



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**USO DE UN SURFACTANTE ANIÓNICO DEPOSITADO SOBRE
GRAFITO PARA LA RETENCIÓN DE MOLÉCULAS DE CO₂: UN
ESTUDIO SIMULACIONAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HUGO ESPINOSA JIMÉNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: **Luis Miguel Trejo Candelas**

VOCAL: Profesor: **José Luis López Cervantes**

SECRETARIO: Profesor: **Héctor Domínguez Castro**

1er. SUPLENTE: Profesor: **Federico Daniel Sandoval Ibarra**

2° SUPLENTE: Profesor: **Laura Domínguez Dueñas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES - UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Héctor Domínguez Castro

SUSTENTANTE (S):

Hugo Espinosa Jiménez

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por otorgarme una educación de calidad y fomentar mi gusto por la ciencia y la investigación.

A mi asesor el Dr. Héctor Domínguez Castro por sus enseñanzas y consejos para la realización de este trabajo de investigación, asimismo al Instituto de Investigaciones en Materiales por proveerme de sus instalaciones y a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por el tiempo otorgado en la supercomputadora Miztli.

A los miembros del jurado por el tiempo dedicado para la revisión de este escrito y por sus valiosas observaciones para mejorar mi proyecto de tesis.

A mi madre, la madre más maravillosa del mundo, no existen palabras para describir lo mucho que te quiero. Te agradezco infinitamente todo lo que has hecho por mí y por mis hermanos, este trabajo va dedicado especialmente para ti.

A mi padre que me cuida desde donde quiera que esté.

A mis hermanos: Alma, Mariana, Lidia y José Juan, gracias por todo su cariño y apoyo constante.

Al profesor Enrique Valencia Alvarado por sus enseñanzas y su amistad, gracias por promover en mí el gusto por las matemáticas y la docencia. De igual forma a David, gracias por los consejos y por tu gran amistad.

A mis grandes amigos con los que comparto el gusto por el fútbol: Frank, Tenquedo, Jona, Kike, Rafa y Juanito, los poderosos porcinos, gracias por los buenos momentos.

A mis amigas QA's: Magda, Silvia y Mafer, gracias por apoyarme en momentos difíciles y porque en ustedes encontré a mis mejores amigas.

A todos mis amigos de la licenciatura con los que compartí momentos agradables desde primer semestre hasta la culminación de este trabajo, a mis amigos del grupo de Simulación Molecular, principalmente a Ana por todo su apoyo, y a mis amigos de toda la vida que siempre he valorado y procurado. Muchas gracias por su amistad.

A una persona muy especial que me acompañó a lo largo de mi carrera universitaria, en verdad, gracias por todo y por siempre creer en mí, siempre me dabas ánimos cuando lo necesitaba y siempre estuviste ahí para apoyarme. Con mucho cariño te dedico el presente trabajo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, clave IN102017. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Hipótesis	1
1.3. Objetivos.....	1
1.4. Resumen	2
Capítulo 2. Marco teórico	4
2.1. Adsorción sobre superficies sólidas	4
2.1.1. Grafito	6
2.2. Moléculas surfactantes	8
2.1.1. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS).....	10
Capítulo 3. Metodología	12
3.1. Simulación computacional.....	12
3.1.1. Dinámica molecular	13
3.1.2. Algoritmos de integración	14
3.1.2.1. Algoritmo de Verlet	14
3.1.2.2. Algoritmo <i>salto de rana</i>	15
3.1.3. Parámetros de simulación	16
3.1.3.1. Condiciones iniciales	16
3.1.3.2. Condiciones periódicas de frontera.....	17
3.1.3.3. Convención de mínima imagen.....	19
3.1.3.4. Radio de corte.....	19
3.1.4. Potenciales de interacción	21
3.1.4.1. Potenciales intermoleculares	21
3.1.4.2. Potenciales intramoleculares	24

3.1.5. Paquete GROMACS.....	26
3.2. Modelos.....	28
3.2.1. Modelo de pseudoátomos.....	28
3.2.2. Modelo de sitios virtuales para el CO ₂	28
3.2.3. Configuración inicial.....	31
Capítulo 4. Resultados y discusión	36
Capítulo 5. Conclusiones.....	55
5.1. Trabajo a futuro.....	57
Capítulo 6. Apéndices	58
Bibliografía.....	63

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Motivación.

Con el propósito de disminuir el impacto en el ambiente ocasionado por las actividades humanas, se ha incrementado de forma considerable el estudio de materiales porosos que se utilizan ampliamente en el campo de la adsorción debido a que pueden retener contaminantes tanto en agua como en aire. Por otra parte, son cada vez mayores los esfuerzos encaminados al desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ que permitan mitigar su impacto al ambiente. En tal sentido, el uso de sólidos porosos es una buena alternativa para la adsorción de este gas.

1.2. Hipótesis.

Se determinará la efectividad de una superficie de grafito modificada con un surfactante aniónico en el proceso de adsorción de CO₂, la cual tendrá una mayor capacidad adsortiva.

1.3. Objetivos.

- Estudiar el proceso de adsorción de dióxido de carbono en una superficie de grafito en dos escenarios diferentes: una superficie sin modificar y una superficie modificada con un surfactante aniónico.
- Estudiar las interacciones que se llevan a cabo entre el CO₂ y el surfactante utilizado para favorecer o desfavorecer la adsorción.
- Determinar la eficacia del modelo empleado para la retención de moléculas de CO₂ y su utilidad como aplicación en la problemática del cambio climático.

1.4. Resumen.

En 1992, la preocupación de la comunidad internacional por el cambio climático dio lugar a la creación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMCC). El objetivo fundamental de la Convención es la “estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida una interferencia antropógena peligrosa en el sistema climático”. Desde esa perspectiva, el contexto en que se basa el presente trabajo es el de disminuir las emisiones de CO₂, de conformidad con la meta internacional de estabilizar las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero.

La mayor parte de los escenarios del uso de energía mundial prevé un aumento sustancial de las emisiones de CO₂ a lo largo de este siglo, como se ha dado en los últimos años (figura 1.1), si no se adoptan medidas específicas para mitigar el cambio climático. Asimismo, sugieren que el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles al menos hasta mediados de siglo [1,2].

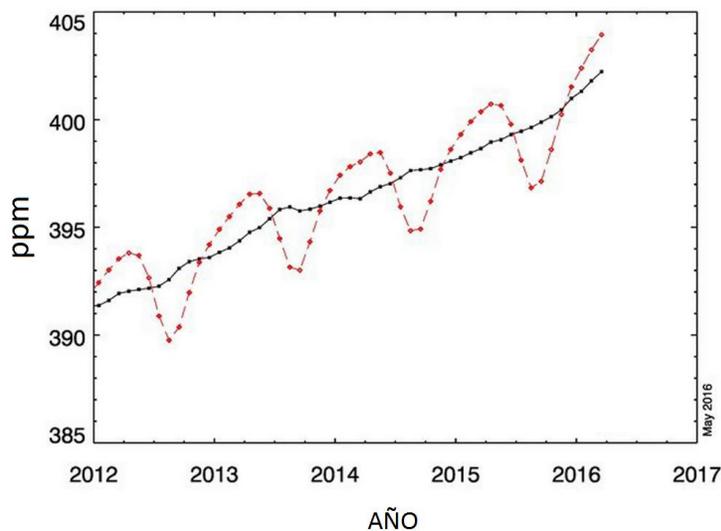


Figura 1.1. Niveles de concentración de CO₂ en partes por millón (ppm) a nivel global. En rojo, la fluctuación estacional, y en negro, la media.

Fuente: ONU

Los problemas ambientales causados por la emisión excesiva de CO₂ son en la actualidad un reto para la comunidad científica que busca idear la tecnología necesaria para reducir o acabar con la emisión de este gas contaminante. Una de las corrientes de estudio consiste en reducir las concentraciones ya presentes; en este sentido existen un gran número de materiales con potencial capacidad de

captura. En tiempos recientes, diferentes materiales adsorbentes como grafito, zeolitas y algunas variedades de dióxido de silicio son usados para retener dióxido de carbono.

Para mejorar el proceso de adsorción en estos materiales se ha tomado como modelo modificar superficies sólidas por medio de surfactantes, ya que el método de adsorción en superficies modificadas con estas moléculas ha demostrado ser una opción viable para la remoción de contaminantes orgánicos [3].

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

Una característica importante de las simulaciones por computadora es que hacen posible estudiar sistemas en condiciones extremas de temperatura y presión que de otra forma no sería posible estudiar. Permiten analizar algunos detalles muy sutiles de la estructura y movimiento molecular, por ejemplo en catálisis heterogénea, conducción de iones o acción de enzimas, los cuales son muy difíciles de monitorear experimentalmente.

En este contexto, las simulaciones sirven entre otras cosas para probar teorías y reinterpretar resultados experimentales, además, los resultados que se originan de una simulación pueden ser comparados con los resultados que son producto de la experimentación real.

Es por ello que en este trabajo se busca construir un modelo computacional basado en dinámica molecular que ayude a reproducir el proceso de adsorción de dióxido de carbono en superficies modificadas, con el cual se verificará la eficacia de este modelo.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Adsorción sobre superficies sólidas

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, generalmente sólida, por ello se considera un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama *adsorbato* y la fase donde se adsorbe se llama *adsorbente* [4].

Podemos distinguir dos comportamientos límite de adsorción: fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

Adsorción física o fisisorción es el fenómeno en el cual las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de van der Waals (interacciones dipolares, interacciones de dispersión y/o inducción). Las características propias de la fisisorción son:

- i) Es una interacción débil.
- ii) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas), en el que la energía liberada, ΔH_{ads} , aproximadamente 20-40 kJ/mol, son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida [5].
- iii) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- iv) La fisisorción es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente y las fuerzas que intervienen en la interacción adsorbato-adsorbente son débiles, del orden de 100 veces menor que un enlace químico, por lo que las uniones adsorbato-adsorbente no están direccionadas. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente porque se puede inducir

la creación de una molécula polar que puede atraerse electrostáticamente.

- v) Debido a estas fuerzas, el fenómeno de fisisorción es fácilmente reversible y se lleva a cabo de forma natural, es decir, hay adsorción y desorción durante el proceso de adsorción física. Análogamente, la fisisorción es muy dependiente de la temperatura, ya que ésta produce un decremento de las fuerzas intermoleculares y en consecuencia ocurre una mayor desorción.
- vi) La fisisorción se produce en multicapas (figura 2.1). Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación [4].

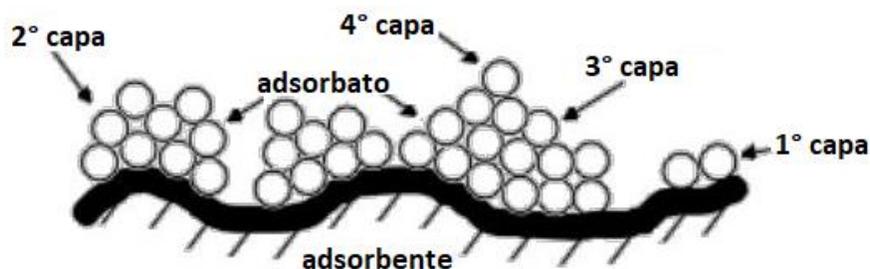


Figura 2.1. Fisisorción en multicapas. [4]

La adsorción química o quimisorción implica moléculas de gas unidas a la superficie sólida formando un enlace químico fuerte y cuyas características son:

- i) Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción, generalmente enlaces químicos de tipo covalente.
- ii) Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H_{ads} \approx (100 - 500) \text{ kJ/mol}$. Si en la quimisorción se produce formación y ruptura de enlaces se podrían esperar valores de ΔH_{ads} tanto positivos como negativos al igual que en las reacciones químicas ordinarias. Sin

embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente, la razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce $\Delta S < 0$ y necesariamente $\Delta H < 0$. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia o tiene una elevada movilidad sobre la superficie [5].

- iii) La quimisorción es específica, ya que las moléculas de adsorbato forman enlaces químicos en determinadas localizaciones de la superficie del adsorbente, también llamadas *sitios activos*, por lo que la unión adsorbato-adsorbente está direccionada.
- iv) Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- v) En general, la quimisorción implica la ruptura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en fase gaseosa [4].

2.1.1. Grafito

El grafito es la forma alotrópica más estable del carbono. Según el estudio realizado por Ergun [6], los átomos de carbono en el grafito están colocados en láminas de forma que cada átomo está rodeado de otros tres a una distancia de 0.142 nm. Como se observa en la figura 2.2, las láminas están situadas paralelamente en el cristal, siendo la distancia entre ellas de 0.335 nm, demasiado grande como para que pueda existir un verdadero enlace químico; es decir, dichas láminas están unidas por fuerzas mucho más débiles.

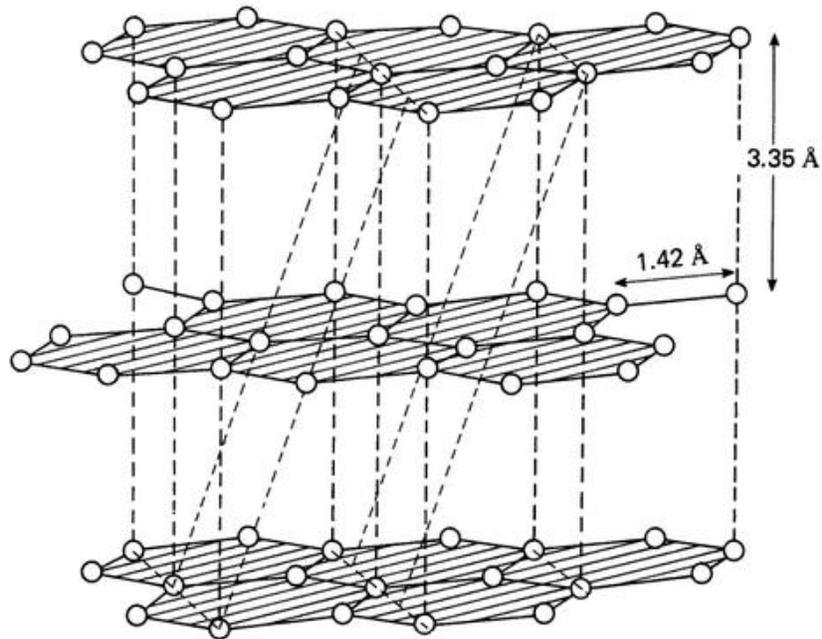


Figura 2.2. Estructura atómica de un cristal perfecto de grafito. [6]

La distancia que corresponde a un enlace sencillo carbono-carbono es de 0.154 nm, mientras que la que corresponde a un doble enlace es de 0.133 nm; por lo tanto, la distancia entre átomos de carbono en las láminas de grafito es intermedia (0.142 nm) muy parecida a la encontrada en la molécula de benceno, ya que existe un carácter parcial de doble enlace.

El átomo de carbono tiene seis electrones en su estado fundamental con una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, siendo posible que adquiera una hibridación sp^2 . Los átomos de carbono con esta hibridación se unen a los otros átomos de carbono en un plano con ángulos de 120° , dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen una lámina. Al tener una hibridación sp^2 cada átomo de carbono posee un orbital atómico tipo p perpendicular al plano de la lámina y cuyo traslapamiento con otro orbital p forma un orbital molecular π con dos electrones alojados en su interior (figura 2.3a). Estos orbitales moleculares se encuentran deslocalizados por toda la capa y se extienden completamente en todo el plano, con lo que los electrones tienen libertad de movimiento de un orbital a otro (figura 2.3b).

Como los electrones se mueven libremente, el grafito es un buen conductor de electricidad en dirección de los planos de los átomos de carbono. La dureza del grafito se debe a los enlaces covalentes; sin embargo, como las capas se mantienen unidas por fuerzas débiles de van der Waals, se pueden deslizar entre sí. Por esta razón, el grafito es untuoso al tacto, y esta propiedad lo hace útil como lubricante. También se utiliza en los lápices, en las cintas de impresoras para computadoras y en máquinas de escribir [7].

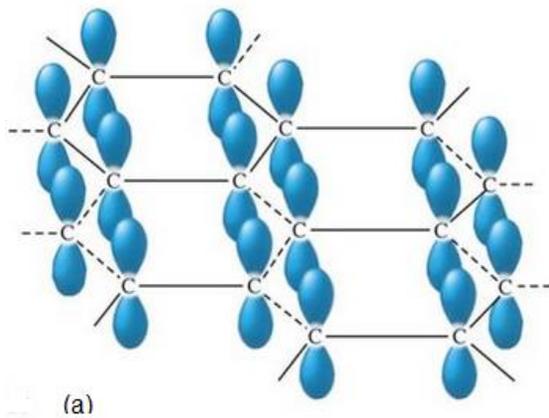


Figura 2.3a. Hibridación sp^2 de los átomos de carbono, se observan los orbitales tipo p perpendiculares a la superficie de grafito. [6]

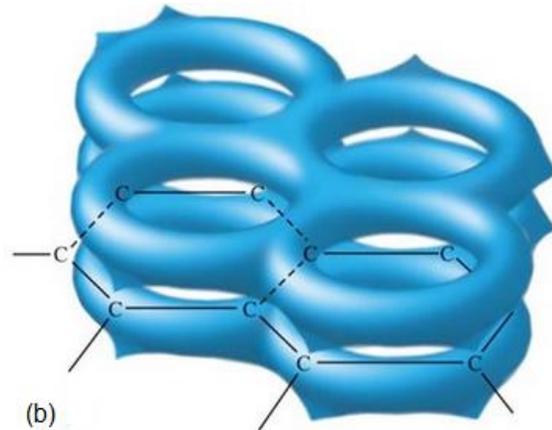


Figura 2.3b. Traslapamiento de los orbitales p perpendiculares a la placa de grafito, donde los electrones se mueven libremente. [6]

2.2. Moléculas surfactantes

La palabra surfactante es un término que proviene de “**surface active agent**” (agente activo de superficie). Estas moléculas son sustancias que presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que se encuentran o bien la tensión superficial de la interfase si hubiera otra fase presente.

