219-ENV.
- [45] R. C. Knox Jeffrey H. Harwell, David A. Sabatini.  
Surfactants for ground water remediation.  
*Colloids and Surfaces A*, 151(1):255–268, 1999.
- [46] Payne J.R. McNabb G.D. Ellis, W.D.  
Treatment of contaminated soils with aqueous surfactants.  
*US EPA*, EPA/600/2-85/129(1):2–85, 1985.
- [47] Gibson T. Ang C. Smith J. Sobczynski R. Abdul, A.  
In-situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site.  
*Ground Water*, 30(1):219–231, 1992.

- [48] Tomson M. McRae T. Kan, A.  
Chemically enhanced removal of residual aviation gasoline in sandy aquifer material - comparison of cosolvents and surfactants.  
*Subsurface Restoration Conference Proceedings, National Center for Groundwater Research, June(Dallas-Tx):21–24, 1992.*
- [49] Sabatini D.A. Harwell J.H. Soerens, T.  
Surfactant enhanced solubilization of residual dnapl: column studies.  
*subsurface Restoration Conference, June(Dallas, TX):21–24, 1992.*
- [50] Katarzyna Staszak, Beata Redutko, and Krystyna Prochaska.  
Removal of metal ions from aqueous solutions by micellar enhanced ultra-filtration (meuf).  
*Polish Journal of Chemical Technology, 12(3):62–65, 2010.*
- [51] Xue Li, Guang-Ming Zeng, Jin-Hui Huang, Dong-Mei Zhang, Liang-Jing Shi, Song-Bao He, and Min Ruan.  
Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with meuf using sds and mixed surfactants.  
*Desalination, 276(1):136–141, 2011.*
- [52] Wen-gang Lei Ruey-an Doong, Ya-Wen Wu.  
Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils.  
*Water Science and Technology, 37(8):65–71, 1998.*
- [53] Joy T. Kunjappu Milton J. Rosen.  
*Surfactants and Interfacial Phenomena, 4th Edition.*  
Wiley, 2012.
- [54] Elaine N. Stasiuk Laurier L. Schramm and D. Gerrard Marangoni.  
Surfactants and their applications.  
*Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 99(2):3–48, 2003.*
- [55] F. Brandão-A. M. Carvalho M. Tótola T. Lima, L. Procópio and A. Borges.  
Simultaneous phenanthrene and cadmium removal from contaminated soil by a ligand/biosurfactant solution.  
*Biodegradation, 22(1):1007–1015, 2011.*
- [56] ed. David R. Lide.  
*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Editon.*  
CRC Press/Taylor and Francis, 2009-2010.
- [57] Martin E. R. Shanahan.  
Difussion effects in the wetting of a contaminated surface.

- 
- Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1):168–173, 2000.
- [58] William G Hoover.  
Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions.  
*Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [59] Akira Satoh.  
*Introduction to practice of molecular simulation: molecular dynamics, Monte Carlo, Brownian dynamics, Lattice Boltzmann and dissipative particle dynamics*.  
Elsevier, 2010.
- [60] Mike P Allen and Dominic J Tildesley.  
*Computer simulation of liquids*.  
Oxford university press, 1993.
- [61] Loup Verlet.  
Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules.  
*Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [62] R.W. Hockney.  
The potential calculation and some applications.  
*Methods Comput. Phys.*, 9(1):136–211, 1970.
- [63] D.E. Potter.  
*Computational Physics*.  
Gwo Shing, 1972.
- [64] TR Forester and W Smith.  
Dl-poly package of molecular simulation; cclrc, daresbury laboratory: Daresbury, warrington, england, 1996.  
*There is no corresponding record for this reference*.
- [65] Apostolos Giannis, Evangelos Gidakos, and Antigoni Skouta.  
Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil.  
*Desalination*, 211(1):249–260, 2007.
- [66] Karl J Schweighofer, Ulrich Essmann, and Max Berkowitz.  
Simulation of sodium dodecyl sulfate at the water- vapor and water- carbon tetrachloride interfaces at low surface coverage.  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19):3793–3799, 1997.

- [67] Hector Domínguez.  
Structural transition of the sodium dodecyl sulfate (sds) surfactant induced by changes in surfactant concentrations.  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 115(43):12422–12428, 2011.
- [68] Oscar E. Piro Eduardo E. Castellano Alexandre S. de Araujo, Milton T. Sonoda.  
Development of new  $cd^{2+}$  and  $pb^{2+}$  lennard-jones parameters for liquid simulations.  
*Phys. Chem. B*, 111(1):2219–2224, 2007.
- [69] HJC Berendsen, JR Grigera, and TP Straatsma.  
The missing term in effective pair potentials.  
*Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [70] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen.  
Particle mesh ewald: An  $n, \tilde{O} \log(n)$  method for ewald sums in large systems.  
*The Journal of chemical physics*, 98(12):10089–10092, 1993.
- [71] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G Pedersen.  
A smooth particle mesh ewald method.  
*The Journal of chemical physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [72] Fereshte Taherian, Valentina Marcon, Nico FA van der Vegt, and FreÅdeÅric Leroy.  
What is the contact angle of water on graphene?  
*Langmuir*, 29(5):1457–1465, 2013.
- [73] C. F. Morel.  
Surface tension of molten salts and contact angle measurements of molten salts on solids.  
*Euratom*, 1(1):1–44, 1970.
- [74] B. Cao, H. Mei, L. Wang, X. Fu, Z. Zhang, and X. Lin.  
The equivalent dissolved salt deposit density of contamination on surface of silicone rubber.  
*Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pages 676–679, 2015.
- [75] A. G. Banpurkar A. V. Limaye M. Sastry, A. Gole and S. B. Ogale.  
Variation in viscous fingering pattern morphology due to surfactant-mediated interfacial recognition events.  
*Current Science*, 81(2):191–193, 2001.
- [76] J.S. Bernardes, C.A. Rezende, and F. Galembeck.  
Morphology and self-arraying of sds and dtab dried on mica surface.  
*Langmuir*, 26(11):7824–7832, 2010.

- [77] André F. de Moura e Luiz C. G. Freitas José Maria Pires.  
Investigatin the spontaneous formation of sds micelle in aqueous solution using a coarse-grained force field.  
*Quim. Nova*, 35(5):978–981, 2012.