Para que una sustancia sea un surfactante se requiere que contenga dos grupos en su estructura: un grupo polar o hidrófilo (que tiene afinidad por el agua) y otro no polar o hidrófobo (que es repelido por el agua). De acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas se clasifican en 4 grupos:

1. Aniónicos: son aquellos que se ionizan en disolución y donde el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos o inorgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , etc.) y una parte hidrofóbica correspondiente a la fracción orgánica (cadena alquílica lineal o ramificada entre 10 y 14 átomos de carbono) unida a un grupo polar que generalmente son los grupos aniónicos COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , etcétera. Son de importancia por su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial. Son del tipo sulfonato, sulfato, fosfato, entre otros.
2. Catiónicos: compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivados de ácidos grasos o de un derivado petroquímico con un nitrógeno cargado positivamente que para mantener la neutralidad eléctrica está asociado a un anión que suele ser Cl^- , Br^- , OH^- , SO_4^{2-} , etcétera. La mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de alquilaminas. La cadena larga de carbonos es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado generalmente lo constituye un grupo amonio cuaternario; existen diferentes tipos: derivados de imidazolina, óxidos de amina y sales de aminas que en disolución acuosa se ionizan, quedando el grupo hidrófobo cargado positivamente. Son importantes en la industria por su eficiencia bactericida y germicida.
3. No iónicos: son surfactantes que no se ionizan en disolución, por lo cual tienen la ventaja de que son estables en la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda o dura. Su naturaleza química los hace compatibles con otros surfactantes catiónicos, aniónicos y coloides cargados. Por otra parte, sus características los hacen altamente valiosos como materias primas para la formulación de diversos productos para la industria de la agricultura, curtido, látex, textiles, pinturas y limpiadores. El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos

débilmente solubilizantes (hidrofílicos), por ejemplo enlaces etéreos y grupos hidroxilo. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte salvo que no hay ionización. Algunos tipos de surfactantes no iónicos son: alcoholes grasos polioxietilenados, ácidos grasos polioxietilenados y derivados de sorbitán.

4. Anfotéricos: estos compuestos presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos. Formados por una cadena grasa (grupo no polar), y como parte polar, por lo general, un grupo carboxilato y un grupo amonio cuaternario. Son productos estables en sistemas ácidos y alcalinos, primordiales en el área cosmética por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión. La carga eléctrica de la parte hidrofílica cambia en función del pH del medio, mostrando una estructura zwitteriónica a un pH intermedio. Las betaínas son comúnmente clasificadas como surfactantes anfotéricos.

En general, las propiedades y comportamiento de los surfactantes se deben al carácter dual de sus moléculas: grupos hidrófilos como: ácidos, ésteres, amidas, aminas, éteres, alcoholes, etcétera y grupos hidrófobos como cadenas alquílicas lineales de 8 a 18 carbonos derivados de ácidos grasos o unidas a núcleos aromáticos; es así como el antagonismo entre las dos secciones y su equilibrio es la que da al compuesto sus propiedades activas de superficie [8, 9,10].

2.2.1. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)

El SDS, también conocido como lauril sulfato de sodio (SLS), es un tipo de surfactante aniónico cuya fórmula molecular es $C_{12}H_{25}SO_4Na$, la cual se representa en la figura 2.4. Tiene un punto de fusión de 479 K y una densidad de 1.01 g/cm^3 a condiciones estándar (25°C y 1 atm), su masa molar es de 288.38 g/mol [11].

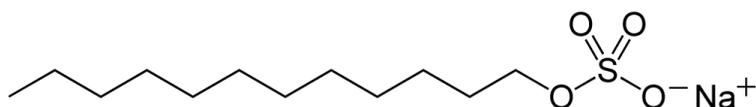


Figura 2.4. Esquema molecular del SDS.

Es parte de los compuestos conocidos como alquilsulfatos, ya que presenta una cadena hidrocarbonada y un radical sulfonado que le da las características de anfifilicidad requeridas en un detergente, formado por una parte polar y una parte no polar; la parte no polar es el grupo alquilo constituido por la cadena hidrocarbonada, el grupo polar es el anión sulfato SO_4^{2-} que, para mantener la neutralidad eléctrica, está asociado a un catión Na^+ .

Es un producto derivado de los aceites de coco y de palma, lo cual lo hace muy barato. Se utiliza principalmente en productos de limpieza de motores, limpiadores de pisos y jabones para autos, también se encuentra en algunas pastas de dientes y en diversos jabones para baño por sus propiedades espumantes. El SDS provoca aftas y dermatitis si se expone a la piel [12].

Es el surfactante aniónico más estudiado. Se han realizado estudios teóricos de la interacción de esta molécula con diferentes interfases líquido/vapor y sólido/líquido [13,14].

Los parámetros intermoleculares e intramoleculares utilizados en este trabajo se encuentran reportados en la literatura por Schweighofer y colaboradores [15] y se anexan en el apéndice A y en el apéndice B, respectivamente.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.

3.1. Simulación computacional

La simulación computacional es una herramienta complementaria que, haciendo uso intensivo de las computadoras, se utiliza para simular y estudiar el comportamiento de sistemas complejos mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas en un modelo teórico. La aplicación de esta técnica nos puede proporcionar información relevante acerca del comportamiento dinámico de dichos sistemas.

Por medio de un buen modelo computacional se pueden reproducir experimentos de laboratorio y probar modelos teóricos existentes, además de que, al variar libremente sus parámetros, se obtendrían resultados imposibles de alcanzar experimentalmente.

Una característica clave de los modelos computacionales actuales es que son capaces de estudiar un sistema físico, químico o biológico en múltiples niveles, incluyendo procesos moleculares, así como las interacciones entre proteínas y cómo dichas interacciones producen cambios a nivel microscópico [16,17].

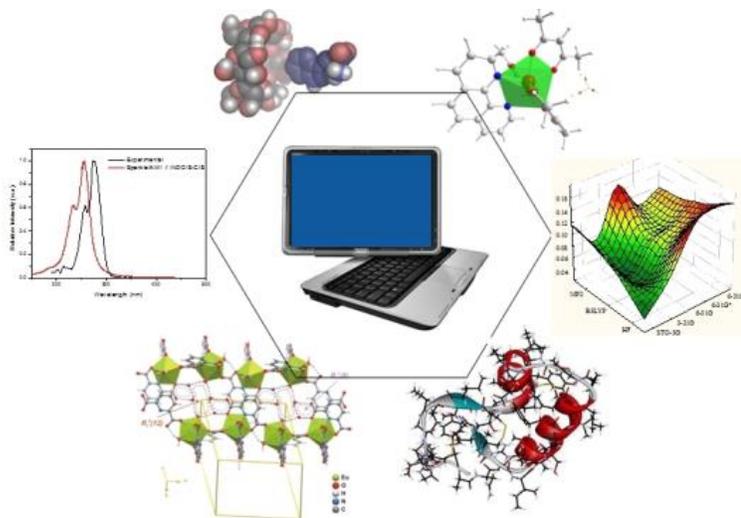


Figura 3.1. Simulación computacional: una herramienta novedosa. [17]

3.1.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular (MD, Molecular Dynamics) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones de movimiento de Newton:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i \quad \dots\dots\dots \text{Ec. (3.1)}$$

Donde $i=1\dots N$, m_i es la masa de la i -ésima partícula, F_i es la fuerza total ejercida y $\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}$ es la aceleración que experimenta dicha partícula.

Por lo tanto, la fuerza que se ejerce sobre cada partícula sometida a un potencial $V = V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ es:

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. (3.2)}$$

Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por resolución simultánea de las ecuaciones 3.1 y 3.2, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de frontera adecuadas. MD es un método de modelado y simulación a nivel atomístico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen el material o sistema de estudio [18,19].

Por medio de MD, se pueden calcular diferentes propiedades fisicoquímicas del sistema como la energía libre, entropía, solubilidad, viscosidad, presión, temperaturas de cambio de fase, y en sistemas biológicos, permite medir la fuerza de interacción entre posibles fármacos y sus dianas biomoleculares o receptores, e incluso, describir el comportamiento de una proteína y moléculas complejas bajo ciertas condiciones, por mencionar algunas de sus capacidades. Si bien, las ecuaciones del movimiento no describen el sistema a nivel cuántico (lo cual

requeriría una capacidad de cálculo extremadamente grande), este tipo de estudios han mostrado buena correlación con resultados experimentales, y se pueden realizar con equipos de cómputo ciertamente convencionales, pero que cumplan ciertas especificaciones técnicas [19,20].

3.1.2. Algoritmos de integración

Existen varios métodos para la resolución de las ecuaciones 3.1 y 3.2, entre los más comunes utilizados en MD se encuentran los basados en diferencias finitas, tal es el caso del algoritmo de Verlet y su modificación conocida como algoritmo *salto de rana* (leap-frog).

3.1.2.1. Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet fue propuesto por Loup Verlet en 1967 [21], consiste en calcular las posiciones y las velocidades por medio del desarrollo en series de Taylor alrededor de la posición $r_i(t)$ en los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^n) \quad \dots\dots\dots \text{Ec. (3.3)}$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^n) \quad \dots\dots\dots \text{Ec. (3.4)}$$

Donde Δt es el tiempo de integración (time-step), el cual es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro, $a_i(t)$ es la aceleración de la partícula y se calcula utilizando la masa m_i de la partícula y la fuerza F_i ; $O(\Delta t^n)$ es el error de truncamiento y depende del tamaño del tiempo de integración, por lo tanto implica que un Δt pequeño no permite que los errores se amplifiquen.

Al sumar las ecuaciones 3.3 y 3.4 y reordenando términos se obtiene una expresión para la posición al tiempo $t + \Delta t$:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) + a_i(t)\Delta t^2 - r_i(t - \Delta t) \quad \dots\dots\dots \text{Ec. (3.5)}$$

La ecuación 3.5 no depende de la velocidad, pero se puede obtener la posición de la partícula a un tiempo $t + \Delta t$ si se conoce la fuerza ejercida sobre dicha partícula.

Consecuentemente, al restar las ecuaciones 3.3 y 3.4 y reordenando la nueva ecuación se obtiene una expresión para la velocidad en términos de las posiciones:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \dots\dots\dots \text{Ec. (3.6)}$$

Con la ecuación 3.6 se calcula la energía cinética del sistema y en consecuencia la energía total del sistema.

Las ecuaciones anteriormente descritas se resuelven para cada una de las partículas que componen el sistema, moviendo todas estas partículas de un tiempo t a un tiempo $t + \Delta t$, repitiendo el proceso hasta que el sistema alcance el equilibrio.

3.1.2.2. Algoritmo *salto de rana*

El algoritmo *salto de rana* representa una mejora al algoritmo de Verlet [22], se comienza reescribiendo la ecuación de Verlet (ecuación 3.3) sin el error de truncamiento:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \left(v_i(t) + \frac{1}{2} a_i(t) \Delta t \right) \Delta t \dots\dots\dots \text{Ec. (3.7)}$$

Donde el término $v_i(t) + \frac{1}{2} a_i(t) \Delta t$ corresponde a $v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$, llegando a la ecuación 3.8:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \dots\dots\dots \text{Ec. (3.8)}$$

Posteriormente, se obtiene la ecuación 3.9 a partir del desarrollo de $v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$:

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a_i(t) \Delta t \dots\dots\dots \text{Ec. (3.9)}$$

Los datos de entrada son la posición $r_i(t)$ y la aceleración $a_i(t)$ junto con la velocidad correspondiente a un medio paso $-\frac{\Delta t}{2}$ (mid-step), $v_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)$. La ecuación 3.9 es implementada primero y de este modo se obtiene el valor para el siguiente medio paso $v_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$. Durante este paso las velocidades pueden ser calculadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left[v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \dots\dots\dots \text{Ec. (3.10)}$$

Esta ecuación es necesaria para que la energía pueda ser calculada a un tiempo t , además de cualquier otra cantidad que requiera posiciones y velocidades en el mismo instante.

La ecuación 3.10 se implementa en la ecuación 3.8 que proporciona las nuevas posiciones, repitiéndose el proceso hasta alcanzar el equilibrio del sistema.

3.1.3. Parámetros de simulación

Para llevar a cabo una simulación típica de dinámica molecular debemos considerar algunos parámetros importantes para reproducir eficazmente el modelo a estudiar, algunos de ellos, como los algoritmos de integración, ya se mencionaron anteriormente.

3.1.3.1. Condiciones iniciales

Para comenzar una simulación molecular es importante establecer qué propiedades se desean estudiar y elegir adecuadamente el número de partículas que estarán presentes en dicha simulación, así como también el ensamble donde se realizará, los parámetros a utilizar, el potencial de interacción, etcétera.

Inicialmente se deben asignar posiciones y velocidades a la N partículas del sistema. Si se desea simular un gas, una estrategia común para seleccionar las

posiciones es considerar un arreglo aleatorio, consecutivamente a una temperatura, presión y densidad característica de la fase gaseosa el arreglo se modificará. Las velocidades asignadas a cada partícula se seleccionan mediante una distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura deseada (ecuación 3.11) [23].

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots \text{Ec. (3.11)}$$

La ecuación 3.11 es la probabilidad de que una partícula i con masa m_i tenga una velocidad v_i a una temperatura T , k_B es la constante de Boltzmann. Se puede partir desde una velocidad cero o bien partir de dicha ecuación.

3.1.3.2. Condiciones periódicas de frontera

Considerando que el sistema a estudiar está contenido en una celda de simulación, se debe tomar en cuenta que el comportamiento que presentarán las partículas en las paredes de dicha celda será distinto al comportamiento de las partículas en bulto, por lo que es necesario implementar condiciones periódicas de frontera para evitar estos efectos de superficie, lo cual consiste en replicar el arreglo original en todas las direcciones para formar una red infinita.

Durante el transcurso de la simulación, si una partícula de la celda original se mueve, las partículas de las celdas imagen se moverán de la misma forma, por lo que si una partícula sale de la celda original su partícula imagen entrará por el lado opuesto, como se observa en la figura 3.2a. De esta forma se conserva el número total de partículas que se encuentran en la celda original [19,24].

En algunos casos, como en el estudio de adsorción que se llevó a cabo, no es apropiado emplear condiciones periódicas de frontera en el eje de coordenadas z , ya que, al tener una superficie paralela al plano xy y además ubicada en $z = 0$, las moléculas en la región por encima de la superficie tienden a interactuar con la parte inferior de dicha superficie, por lo que es necesario implementar un potencial en $z = L$ para que cualquier molécula de adsorbato invierta su velocidad si alcanza el plano a la altura L , este potencial adquiere la misma periodicidad que la celda de

simulación (figura 3.2b). Si L es suficientemente grande, este límite reflector no influirá en el comportamiento de las moléculas.

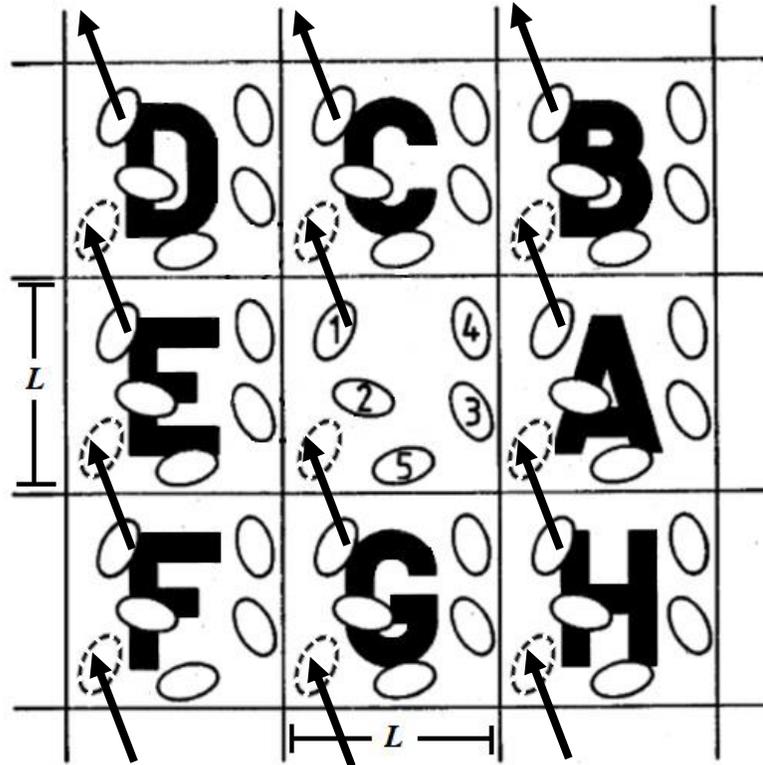


Figura 3.2a. Condiciones periódicas de frontera. Si una partícula sale de la celda original su partícula imagen entrará por el lado opuesto. [24]

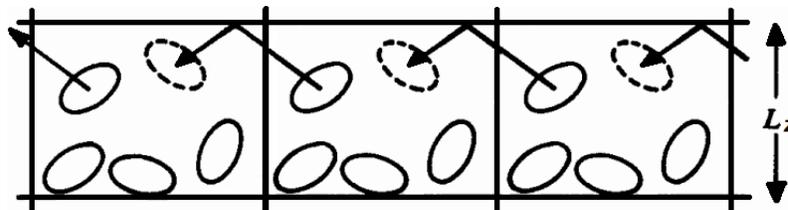


Figura 3.2b. Condiciones periódicas (en el eje z) usadas en la simulación de adsorción de CO_2 . Hay una frontera reflectora a una altura L_z . [24]

3.1.3.3. Convención de mínima imagen

Para un sistema de N partículas, al evaluar las fuerzas con las que interactúan, se requiere de un mayor tiempo computacional debido a que se consideran las interacciones entre la i -ésima partícula y las $N-1$ partículas restantes, además, para un sistema donde se emplean condiciones periódicas de frontera, también se deben considerar las interacciones de cada partícula con las imágenes del sistema, por lo que es necesario aplicar una técnica que permita ahorrar tiempo en esta tarea; con la convención de mínima imagen se construye una celda imaginaria de igual dimensión y forma que la celda original alrededor de la partícula i , de manera que sólo se consideran las interacciones entre la partícula i con las partículas en esta celda imagen (figura 3.3), es decir, si nos fijamos en la partícula 1, todas las partículas que interactúan con ella son aquellas cuyos centros caen en la celda que se ha construido. Adicionalmente, si se incluye un corte en la interacción, el número de interacciones a calcular se reduce aún más [19,24].

El mismo procedimiento se efectúa para cada una de las partículas contenidas en la celda de simulación original.

3.1.3.4. Radio de corte

Aún con la convención de mínima imagen el número de interacciones de N partículas sigue siendo considerable, siendo éste del orden de $\frac{1}{2}N(N-1)$, sin embargo, al considerar potenciales de corto alcance es posible aplicar un radio de corte (cutoff). El radio de corte delimita la interacción de una partícula con sus vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c centrada en esta partícula, por lo cual, fuera de este límite, las interacciones se consideran nulas (figura 3.3).

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

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \dots\dots\dots \text{Ec. (3.12)}$$

La ecuación 3.12 se conoce como *potencial truncado*. Ahora el número de interacciones a calcular (interacciones a pares) se ha reducido a $\frac{4\pi r_c^3}{3L^3}$ [24].

De la figura 3.3 se observa que el radio de corte no puede ser mayor a $\frac{1}{2}L$, lo que es consistente con la convención de mínima imagen; usualmente, el radio de corte adecuado se elige convenientemente para reducir el tiempo de cómputo y conociendo la naturaleza de las interacciones, en este estudio simulacional se utilizó un radio de corte de 15 Å.

Por consecuencia, al utilizar un potencial truncado, las propiedades termodinámicas pueden variar de las calculadas con un potencial completo, por lo que al elegir un radio de corte mayor, menores serán las desviaciones introducidas por este truncamiento de potencial.

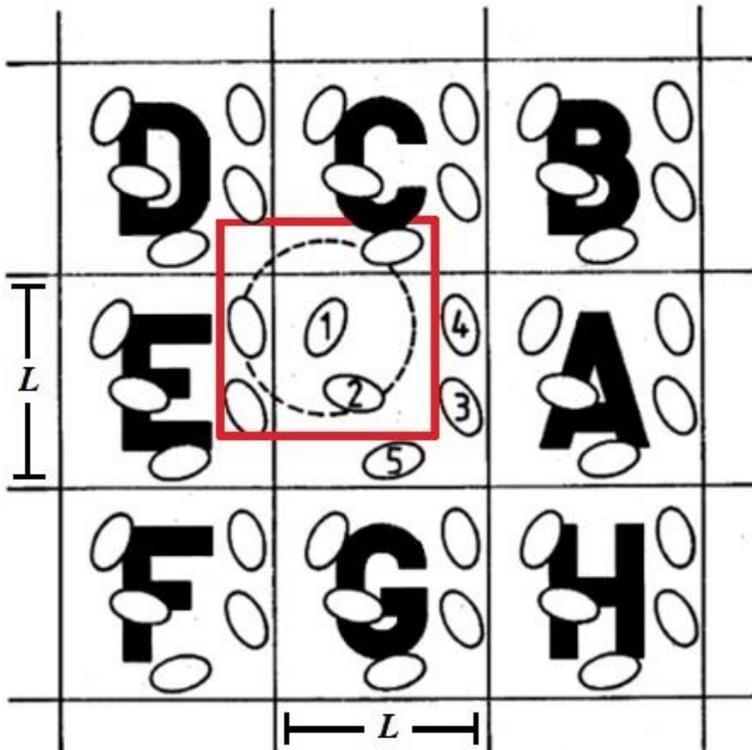


Figura 3.3. Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional. La celda central contiene cinco partículas, la celda que se construye (de color rojo) también contiene cinco partículas y un radio de corte representado por un círculo punteado. [24]

3.1.4. Potenciales de interacción

Los potenciales de interacción moleculares son un conjunto de ecuaciones que determinan el comportamiento de un sistema de partículas. En las simulaciones moleculares son de mucha utilidad estos potenciales de interacción ya que a nivel atómico ocurren interacciones entre pares de átomos, de esta manera los potenciales de interacción se dividen en dos tipos de contribuciones: potenciales intermoleculares y potenciales intramoleculares (ecuación 3.13).

$$U(r^{(N)}) = U_{\text{inter}} + U_{\text{intra}} \dots \dots \dots \text{Ec. (3.13)}$$

Por lo tanto, un potencial de interacción describiría las interacciones que ocurren en un sistema de N partículas interactuantes a través de fuerzas intermoleculares e intramoleculares y sus parámetros asociados. Recordemos que las fuerzas de interacción se encuentran siempre expresadas en términos de las funciones potenciales (ecuación 3.2).

3.1.4.1. Potenciales intermoleculares

Un potencial intermolecular debe considerar los dos rasgos principales de una fuerza interatómica: en primer lugar, considerar la resistencia a la compresión, por lo que la interacción a corta distancia debe ser repulsiva. También debe considerar el enlace de los átomos en los estados sólidos y líquidos, para lo cual los átomos deben atraerse entre sí a larga distancia. Los potenciales intermoleculares que exhiben estas características pueden adoptar una variedad de formas y cuando se eligen cuidadosamente conducen a modelos útiles para sustancias reales.

Aunque no existe un potencial de interacción universal entre partículas, una expresión muy adecuada a la hora de utilizar potenciales de interacción intermoleculares entre pares de átomos, que se encuentran a distancias cortas, es el potencial de Lennard-Jones (también conocido como potencial L-J o potencial 6-12, ecuación 3.14), el cual es utilizado en la dinámica molecular llevada a cabo en este estudio computacional.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \dots \dots \dots \text{Ec. (3.14)}$$

Los términos ε_{ij} y σ_{ij} son parámetros de Lennard-Jones y dependen del tipo de molécula, ε_{ij} es una escala de energía (el mínimo de la función potencial) y σ_{ij} es una escala de distancias (la distancia a la que el potencial vale cero), estos parámetros pueden ser ajustados para reproducir datos experimentales o pueden ser deducidos de resultados muy precisos de cálculos de química cuántica y para el par de átomos i y j se calculan a partir de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (ecuación 3.15 y 3.16). El término r^{-12} describe la repulsión de Pauli a distancias cortas debido a la superposición de orbitales de electrones y el término r^{-6} describe la atracción a distancias largas (fuerzas de van der Waals o fuerzas de dispersión). Lo anterior se muestra en la figura 3.4 [19].

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \dots \dots \dots \text{Ec. (3.15)}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \dots \dots \dots \text{Ec. (3.16)}$$

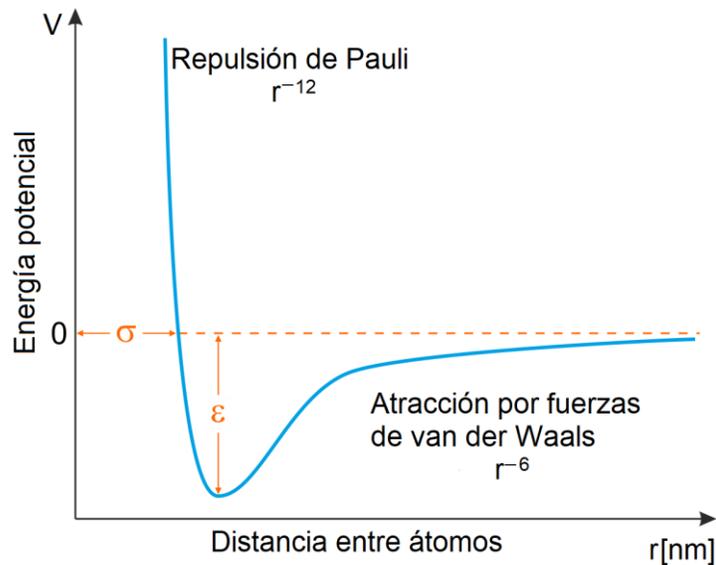


Figura 3.4. Potencial de Lennard-Jones.

El potencial de Lennard-Jones es una buena aproximación para modelar las interacciones tipo van der Waals entre pares de átomos, siendo un caso especial del potencial de Mie (ecuación 3.17):

$$U(r) = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \dots \dots \dots \text{Ec. (3.17)}$$

Para calcular interacciones de largo alcance se utiliza el potencial de Coulomb, en el cual la energía de interacción entre dos partículas cargadas viene dada por la ecuación 3.18:

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \dots \dots \dots \text{Ec. (3.18)}$$

Donde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j respectivamente, r_{ij} es la distancia de separación entre los centros de masa y ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío. Este potencial decae lentamente con la distancia, alcanzando valores apreciables incluso en posiciones muy alejadas.

Sin embargo, al ser un potencial de largo alcance, una partícula con carga no sólo interactúa con las partículas en la celda original, sino también con sus imágenes en un sistema periódico infinito de celdas, por lo que es necesario implementar un método que permita calcular estas interacciones electrostáticas, este método se conoce como *sumas de Ewald*, el cual es utilizado en este trabajo. El modelo matemático de las sumas de Ewald consiste en transformar la suma de las interacciones electrostáticas en una suma de interacciones en un espacio recíproco y un espacio real de forma que garantice la convergencia de la suma. El espacio recíproco está formado por la celda original replicada infinitamente en el espacio. La transformación de las sumas se hace mediante una transformación de Fourier en el espacio recíproco, resultando en una suma rápidamente convergente, a diferencia de la original [24,25].

3.1.4.2. Potenciales intramoleculares

Las fuerzas intramoleculares son las responsables de la estabilidad de las moléculas individuales, ya que dentro una molécula los átomos están unidos mediante estas fuerzas (enlaces iónicos o covalentes, principalmente). Son también estas fuerzas las que se deben de vencer para que se produzca un cambio químico.

Los potenciales de enlace describen explícitamente los enlaces entre dos átomos en específico y se encuentran únicamente en función de la distancia que los separa. Existen una gran variedad de potenciales de enlace, entre los más usados se encuentra el potencial armónico, que se obtiene a partir del modelo de oscilador armónico simple proveniente de la ley de Hooke (ecuación 3.19), el cual se utilizó en este trabajo.

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{eq})^2 \dots\dots\dots \text{Ec. (3.19)}$$

Donde r_{ij} es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio r_{eq} y k_r es una constante que está directamente relacionada con la fuerza de enlace [19,24,26].

Los potenciales de ángulo describen el enlace flexible entre tres átomos específicos cuyos enlaces son r_{ij} y r_{jk} (figura 3.5). La función angular que describe este campo de fuerzas es del tipo armónico, como se muestra en la ecuación 3.20:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \dots\dots\dots \text{Ec. (3.20)}$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo desplazado de la posición de equilibrio θ_{eq} y k_θ es una constante de fuerza característica de un sistema constituido por tres átomos que forma un ángulo θ_{ijk} entre los enlaces r_{ij} y r_{jk} [19,24].

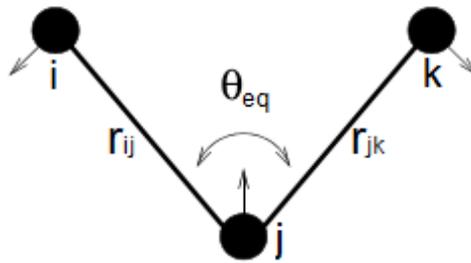


Figura 3.5. Representación del potencial de ángulo

Los potenciales de torsión, también conocidos como potenciales de ángulos diedros, describen las interacciones derivadas de las fuerzas de torsión en las moléculas. Requieren la especificación de cuatro posiciones atómicas consecutivas (figura 3.6a) y son necesarios para conservar la geometría y la conformación de una molécula.

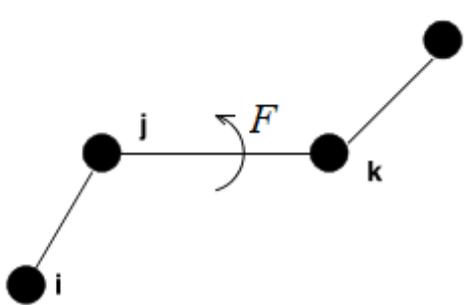


Figura 3.6a. Representación de una fuerza de torsión.

Existen varios tipos de representación de potenciales de torsión, los utilizados en el presente estudio simulacional se encuentran en función del ángulo ϕ_{ijkl} : el potencial de enlace torsional de coseno (ecuación 3.21) y el potencial de ángulos de torsión de Ryckaert-Bellemans (ecuación 3.22).

$$U(\phi_{ijkl}) = k_{\phi} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_s)] \quad \dots \dots \dots \text{Ec. (3.21)}$$

$$U_{rb}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos \phi)^n \quad \dots \dots \dots \text{Ec. (3.22)}$$

De la ecuación 3.21, k_ϕ es la constante de fuerza de formación del potencial de ángulo diedro, n es la multiplicidad periódica, ϕ_{ijkl} es el ángulo diedro entre los planos ijk y jkl (figura 3.6b) y ϕ_s es la variación de la periodicidad en un tiempo determinado. Por otra parte, de la ecuación 3.22, C_n son las constantes para el potencial de Ryckaert-Bellemans en unidades de kJ mol^{-1} y $\varphi = \phi_{ijkl} - 180^\circ$ [19,27].

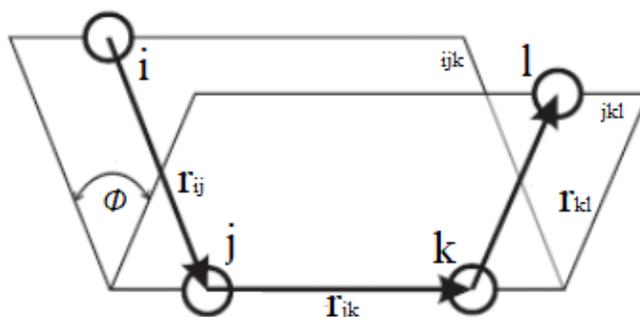


Figura 3.6b. Representación del ángulo diedro entre los plano $ijk - jkl$.

3.1.5. Paquete GROMACS

GROningen **MA**chine for **C**hemical **S**imulations (GROMACS) es un paquete de dinámica molecular diseñado principalmente para simulaciones de proteínas, lípidos y ácidos nucleicos. Originalmente fue desarrollado en el departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen, y ahora es mantenido por colaboradores en universidades y centros de investigación de todo el mundo. GROMACS es uno de los paquetes de software más rápidos y populares disponibles, puede ejecutarse en unidades de procesamiento central (CPU) y unidades de procesamiento de gráficos (GPU). Es un software gratuito de código abierto publicado bajo la Licencia Pública General de GNU (GPL).

GROMACS es un programa muy veloz debido a la optimización algorítmica a la hora de realizar dinámicas moleculares, es decir, resolver las ecuaciones de movimiento newtonianas para sistemas con cientos o millones de partículas. Una vez que se ha creado un archivo de configuración para la simulación de varias

moléculas, la ejecución de la simulación (que puede consumir mucho tiempo) produce un archivo de trayectoria que describe los movimientos de los átomos a lo largo del tiempo, ese archivo puede luego analizarse o visualizarse con varias herramientas suministradas. No tiene un campo de fuerza propio, pero es compatible con los campos de fuerza GROMOS, OPLS y AMBER. El programa es versátil, ya que el usuario puede agregar rutinas de fuerza, se pueden especificar funciones tabuladas y los análisis se pueden personalizar fácilmente. Se incorporan dinámicas de no equilibrio y determinaciones de energía libre. Se proporcionan interfaces con los populares paquetes químicos cuánticos (MOPAC, GAMES-UK, GAUSSIAN) para realizar simulaciones mixtas MM/QM [19,28].

Para más información sobre su uso y sus herramientas incluidas consultar el manual de GROMACS [19].

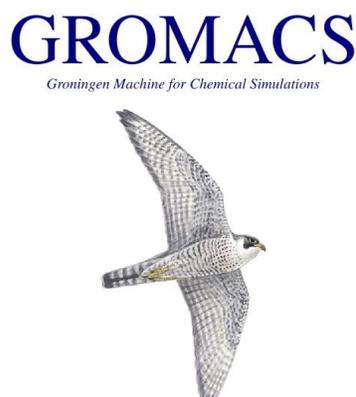


Figura 3.7. Paquete GROMACS para estudios de dinámica molecular. [19]

3.2. Modelos.

3.2.1. Modelo de pseudoátomos

También llamado *Modelo de Átomo Unido*. En el presente trabajo se aplicará este modelo a las colas hidrocarbonadas del SDS, en el cual se consideran a los grupos alquilo CH₃, CH₂ y CH como un solo sitio con parámetros efectivos para las interacciones de adsorción (figura 3.8). La ventaja de la implementación de este modelo radica en que disminuye el número de interacciones que se calculan durante la dinámica molecular.

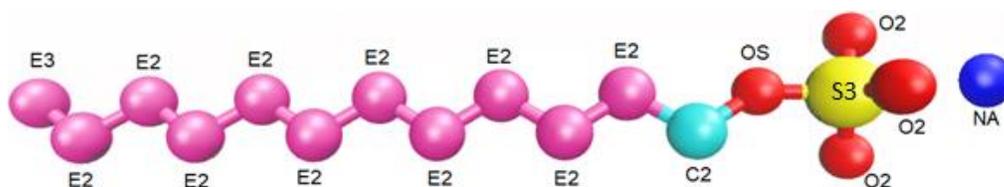


Figura 3.8. Modelo de pseudoátomos para el SDS utilizado en la simulación, donde se observa el catión sodio NA, el anión sulfato S3, O2 y OS, y los sitios C2, E2 y E3 que representan a los grupos CH₂ y CH₃, respectivamente.

3.2.2. Modelo de sitios virtuales para el CO₂

Para construir una molécula lineal simple, el dióxido de carbono, es necesario hacer uso de un modelo con *sitios virtuales*, ya que no se puede construir efectivamente esta molécula en el sentido tradicional debido a que existen razones algorítmicas por las cuales un ángulo de 180° no es estable durante una simulación en la paquetería GROMACS [19].

Los sitios virtuales son sitios de interacción que se construyen a partir de posiciones de otras partículas, en los que se ubican ciertas interacciones (por ejemplo, en anillos de benceno, para reproducir el cuadrupolo correcto).

Se pueden resumir algunos puntos clave con respecto a los sitios virtuales:

- Los sitios virtuales no tienen masa
- Los sitios virtuales pueden tener interacciones LJ y carga
- Las posiciones de los sitios virtuales están definidas por centros de masa

Por lo tanto, para construir estos sitios, se escribe la posición del sitio virtual r_s como una función de las posiciones de otras partículas $r_i : r_s = f(r_1, \dots, r_n)$; el sitio virtual, que puede tener carga o estar involucrado en otras interacciones, ahora se puede usar en el cálculo de la fuerza. La fuerza que actúa en el sitio virtual debe ser redistribuida sobre las partículas con masa de una manera consistente.

Consecuentemente, podemos escribir la energía potencial como:

$$V = V(r_s, r_1, \dots, r_n) = V^*(r_1, \dots, r_n) \dots \dots \dots \text{Ec. (3.23)}$$

Por lo que la fuerza ejercida sobre la partícula i es:

$$F_i = -\frac{\partial V^*}{\partial r_i} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \frac{\partial V}{\partial r_s} \frac{\partial r_s}{\partial r_i} = F_i^{direct} + F_i' \dots \dots \dots \text{Ec. (3.24)}$$

Donde el primer término es la fuerza normal y el segundo término es la fuerza sobre la partícula i debido al sitio virtual, que se puede escribir en notación de tensor:

$$F_i' = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_s}{\partial x_i} & \frac{\partial y_s}{\partial x_i} & \frac{\partial z_s}{\partial x_i} \\ \frac{\partial x_s}{\partial y_i} & \frac{\partial y_s}{\partial y_i} & \frac{\partial z_s}{\partial y_i} \\ \frac{\partial x_s}{\partial z_i} & \frac{\partial y_s}{\partial z_i} & \frac{\partial z_s}{\partial z_i} \end{pmatrix} F_s \dots \dots \dots \text{Ec. (3.25)}$$

Donde F_s es la fuerza en el sitio virtual y x_s , y_s y z_s son las coordenadas del sitio virtual. De esta forma, la fuerza y el torque total se conservan [19].

Existen seis tipos diferentes de construcción de sitios virtuales en GROMACS. Los átomos que se construyen se muestran como círculos negros, los sitios virtuales en gris (figura 3.9).

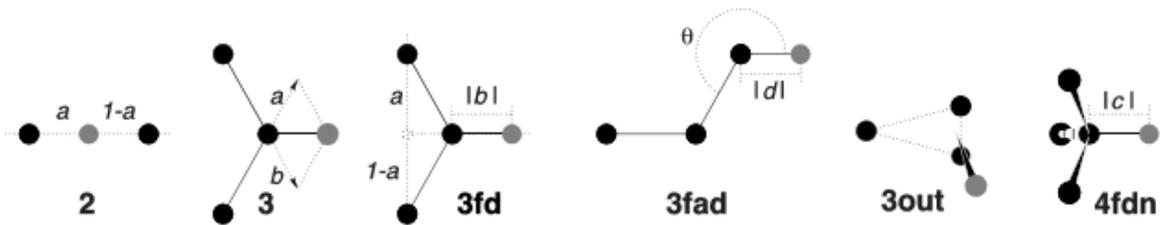


Figura 3.9. Modelos para construir sitios virtuales en GROMACS. [19]

Considerando lo anterior, se abordó el problema de la siguiente manera: la molécula de CO_2 se construyó a partir de dos átomos, que llamaremos M, con masa pero sin carga ni parámetros de Lennard-Jones; el átomo de carbono y los dos átomos de oxígeno se convierten en sitios virtuales, estos átomos contienen los parámetros intermoleculares y sus posiciones son construidas a partir de las posiciones de los átomos con masa (M) y usando el modelo tipo 2, por lo que ahora se tiene un modelo con cinco sitios [29,30].

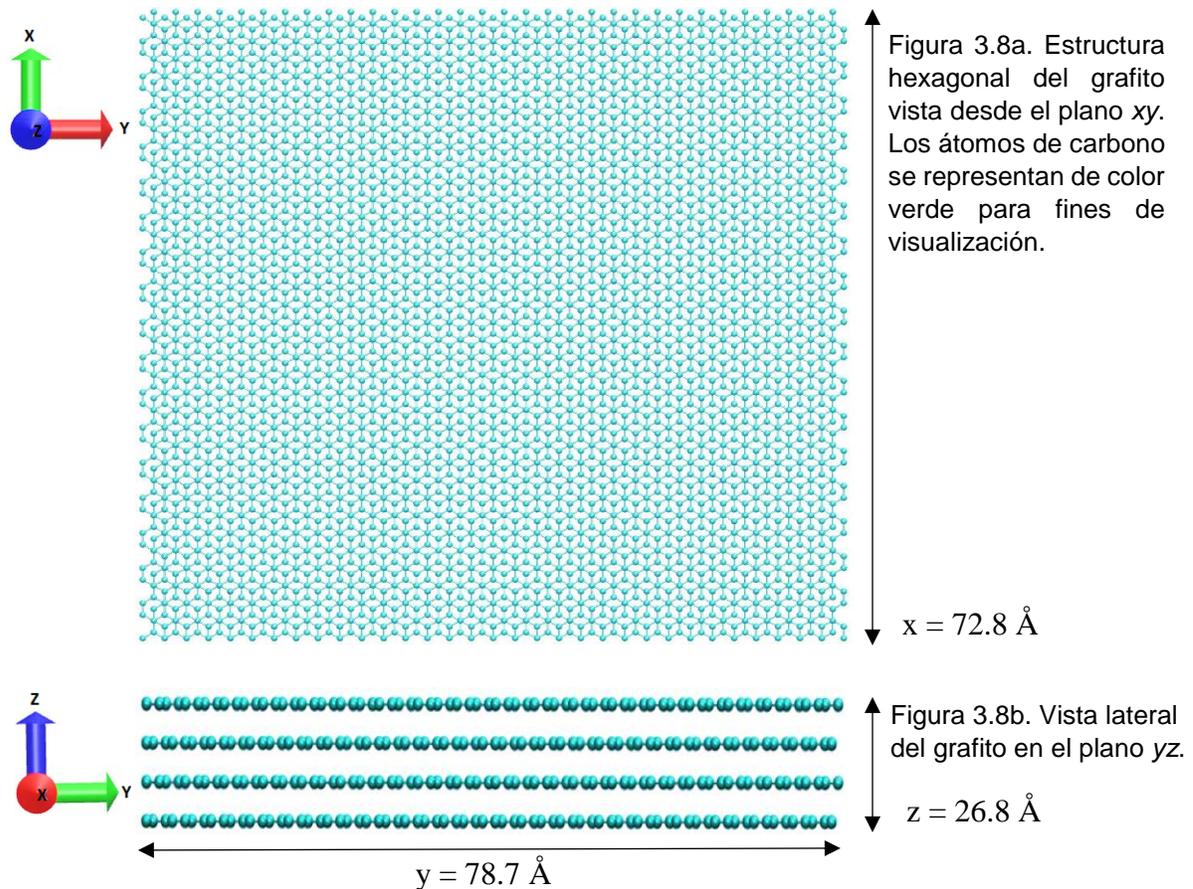
Hay algunas cosas que se consideraron al construir la molécula de CO_2 de esta manera:

- La molécula debe tener la misma masa como si estuviera construida con átomos normales
- La molécula debe tener el mismo momento de inercia como si estuviera construida con átomos normales

Ver Apéndice C.

3.2.3. Configuración inicial

Inicialmente, para comenzar el estudio de la interacción grafito-CO₂ se construyó una superficie de grafito de estructura hexagonal, sin ningún defecto, el grafito contenía 9216 átomos de carbono distribuidos uniformemente en cuatro capas (figuras 3.8a y 3.8b).



Adicionalmente, para obtener un modelo confiable del dióxido de carbono, se realizó un estudio simulacional de 100 partículas en bulto de este gas, en un ensamble NPT (Número de partículas, Presión y Temperatura constantes), para reproducir correctamente sus propiedades de acuerdo con su diagrama de fases (figura 3.9a). Para esto, tenemos un gas a una presión de 10 bar y 298 K (figura 3.9b), cuya densidad, calculada a partir de la ecuación de gas ideal, coincide con una fase gaseosa, $\rho = 18 \text{ kg/m}^3$. Esta simulación se realizó a 10 ns con un time-step de 0.002 ps, utilizando un termostato de Nose-Hoover en combinación con el

barostato Parrinello-Rahman, con un radio de corte de 15 Å y condiciones periódicas en todas direcciones.

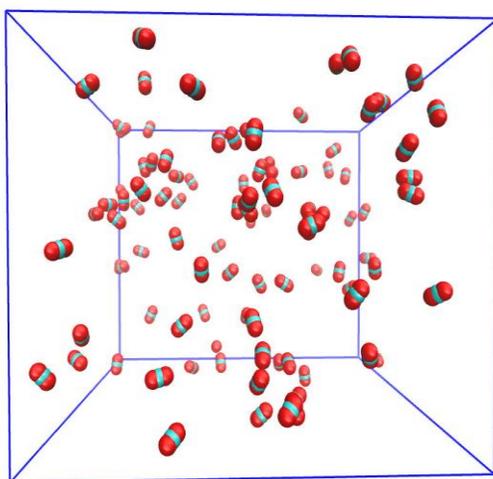


Figura 3.9a. Simulación NPT de 100 partículas de CO₂

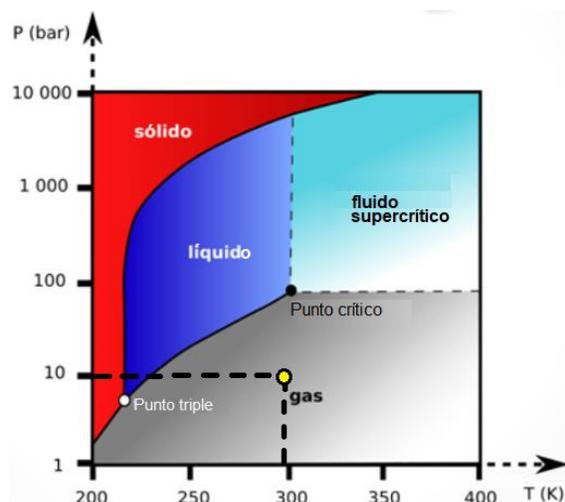


Figura 3.9b. Diagrama de fases para el CO₂, el punto amarillo representa las condiciones a las cuales se llevó a cabo la simulación de este gas.

Para definir el volumen de la celda de simulación anterior se realizó un cálculo teórico a partir del número de moléculas presentes y la densidad del CO₂:

$$V_{celda} = (100 \text{ moléculas}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \left(\frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{18 \text{ kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ Å}}{10^{-10} \text{ m}} \right)^3$$

$$V_{celda} = 405\,919 \text{ Å}^3$$

Sin embargo, al utilizar una superficie de grafito como adsorbente, se toman en cuenta las dimensiones $x = 78.7 \text{ Å}$ y $y = 72.8 \text{ Å}$ para el posterior cálculo de la altura z de la celda: $z = 70.8 \text{ Å}$

A continuación se depositaron estas moléculas de CO₂ en una celda de simulación, en cuyo interior se encontraba la superficie de grafito (figura 3.10), para su posterior adsorción, ya que, como se sabe, el grafito es un buen adsorbente. Con lo cual se obtiene un modelo de referencia para estudiar la adsorción de CO₂ en superficies sólidas de carbono.

Se realizaron estudios simulacionales para $N_{CO_2} = 100, 200, 300, 400, 500$, siguiendo el mismo modelo descrito anteriormente.

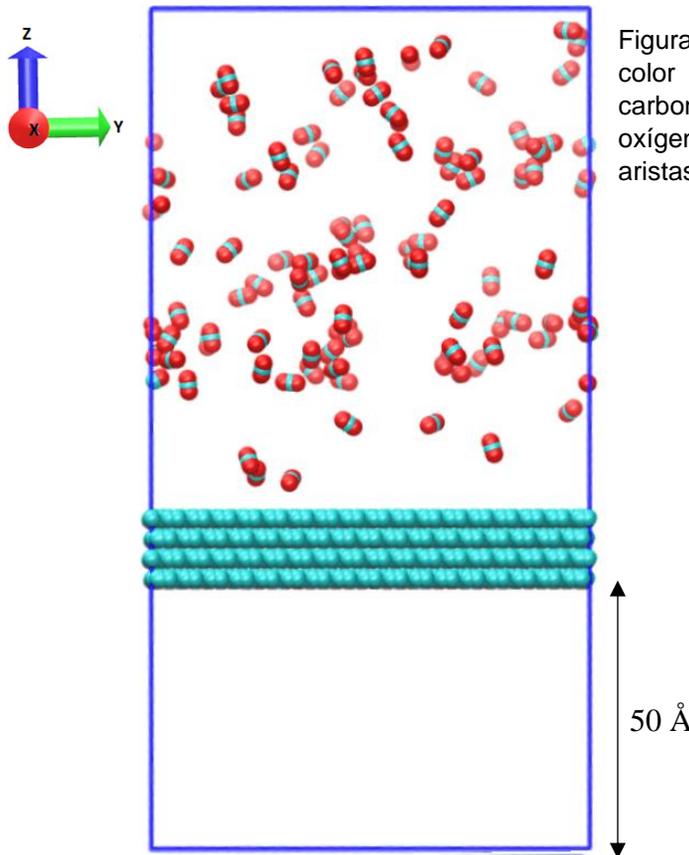


Figura 3.10. Sistema grafito- CO_2 (100). De color verde se ilustran los átomos de carbono y de color rojo los átomos de oxígeno, de color azul se muestran las aristas de la celda de simulación.

La presente celda de simulación contiene un espacio vacío entre $z = 0$ y $z = 50$ Å, ya que es un espacio suficiente para evitar que las moléculas de gas interactúen con la parte inferior de la superficie de grafito debido a las condiciones periódicas de frontera, a la pared reflectora y a las interacciones de largo y corto alcance.

Posteriormente, la superficie de grafito fue modificada con el surfactante aniónico SDS. De acuerdo a los experimentos de microscopía de fuerza atómica [31] complementados por los estudios teóricos computacionales realizados por Domínguez [32], las moléculas de SDS se adsorben sobre grafito en forma de estructuras hemicilíndricas. Acorde al área de la superficie sólida, se utilizaron 127 moléculas de surfactante para que ocuparan un área superficial de $45 \text{ Å}^2/\text{molécula}$ (figura 3.11b).

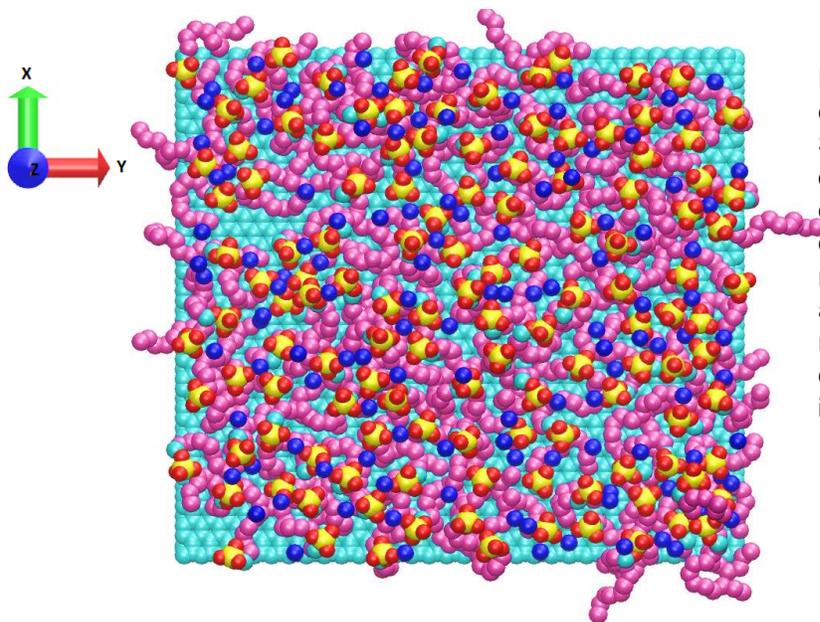


Figura 3.11a. Vista frontal en el plano xy del sistema grafito-SDS. Los átomos de carbono del grafito se representan de color verde; para el SDS, las colas hidrocabonadas se representan de color rosa, los átomos de oxígeno de color rojo y el átomo de azufre de color amarillo, de color azul el ion sodio

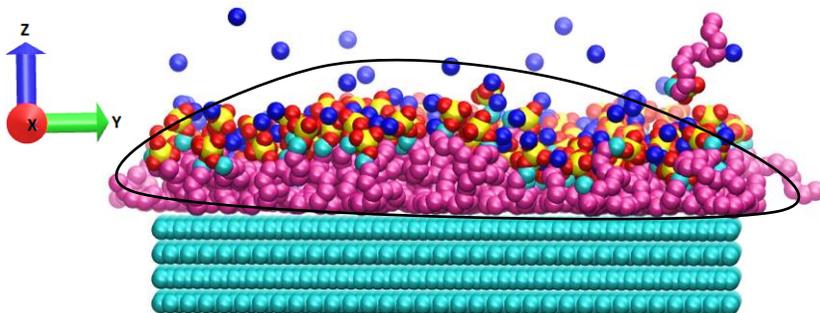


Figura 3.11b. Vista lateral en el plano yz del sistema grafito-SDS. La línea de color negro representa la estructura hemicilíndrica que forma el SDS a una baja cobertura superficial.

Para llevar a cabo esta adsorción se realizó una simulación en NVT (Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes) para un sistema de grafito-SDS-agua, utilizando 5000 moléculas de agua con el modelo rígido SPC (Simple Point Charge) [33], 127 moléculas de SDS y la superficie de grafito antes descrita. Esta simulación se realizó en una celda de $78.7 \times 72.8 \times 150 \text{ \AA}^3$, depositando el grafito en el fondo de la misma ($z=0$) y colocando las moléculas de agua aleatoriamente, el surfactante se posicionó de manera que la parte hidrofílica se encuentre orientada al bulbo de agua y la parte hidrofóbica cercana a la superficie, teniendo en cuenta que la cantidad de surfactante no excediera la concentración micelar crítica para evitar la formación de un agregado micelar y sólo ocupara el área superficial antes mencionada. El tiempo de simulación fue de 10 ns con un time-step de 0.002 ps, utilizando un termostato de Nose-Hoover a una temperatura de 298 K y con un radio de corte de 15 Å.

Finalmente, se adicionaron las moléculas de CO_2 a los sistemas de grafito-SDS (figura 3.12) para estudiar la interacción grafito-SDS- CO_2 y comprobar la eficacia de adicionar surfactantes en superficies adsorbentes para mejorar su actividad adsorptiva. Se prepararon sistemas grafito-SDS- CO_2 para diferentes concentraciones de gas: $N_{\text{CO}_2} = 100, 200, 300, 400, 500$.

Los estudios simulacionales de los sistemas grafito- CO_2 y grafito-SDS- CO_2 se realizaron a 20 ns y un time-step de 0.002 ps, con un radio de corte de 15 Å, utilizando un termostato de Nose-Hoover a una temperatura de 298 K, además de que se utilizó el algoritmo LINCS (LINear Constraint Solver) para restringir las longitudes de los enlaces. [19]

Se utilizó un programa de visualización molecular (VMD) para mostrar, animar y analizar todos los sistemas moleculares que se modelaron y que se obtuvieron al final de una simulación [34].

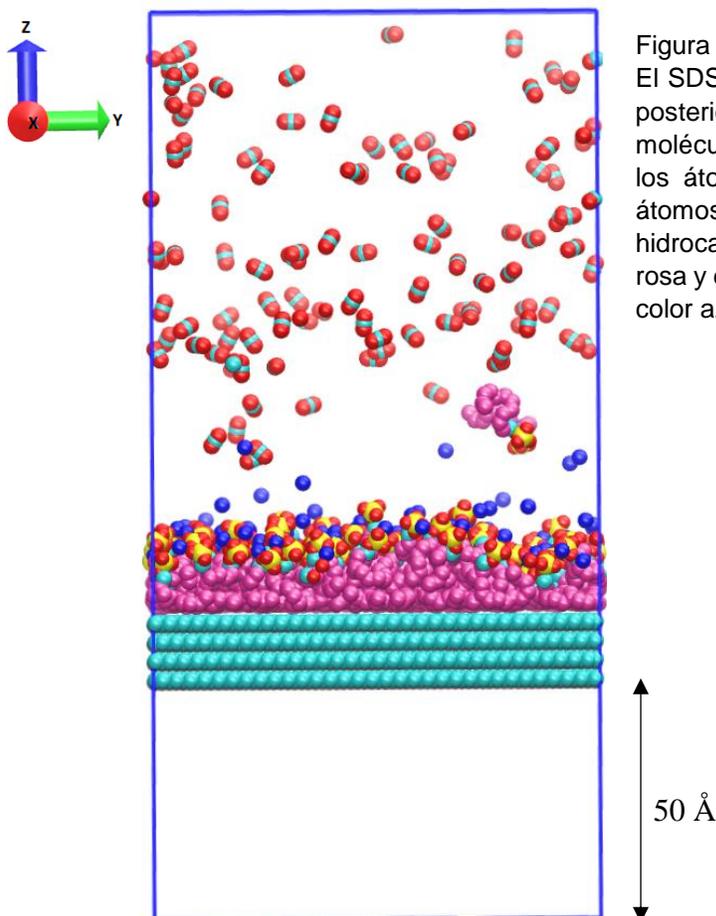


Figura 3.12. Sistema grafito-SDS- CO_2 (100). El SDS se adsorbió a la superficie de grafito, posteriormente se coloca un ambiente de moléculas de CO_2 . De color verde se ilustran los átomos de carbono y de color rojo los átomos de oxígeno, la cadena hidrocarbonada del SDS se muestra de color rosa y el átomo de azufre de color amarillo, de color azul el catión sodio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se indicó en el capítulo 1, el objetivo de este trabajo teórico computacional consiste en estudiar la interacción grafito-CO₂ y grafito-SDS-CO₂, así como comprobar la adsorción de este gas en la superficie sólida modificada y sin modificar, a través de perfiles de densidad másica y de isothermas de adsorción.

La densidad másica es una propiedad intensiva utilizada para describir el grado de concentración (en kg) de objetos contables, como son moléculas de CO₂, en un espacio físico (celda de simulación). Para obtener un perfil de densidad másica en una dirección determinada, por ejemplo en la coordenada z , primero se divide el sistema en *rebanadas* de tamaño Δz para posteriormente obtener el grado de concentración de átomos o moléculas de un grupo específico que se encuentran en cada una de estas secciones y dividirlo entre el volumen de cada rebanada. Este cálculo se realiza sobre los últimos 5 ns de cada simulación, promediando los valores obtenidos para cada rebanada entre el número total de configuraciones (ecuación 4.1).

$$\rho(z) = \frac{\sum_{i=1}^N m_i(z)}{N L_x L_y \Delta z} \dots \dots \dots \text{Ec. (4.1)}$$

La ecuación anterior representa el cálculo del perfil de densidad másica ρ en la coordenada z , donde $m_i(z)$ representa la masa de las partículas presentes en cada rebanada del sistema, N es el número total de configuraciones, L_x y L_y son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones x y y respectivamente. La paquetería GROMACS incluye una utilería para calcular estos perfiles de densidad.

Los resultados simulacionales presentados en este trabajo se dividen en dos partes:

1. Sistema grafito-CO₂
2. Sistema grafito-SDS-CO₂

Primera parte. Para los sistemas $N_{CO_2} = 100, 200, 300, 400, 500$ se obtuvieron los siguientes perfiles de densidad másica con el graficador XMGRACE [35], en color negro se muestra el perfil de densidad de las moléculas del gas a lo largo del eje z, de color azul se muestran las cuatro láminas de grafito posicionadas a una distancia suficiente para evitar interacciones no deseadas de la parte inferior de la superficie con las moléculas de CO₂, como se mencionó en la sección 3.2.3.

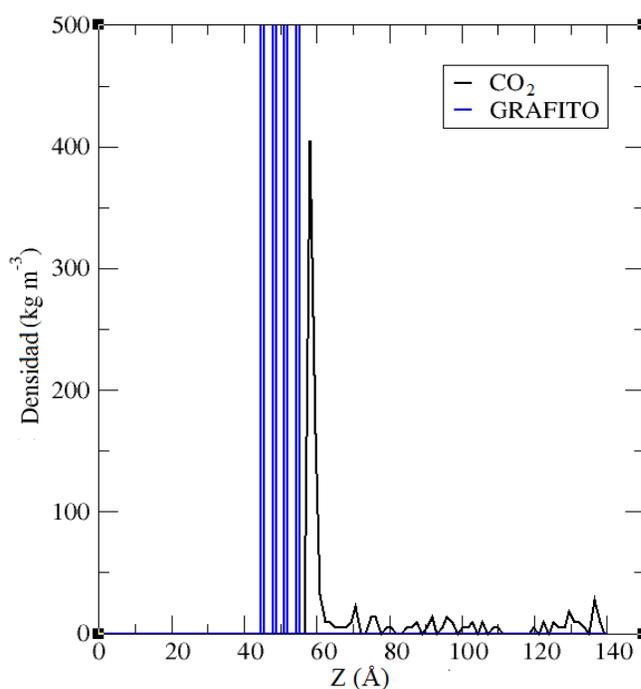


Figura 4.1. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-CO₂ (100)

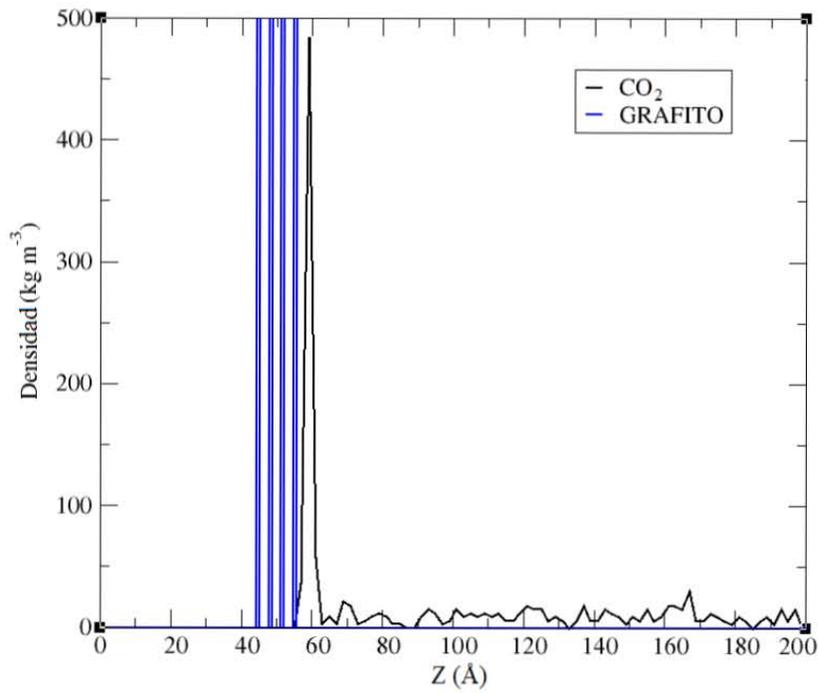


Figura 4.2. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-CO₂ (200)

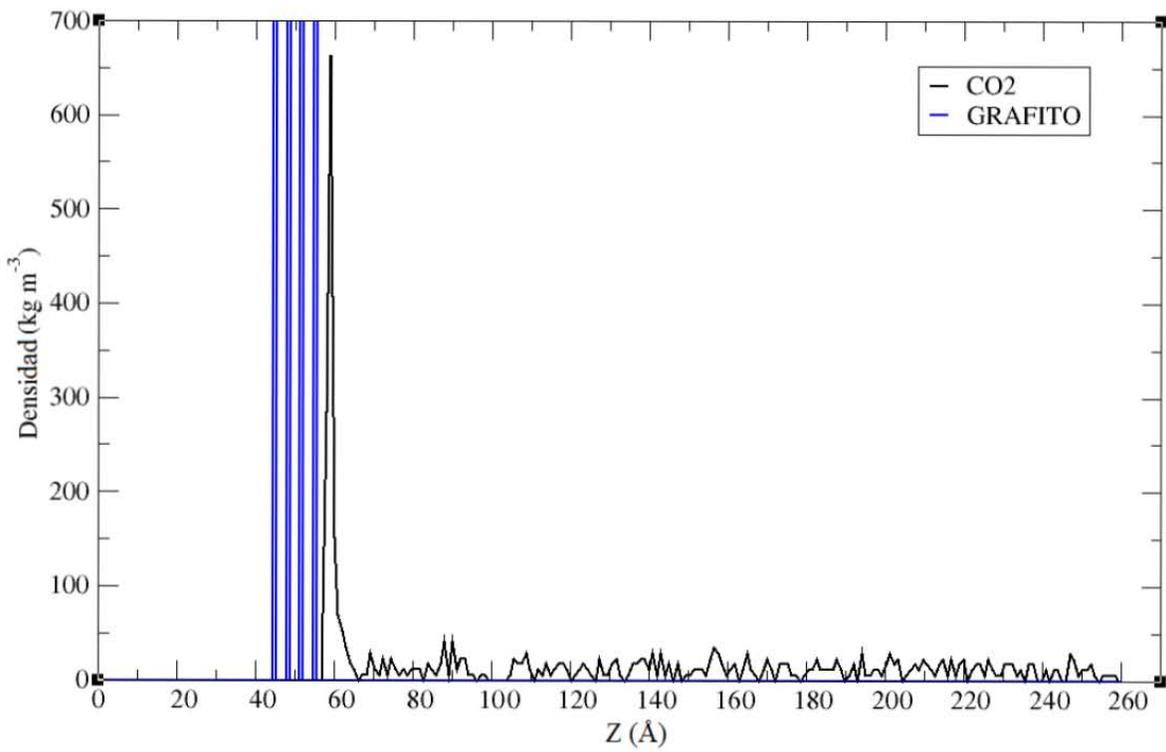


Figura 4.3. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-CO₂ (300)

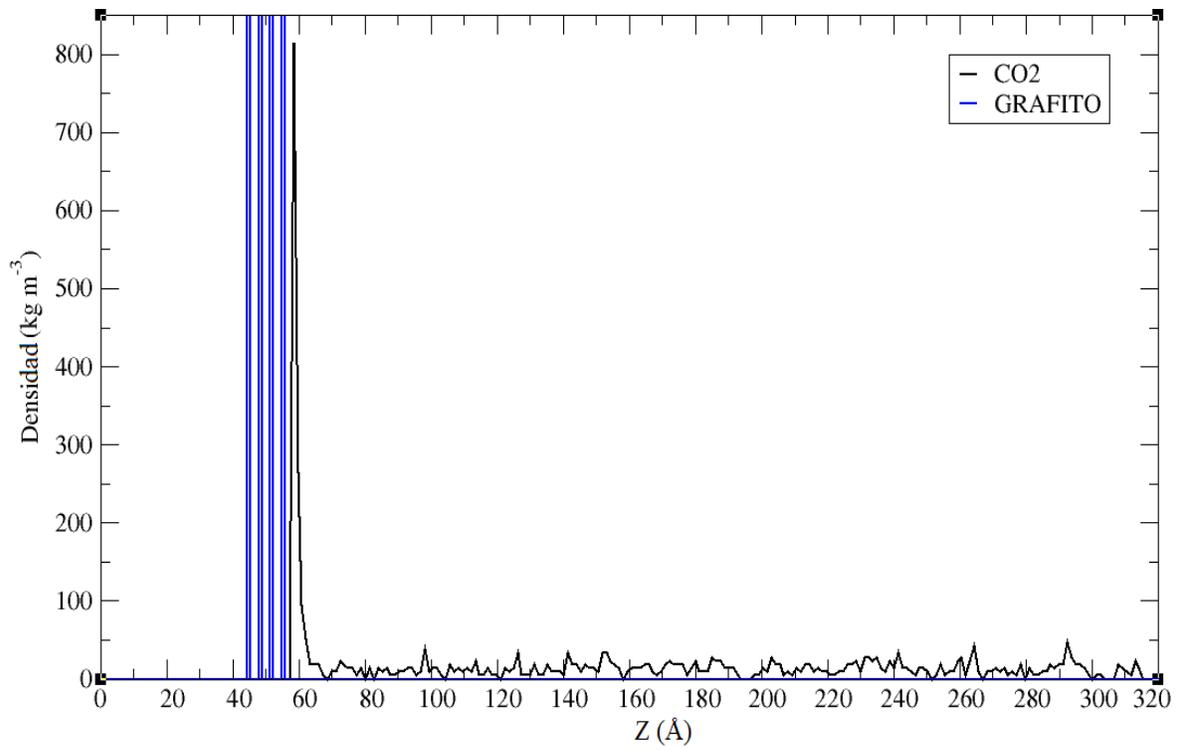


Figura 4.4. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-CO₂ (400)

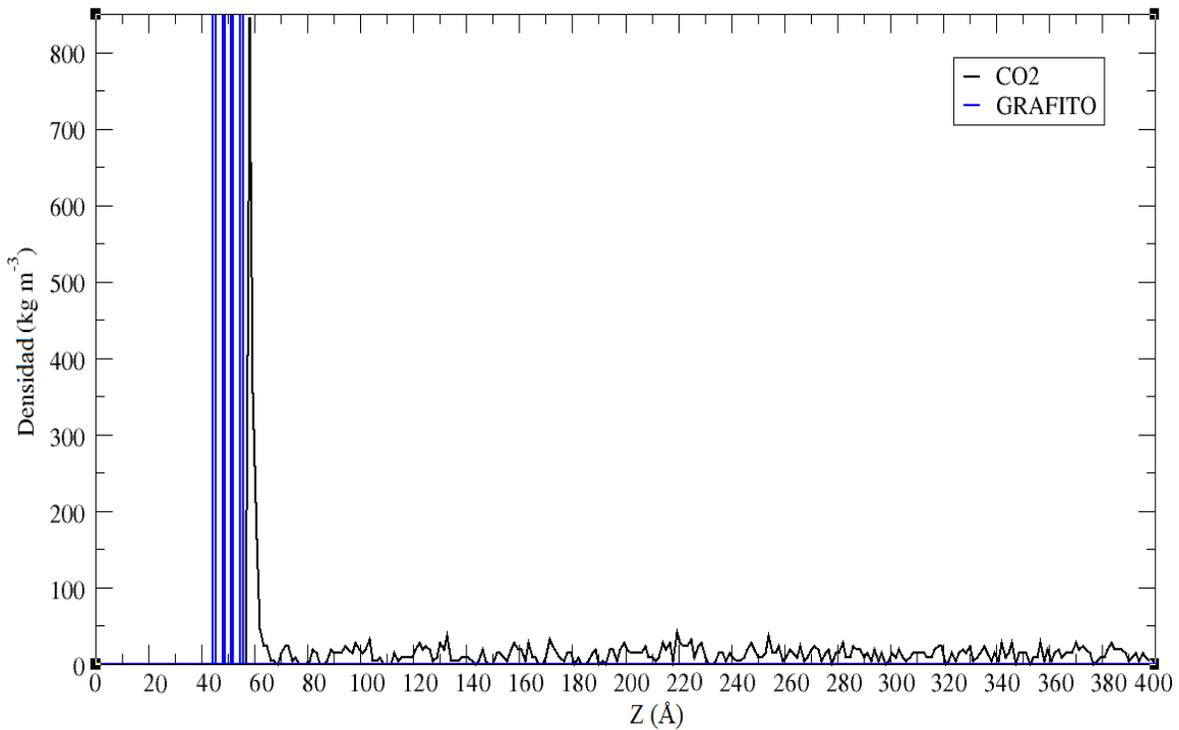


Figura 4.5. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-CO₂ (500)

De las gráficas anteriores se observa que el grado adsorción de CO₂ es más grande conforme aumenta el número de moléculas de este gas presentes en cada una de las celdas de simulación. El número de moléculas de CO₂ adsorbidas se obtiene a partir del cálculo del área bajo la curva del pico más grande, y en este caso el principal, ya que sólo hay formación de monocapas de adsorción.

Por ejemplo, para el sistema grafito-CO₂ (100) se obtiene un valor de área bajo la curva de $797.001 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \text{Å}$, cuyas unidades no son propias de un área, sino que son obtenidas a partir de la gráfica del perfil de densidad (ρ vs. z). Al calcular el número de moléculas de gas presentes en este valor se obtiene:

$$N_{CO_2} = \left(797.001 \frac{\cancel{\text{kg}}}{\cancel{\text{m}^3}} \times \frac{\cancel{\text{Å}}}{\cancel{\text{Å}}} \right) \left(\frac{78.7 \cancel{\text{Å}}}{\cancel{\text{Å}}} \right) \left(\frac{72.8 \cancel{\text{Å}}}{\cancel{\text{Å}}} \right) \left(\frac{10^{-10} \cancel{\text{m}}}{1 \cancel{\text{Å}}} \right)^3 \left(\frac{1000 \cancel{\text{g}}}{1 \cancel{\text{kg}}} \right) \left(\frac{1 \cancel{\text{mol}}}{44 \cancel{\text{g}}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{moléculas}}{1 \cancel{\text{mol}}} \right)$$

$$N_{CO_2} = 62.497 \text{ moléculas CO}_2 \approx 62$$

Cabe mencionar que los valores de las áreas bajo las curvas se obtienen con el graficador XMGRACE.

Los resultados de adsorción para los sistemas grafito-CO₂ se muestran en la tabla 4.1, obtenidos de acuerdo al algoritmo anterior.

Moléculas de CO ₂ iniciales en el sistema grafito-CO ₂	Área bajo la curva (kg m ⁻³ Å)	Moléculas de CO ₂ adsorbidas	Porcentaje de adsorción (%)
100	797.001	62	62
200	1159.46	91	45.5
300	1335.07	105	35
400	1586.31	124	31
500	1843.62	145	29

Tabla 4.1. Cantidad adsorbida de CO₂ en los diferentes sistemas grafito-CO₂

Esta tabla nos muestra la tendencia que siguen las moléculas de CO_2 al adsorberse cuantitativamente en la superficie de grafito, siguiendo una fisisorción típica. Con los datos obtenidos se observa que a mayor concentración de gas la adsorción disminuye, ya que, si el adsorbato forma la monocapa sobre la superficie, las interacciones intermoleculares de atracción del grafito se ven impedidas para la formación de multicapas, o de acuerdo con el postulado de Langmuir: los gases, al ser adsorbidos por la superficie del sólido, forman únicamente una capa de espesor monomolecular (monocapa), en la cual gracias al equilibrio adsorción-desorción no hay formación de multicapas [36].

Adicionalmente, la capacidad adsortiva del grafito se debe a los orbitales atómicos del tipo p derivados de una hibridación sp^2 de sus átomos de carbono, y que, al traslaparse, forman orbitales moleculares tipo π , en cuyo interior se alojan los electrones que favorecen las interacciones intermoleculares, como se revisó en la sección 2.1.1.

Por consecuencia de la dispersión de los datos mostrados en la tabla 4.1, se obtiene una gráfica que describe una isoterma de Langmuir (figura 4.6).

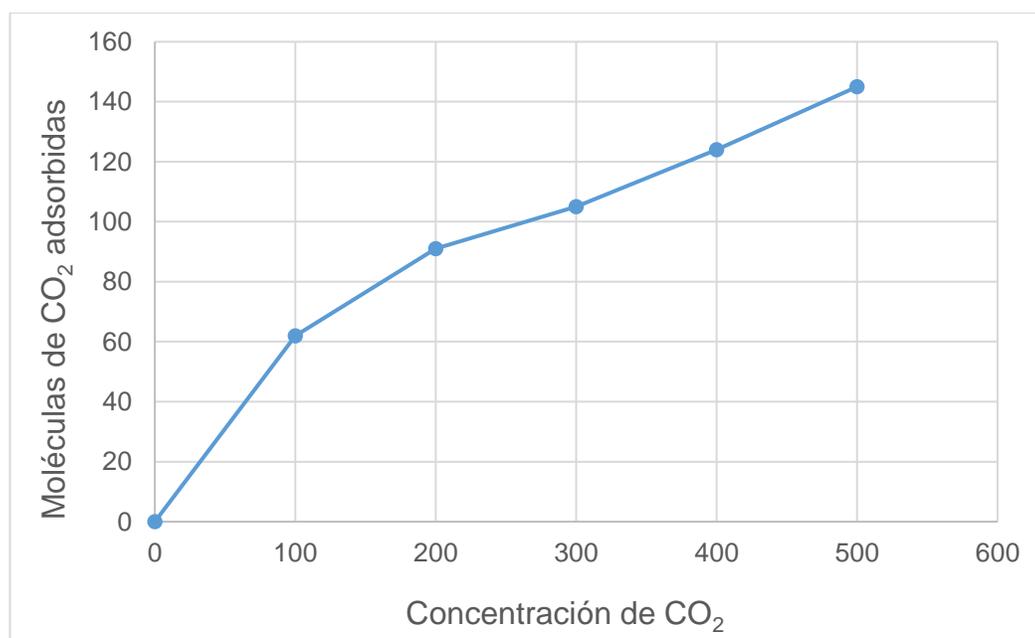


Figura 4.6. Isoterma de Langmuir para los sistemas grafito- CO_2

La isoterma de Langmuir describe una isoterma de tipo 1 [37] y relaciona la adsorción del gas en la superficie de grafito con la concentración del medio que se encuentra encima de la superficie sólida, en este caso moléculas de CO₂, a una temperatura constante de 298 K. Con la ecuación de Langmuir se puede determinar la capacidad del adsorbente, es decir, la cantidad máxima de moléculas de CO₂ que puede adsorber:

$$\theta = \frac{bC}{1+bC} \dots\dots\dots \text{Ec. (4.2)}$$

Esta ecuación fue determinada por Irving Langmuir para concentraciones teóricas en 1916 [36]. Donde θ es la fracción de superficie cubierta, b es el cociente k_{ads}/k_{des} y representa un indicador de reparto, y C es la concentración inicial del adsorbato. Si definimos a $\theta = \frac{y}{y_m}$, donde y es la cantidad de adsorbato adsorbido y y_m es la capacidad del adsorbente, se obtiene la ecuación 4.3.

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_m b} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{y_m} \dots\dots\dots \text{Ec. (4.3)}$$

Que es la ecuación de una recta, $1/y$ vs $1/C$, cuya gráfica se muestra en la figura 4.7, donde la pendiente es $\frac{1}{y_m b}$ y su ordenada al origen $\frac{1}{y_m}$.

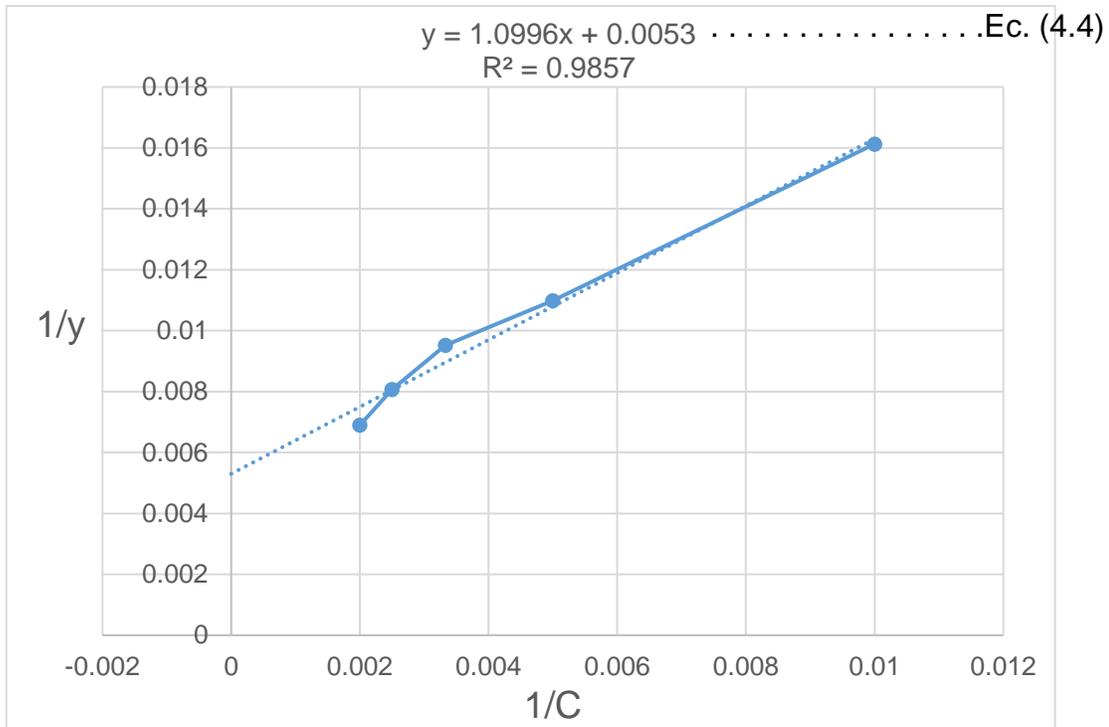


Figura 4.7. Aplicación de la ecuación de Langmuir para la obtención de sus parámetros característicos en los sistemas grafito-CO₂

Al ajustar los datos de la gráfica por regresión lineal se obtiene la ecuación 4.4, con la cual se calculan los valores de b y y_m :

$$b = 4.8199 \times 10^{-3}$$

$$y_m = 188.6792$$

El valor de y_m indica que la superficie de grafito alcanza su capacidad máxima (monocapa completa) cuando se adsorben aproximadamente 188 moléculas de CO₂, por lo que en la figura 4.6 se mostraría una región asintótica en este valor.

Al alcanzar el valor máximo, la superficie saturada ya no sería capaz de retener más moléculas de gas sin importar que se aumente la concentración del mismo. Esta capacidad límite se alcanza a presiones altas, lo cual se obtiene en una simulación NVT donde la presión es difícil de manipular.

Por otro lado, el valor numérico de la constante b , también llamada constante de Langmuir, nos indica que la energía de ligadura en la adsorción es insuficiente para poder retener más moléculas de gas y por lo tanto, en el equilibrio, la desorción es mayor que la adsorción.

Segunda parte. Al igual que en la primera parte, se obtuvieron perfiles de densidad másica para los sistemas grafito-SDS-CO₂ con $N_{CO_2} = 100, 200, 300, 400, 500$ y manteniendo la cantidad de surfactante ($N_{SDS} = 127$) constante para todos estos sistemas, con lo cual se estudió el fenómeno de adsorción sobre la superficie modificada.

Se analizaron las gráficas de densidad entre el grafito y el CO₂ para obtener la cantidad de moléculas de gas adsorbidas, en estas gráficas no se incluye al SDS por fines ilustrativos, ya que sólo se requiere determinar el rendimiento de adsorción. Asimismo se obtuvieron perfiles de densidad donde se incluyó al surfactante, en los cuales se analizó la distribución del CO₂ sobre el SDS.

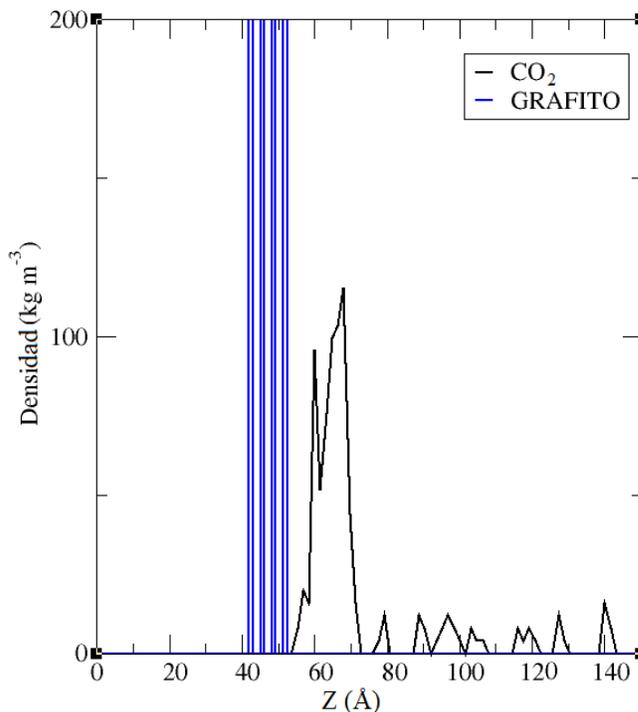


Figura 4.8. Perfil de densidad másica grafito-CO₂ en un sistema grafito-SDS-CO₂ (100)

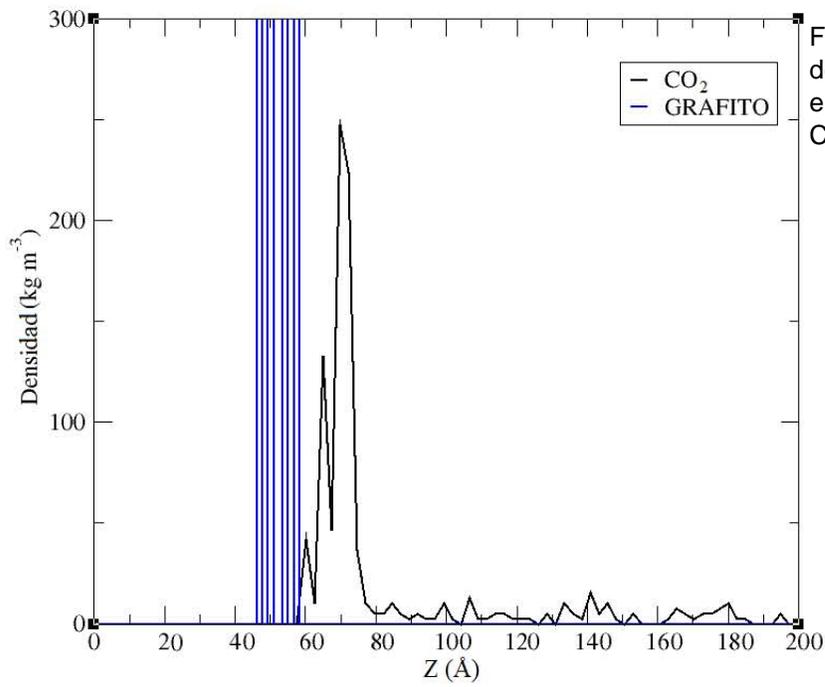


Figura 4.9. Perfil de densidad másica grafito-CO₂ en un sistema grafito-SDS-CO₂ (200)

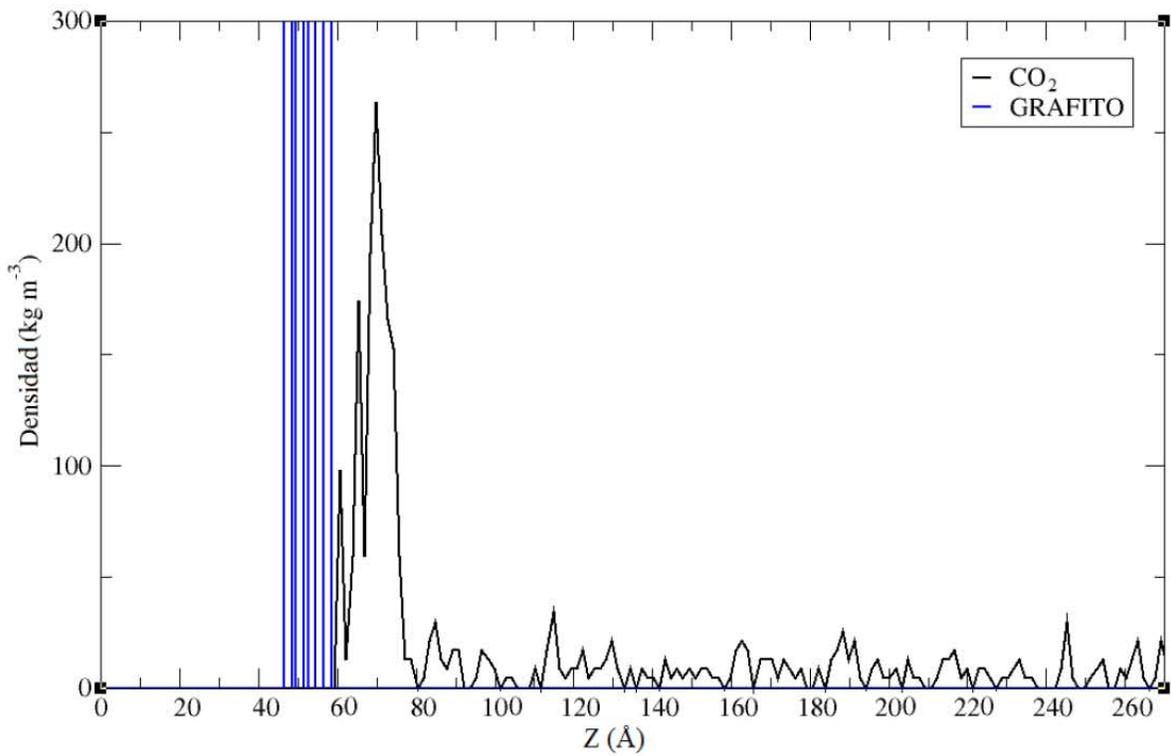


Figura 4.10. Perfil de densidad másica grafito-CO₂ en un sistema grafito-SDS-CO₂ (300)

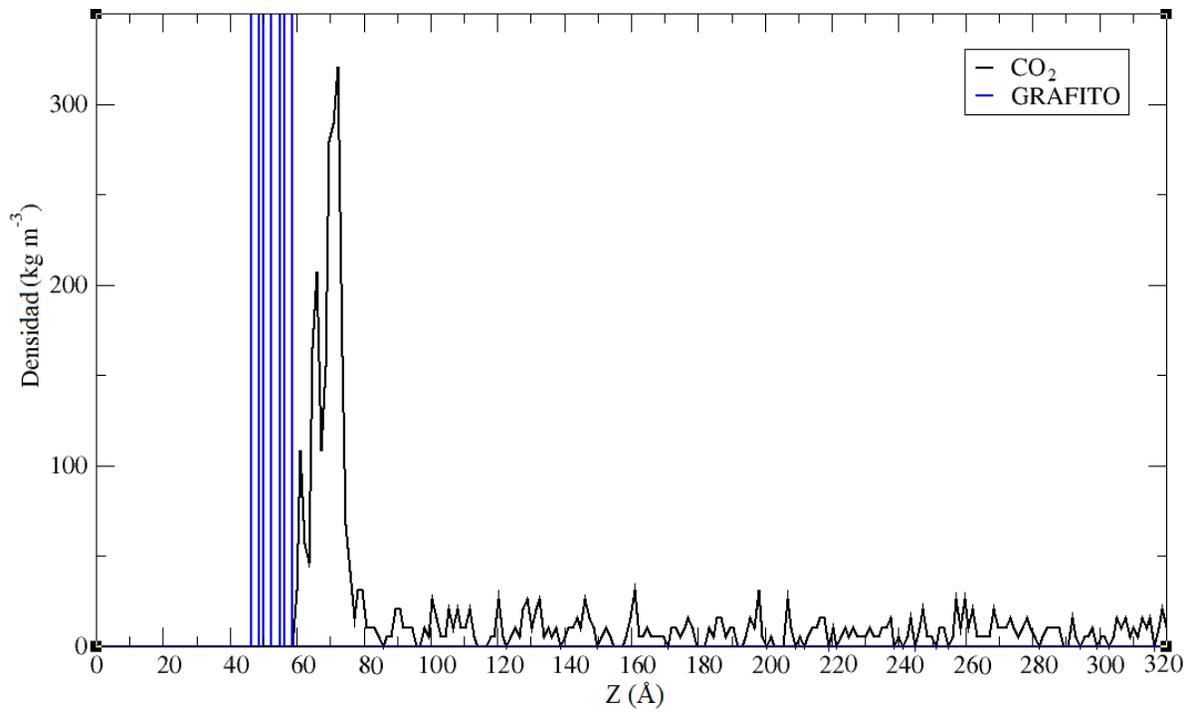


Figura 4.11. Perfil de densidad másica grafito-CO₂ en un sistema grafito-SDS-CO₂ (400)

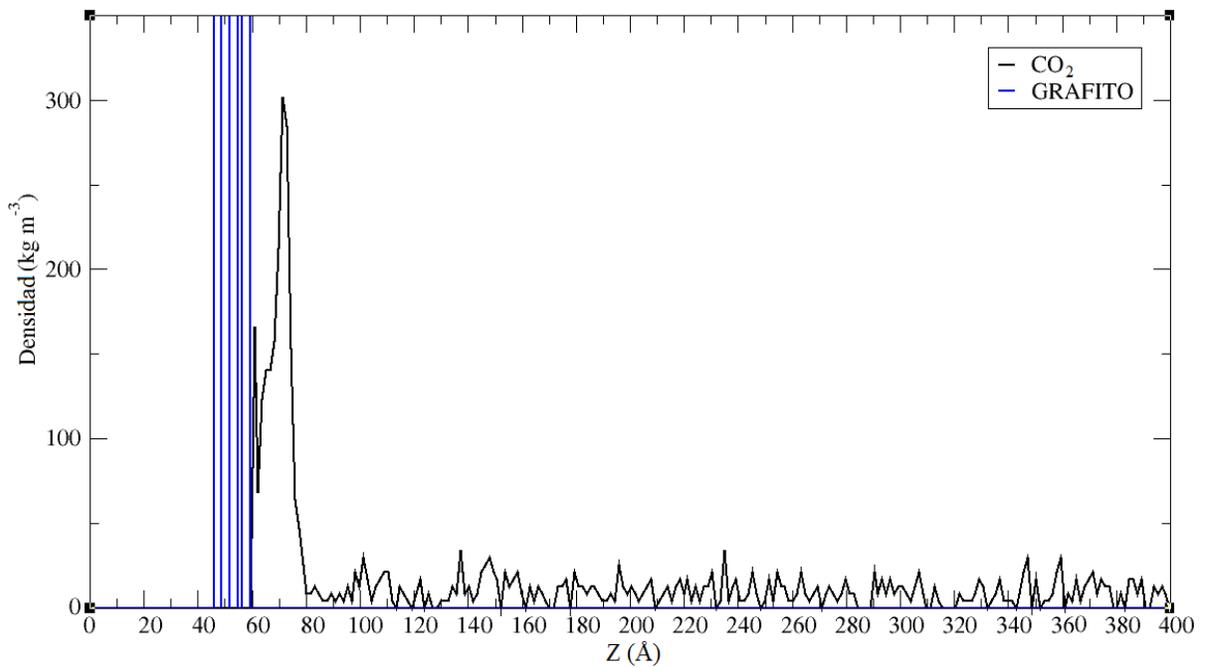


Figura 4.12. Perfil de densidad másica grafito-CO₂ en un sistema grafito-SDS-CO₂ (500)

De estas gráficas se observa que, a diferencia de los sistemas grafito-CO₂, los picos más grandes que representan la fisisorción son de orden menor pero más anchos, es decir, representan una adsorción en multicapas y una mayor área bajo la curva, por lo que se puede afirmar que constituyen una mejor adsorción. En la siguiente tabla se muestran las cantidades de CO₂ adsorbidas de acuerdo al mismo algoritmo usado anteriormente. Por ejemplo:

$$N_{CO_2} = \left(1029.71 \frac{\cancel{\text{kg}}}{\cancel{\text{m}^3}} \times \cancel{\text{Å}} \right) \left(78.7 \frac{\cancel{\%}}{\cancel{\text{Å}}} \right) \left(72.8 \frac{\cancel{\%}}{\cancel{\text{Å}}} \right) \left(\frac{10^{-10} \cancel{\text{m}}}{1 \cancel{\text{Å}}} \right)^3 \left(\frac{1000 \cancel{\text{g}}}{1 \cancel{\text{kg}}} \right) \left(\frac{1 \cancel{\text{mol}}}{44 \cancel{\text{g}}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{moléculas}}{1 \cancel{\text{mol}}} \right)$$

$$N_{CO_2} = 80.743 \text{ moléculas CO}_2 \approx 81$$

Moléculas de CO ₂ iniciales en el sistema grafito-SDS-CO ₂	Área bajo la curva (kg m ⁻³ Å)	Moléculas de CO ₂ adsorbidas	Porcentaje de adsorción (%)
100	1029.71	81	81
200	1794.83	141	70.5
300	2183.75	171	57
400	2521.67	198	49.5
500	2830.91	222	44.4

Tabla 4.2. Cantidad adsorbida de CO₂ en los diferentes sistemas grafito-SDS-CO₂

A diferencia de los datos mostrados en la tabla 4.1, con los datos obtenidos en la tabla 4.2 se puede elaborar una isoterma de Freundlich (ecuación 4.5) que es característica de un proceso de adsorción física en multicapas y que representa mejor la tendencia de los datos graficados en la figura 4.13. Al igual que en la primera parte, se observa una mayor adsorción conforme aumenta el número de moléculas de CO₂ presentes en los sistemas grafito-SDS-CO₂.

$$y = K C^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{Ec. (4.5)}$$

Donde y es la cantidad de adsorbato adsorbida, K es una constante empírica que indica la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente, $1/n$ es una constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato y C es la concentración inicial del adsorbato. La isoterma de Freundlich es una isoterma tipo 2 [37] y aunque tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie. En esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular.

Es importante destacar que la adsorción del gas se lleva a cabo en mayor proporción sobre el surfactante aniónico, lo cual se representa con el pico más alto de las gráficas de perfil de densidad grafito-CO₂ en los sistemas grafito-SDS-CO₂; por consecuencia, los otros picos que sobresalen en estas gráficas pueden corresponder a una adsorción de CO₂ sobre las moléculas de SDS que se reacomodaron durante la simulación o sobre los espacios en el grafito que no fueron ocupados por el surfactante, como se analizará más adelante.

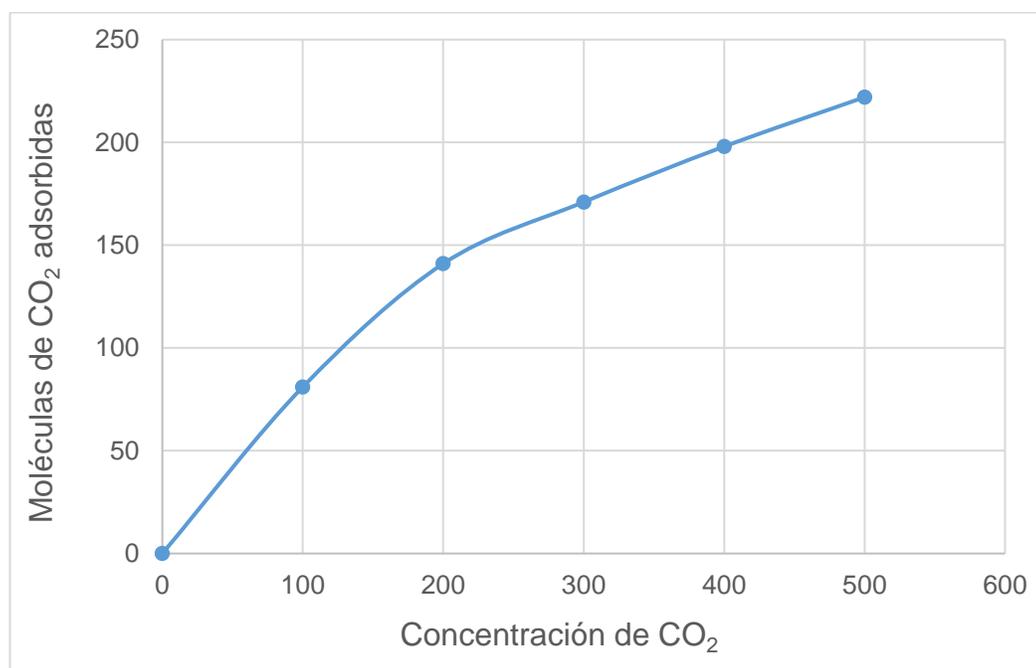


Figura 4.13. Isotherma de Langmuir para los sistemas grafito-SDS-CO₂

De la isoterma de Freundlich graficada en la figura 4.13 se obtiene, por un ajuste de regresión lineal, la ecuación 4.6, con la cual se calcularon los valores de K y n .

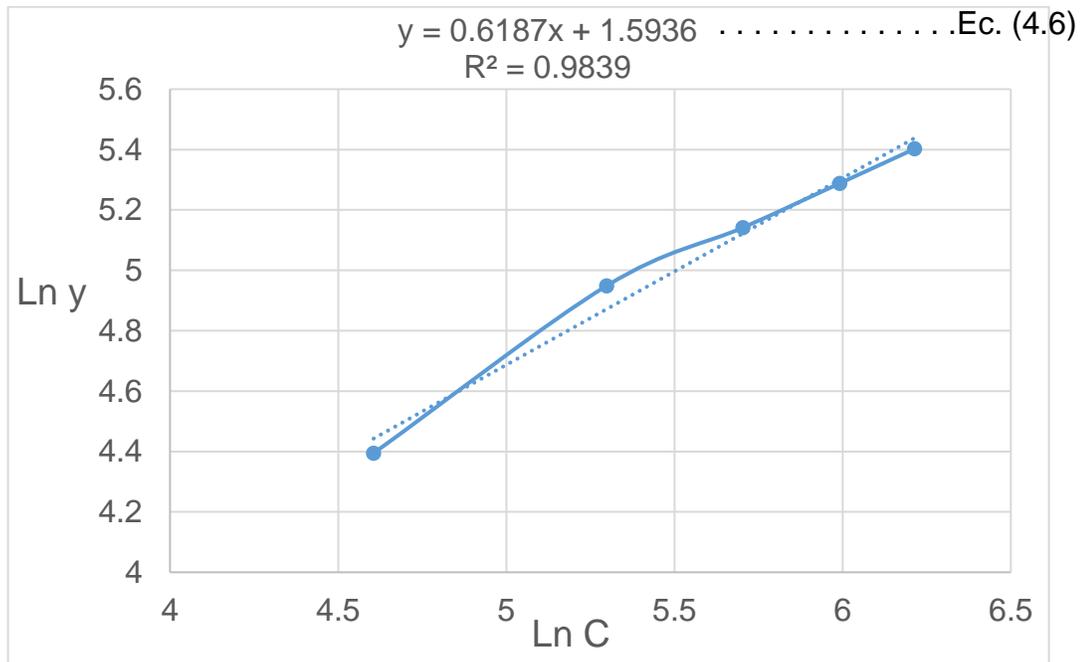


Figura 4.14. Aplicación de la ecuación de Freundlich para la obtención de sus parámetros característicos en los sistemas grafito-SDS-CO₂

$$K = 4.92143$$

$$n = 1.61629$$

Como se mencionó anteriormente, en este tipo de isotermas no hay un recubrimiento límite por lo que la isoterma de Freundlich representa una mayor adsorción a las mismas condiciones de concentración inicial de CO₂ y temperatura, que la superficie de grafito sin modificar.

Se verifica que la superficie modificada tiene mayor capacidad de adsorción sobre la superficie sin modificar, por lo que se analizó la función que tiene el surfactante sobre la superficie y cómo mejoró la retención de moléculas de gas. Para esto se obtuvieron gráficas de perfiles de densidad másica para las tres especies en los sistemas grafito-SDS-CO₂. Para fines ilustrativos, se muestra de color negro la distribución de CO₂, las cuatro placas de grafito de color azul, las colas hidrocarbonadas (E2) de color rojo, el azufre (S3) representa la parte

hidrofílica y se muestra de color verde y de color amarillo el catión sodio, respectivamente.

Estas gráficas contienen la misma información que las gráficas de las figuras 4.8 a 4.12, ya que representan los mismos sistemas, sin embargo, aquí se agregan los perfiles de densidad de la parte hidrofóbica y de la parte hidrofílica del SDS para fines de análisis.

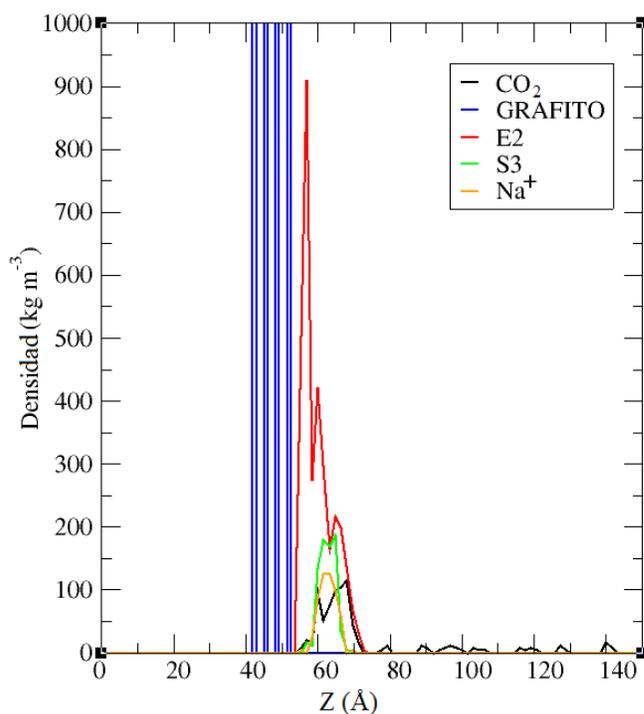


Figura 4.15. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-SDS-CO₂ (100)

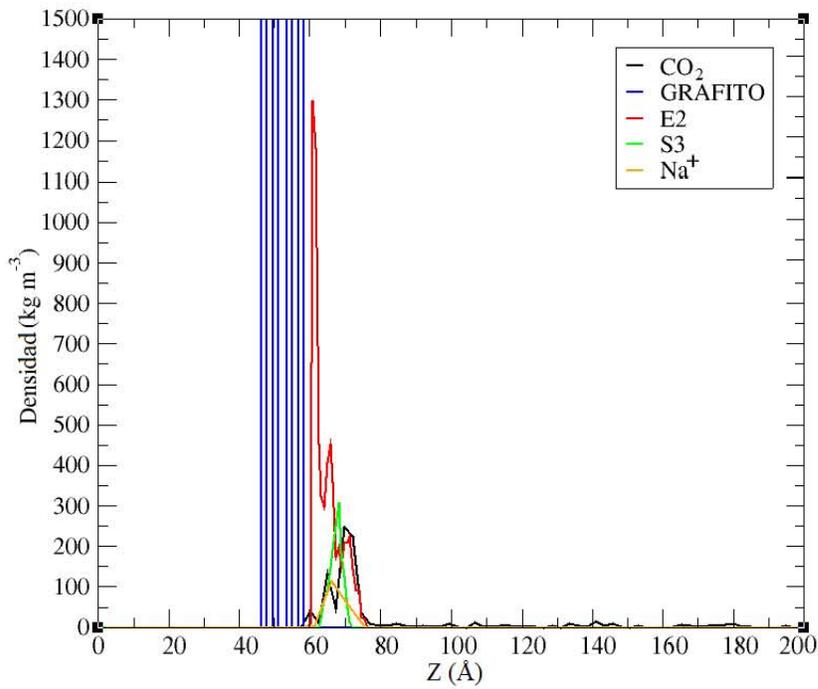


Figura 4.16. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-SDS-CO₂ (200)

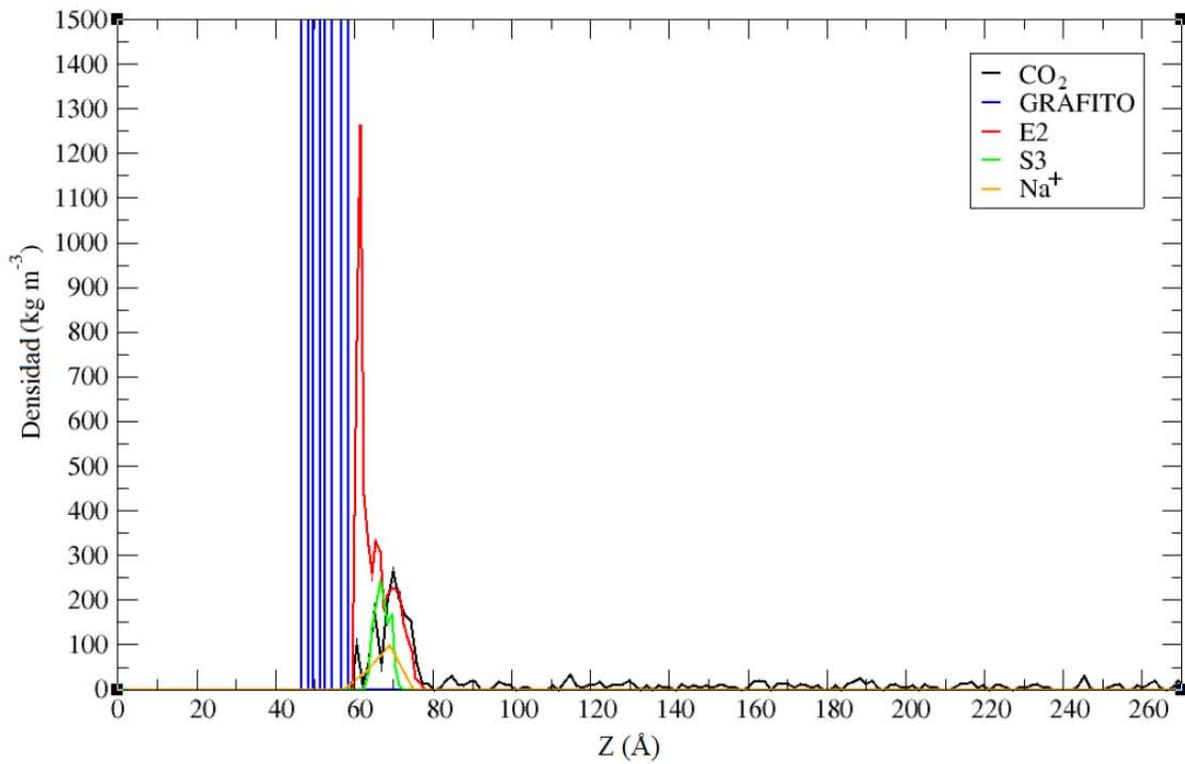


Figura 4.17. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-SDS-CO₂ (300)

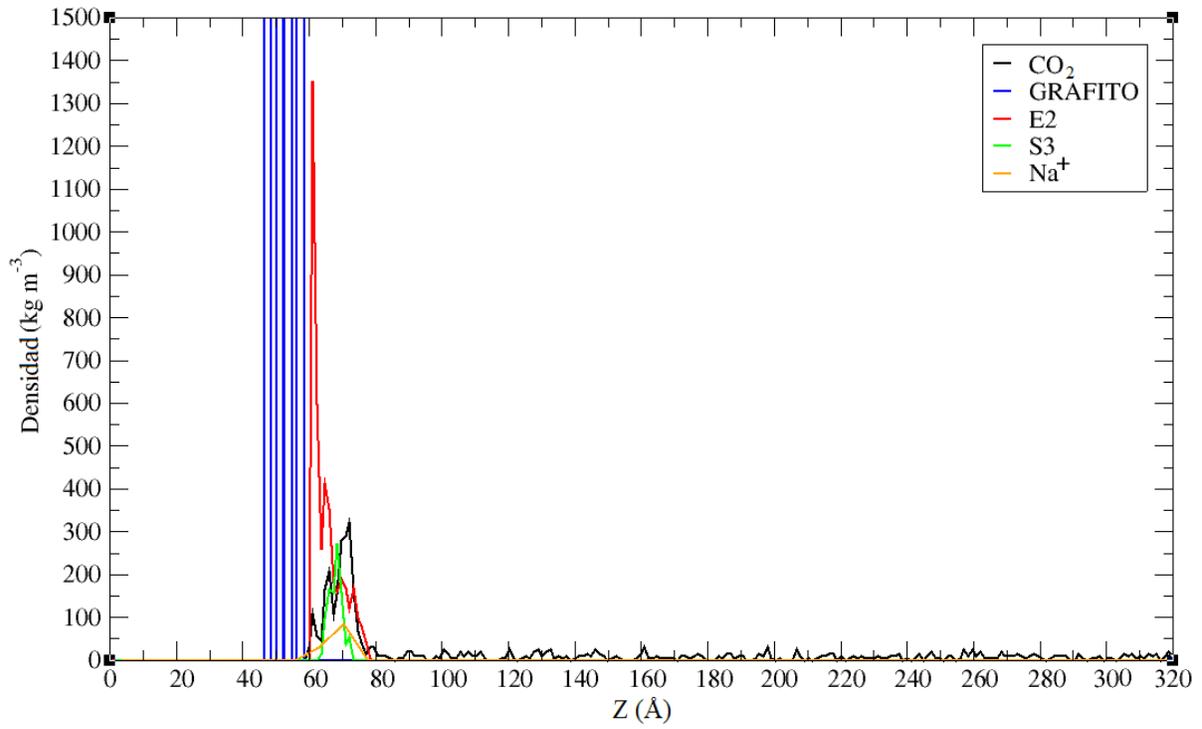


Figura 4.18. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-SDS-CO₂ (400)

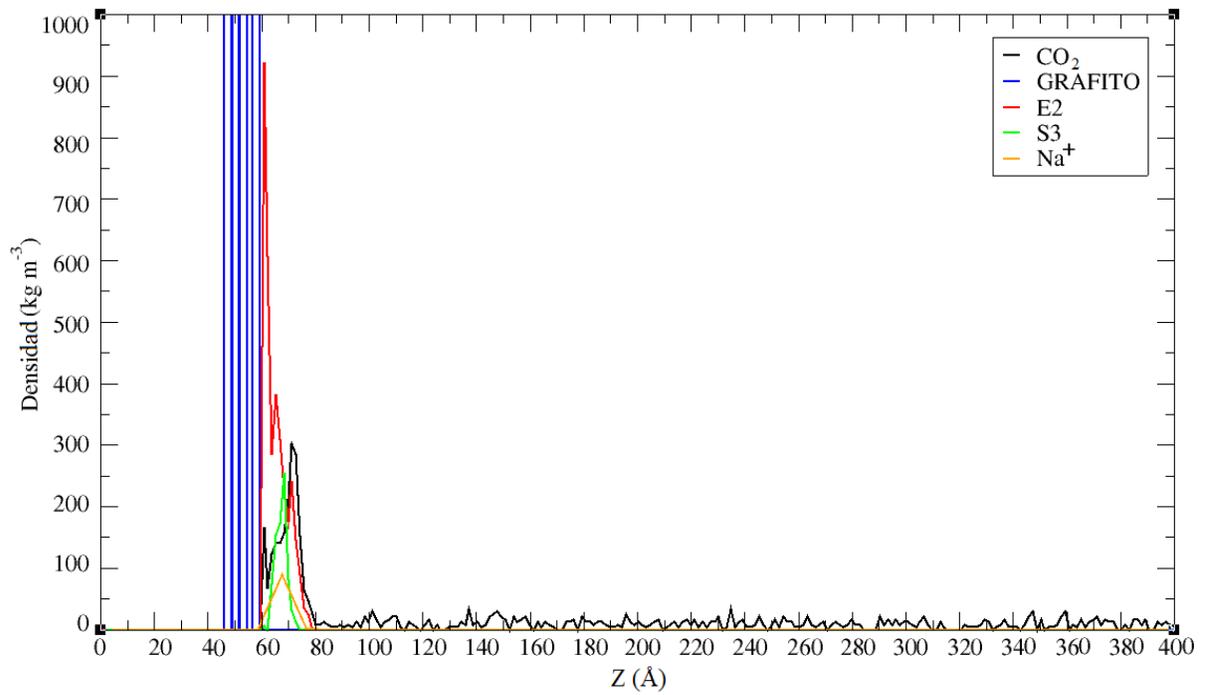


Figura 4.19. Perfil de densidad másica para el sistema grafito-SDS-CO₂ (500)

En los perfiles de densidad de los sistemas grafito-SDS-CO₂ se observa que el gas se adsorbe por las cabezas polares (parte hidrofílica), ya que las colas hidrocarbonadas (color rojo) se mantienen adsorbidas al grafito y la distribución del CO₂ se encuentra a una distancia considerable de ésta parte hidrofóbica, tomando en cuenta los picos más altos de adsorción.

Para comprobar la premisa de los sitios de adsorción y considerando que se quiere determinar la interacción entre el surfactante y las moléculas de gas, se graficaron funciones de distribución radial.

Una función de distribución radial $g(r)$, también conocida como función de correlación a pares, es una función que está relacionada con la probabilidad de encontrar una segunda partícula a cierta distancia radial respecto a una partícula de referencia [38]. Por lo tanto, la función de distribución radial describe cómo la densidad varía en función de la distancia a una partícula de referencia y se define como la razón de densidad numérica local a una distancia r desde la partícula central hacia la mayor densidad numérica (ecuación 4.6).

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \dots\dots\dots \text{Ec. (4.7)}$$

Teniendo como origen una determinada partícula, se toma una esfera de radio r y se calcula el número de partículas presentes en esta esfera. Se continúa con una esfera de grosor dr y se calcula la densidad de esta esfera, continuando así hasta abarcar todo el sistema (figura 4.20).

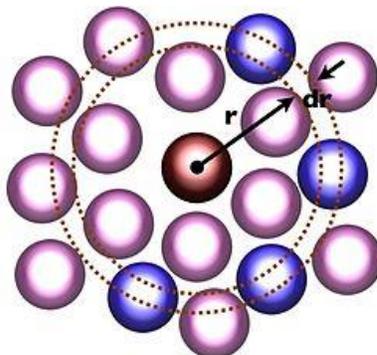
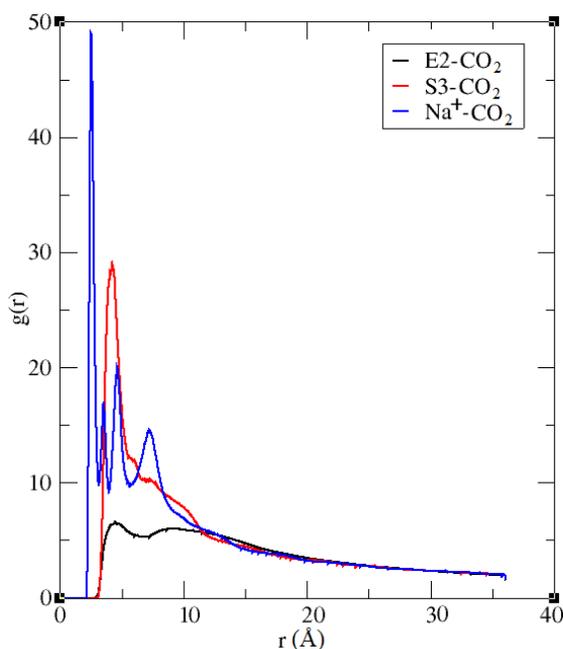


Figura 4.20. Cálculo de $g(r)$. La partícula café representa una partícula de referencia. [24]

Al obtener las cinco gráficas que representan a las funciones de distribución radial, propias de los sistemas grafito-SDS-CO₂, se observó que siguen la misma tendencia gráfica, ya que reproducen el mismo sistema a las mismas condiciones de temperatura y de densidad de CO₂ constante, por lo que físicamente representan el mismo fenómeno de adsorción.



Con la gráfica de distribución radial anterior se puede interpretar que la adsorción del gas se lleva a cabo en su mayoría en el ión Na⁺ (color azul), seguido por el azufre (S3) que representa a la parte hidrofílica (color rojo), en la parte hidrofóbica, que se ilustra con las colas hidrocarbonadas E2 (color negro), la adsorción es poco relevante.

El catión sodio, al no adsorberse sobre el grafito, puede encontrarse en el bulto del sistema, por lo que no ayuda a la adsorción sobre la superficie, es por eso que el surfactante es el que favorece cuantitativamente la adsorción.

Si se analiza el tipo de interacción entre el surfactante y el CO₂, considerando que el SDS es una molécula polar y el CO₂ es apolar, se deduce una interacción ión-dipolo inducido entre el catión Na⁺ y el CO₂ y entre el anión sulfato SO₄²⁻ y el mismo gas, esto se debe a las propiedades polarizables pertenecientes al cuadrupolo del dióxido de carbono.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

Al estudiar el proceso de adsorción del CO_2 en la superficie de grafito sin modificar se observó un porcentaje regular de moléculas de gas retenidas por fisisorción, pero al modificar la superficie con el surfactante aniónico SDS hubo un notable aumento en la actividad adsorptiva, por lo que se determina la eficacia del modelo grafito-SDS para una mejor adsorción.

Por consiguiente, se muestra una gráfica comparativa para las isothermas de adsorción de los sistemas estudiados (figura 5.1), en la que se observa una mejor tendencia de adsorción para los sistemas grafito-SDS- CO_2 , además de que la cantidad máxima de moléculas de CO_2 que puede adsorber ahora la superficie modificada aumento considerablemente.

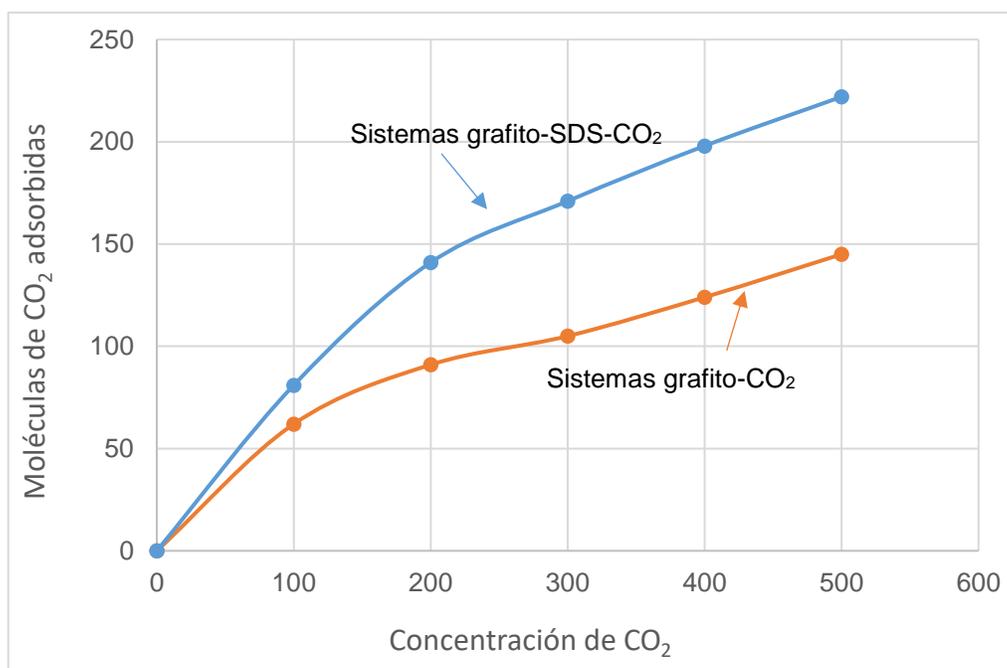


Figura 5.1. Isothermas de adsorción para fines comparativos

Por lo tanto, se concluye que el modelo estudiado grafito-SDS resultó ser una muy buena opción para remover CO_2 , un gas que, durante años, ha generado la problemática del calentamiento global.

Además del interés mundial por reducir las emisiones de este gas de efecto invernadero, es interesante abordar el interés de la industria nacional por reducir las emisiones de CO₂ y de otros contaminantes, de acuerdo a las normas vigentes. Por lo que, al estudiar los procesos de adsorción llevados a cabo en este trabajo, resulta conveniente asegurar que las superficies sólidas con actividad adsorptiva aumentan su capacidad de adsorción al modificarse con surfactantes, en nuestro caso, del tipo aniónico.

Es importante mencionar que la tecnología actual para la captura de CO₂ está basada en el uso de disoluciones acuosas de carácter básico (aminas), con la desventaja en términos de regeneración del medio ambiente, además de que resulta costoso, pero no menos eficiente. Estas limitaciones económicas y ambientales han llevado al desarrollo de nuevas tecnologías, entre las que cabe destacar el modelo estudiado, basado en una superficie sólida modificada con un surfactante, que además de innovador, resulta económico y viable.

Con las funciones de distribución radial se demostró que el SDS es el que favorece, en mayor grado, la adsorción de CO₂, esto gracias a su estructura que contiene una cabeza polar formada por los iones SO₄²⁻ y Na⁺, y una cola no polar representada por una cadena hidrocarbonada. Concluyendo que la interacción con la que se lleva a cabo la fisisorción del gas en el surfactante es del tipo ión-dipolo inducido, por la naturaleza polar del SDS y apolar del CO₂; además de que el CO₂ es un gas fácilmente polarizable debido a su momento cuadripolar.

Finalmente, los resultados fueron los esperados ya que anteriormente se hicieron estudios de dinámica molecular para la remoción de contaminantes en disolución acuosa con diferentes surfactantes y de los cuales se obtuvo un buen rendimiento de adsorción, por lo que emanó este estudio teórico computacional. Asimismo, se concluye que los estudios simulacionales son excelentes herramientas teóricas a la hora de reproducir experimentalmente modelos que podrían resultar difíciles de llevar a cabo en un laboratorio convencional, además de ahorrar tiempo y dinero.

5.1. Trabajo a futuro

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo se propone estudiar diferentes escenarios en la adsorción de dióxido de carbono sobre superficies sólidas:

1. Adsorción de CO_2 en diferentes materiales sólidos que tengan una función adsorptiva, por ejemplo: dióxido de silicio.
2. Interacción de CO_2 con otros surfactantes, ya sea aniónicos, catiónicos o no iónicos, depositados sobre estos materiales sólidos.
3. Estudiar y analizar el efecto de la temperatura y la presión sobre el modelo presentado en este trabajo y extender el estudio en los sistemas propuestos.
4. Estudiar experimentalmente la adsorción de CO_2 en los diferentes sistemas.

En general, al realizar un estudio teórico computacional de los sistemas anteriormente propuestos, se obtiene un punto de comparación para discernir entre los modelos aplicables y los modelos factibles.

Particularmente, se plantea el uso y aplicación de algunos de los paquetes de simulación molecular más populares, así como verificar su utilidad y rendimiento.

CAPÍTULO 6. APÉNDICES.

Apéndice A: Parámetros intermoleculares

Átomo	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$
GRAFITO		
C	3.400	0.2322
CO₂		
C	2.800	0.2245
O	3.050	0.6568
M	0.000	0.000
SDS		
S3	3.550	1.0460
O2	3.150	0.8368
OS	3.000	0.7113
C2	3.905	0.4937
E2	3.905	0.4937
E3	3.905	0.7322
NA	2.275	0.4813

Tabla 6.1. Parámetros de Lennard-Jones

Átomo	$q(\text{C})$
GRAFITO	
C	0.000
CO₂	
C	0.700
O	-0.350
M	0.000
SDS	
S3	1.284
O2	-0.654
OS	-0.459
C2	0.137
E2	0.000
E3	0.000
NA	1.000

Tabla 6.2. Cargas electrostáticas

Apéndice B: Parámetros intramoleculares

SDS		
Enlace	$k_r(\text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2})$	$r_{eq}(\text{nm})$
S3 - O2	900	1.46
S3 - OS	600	1.58
OS - E2	600	1.42
E2 - E2	620	1.53
E2 - E3	620	1.53

Tabla 6.3. Parámetros para el potencial de enlace utilizados en la ecuación 3.19.

SDS		
Enlace	$k_\theta(\text{kJ mol}^{-1} \text{rad}^{-2})$	$\theta_{eq}(\text{rad})$
O2 - S3 - O2	426.77	115.4
O2 - S3 - OS	426.77	102.6
S3 - OS - E2	520.07	112.6
OS - E2 - E2	520.07	109.5
E2 - E2 - E2	520.07	111.0
E2 - E2 - E3	520.07	111.0

Tabla 6.4. Parámetros para el potencial de ángulo utilizados en la ecuación 3.20.

SDS			
Enlace	$k_\phi(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Phi_{eq}(\text{rad})$	n
O2 - S3 - OS - E2	1.046	0.000	3
S3 - OS - E2 - E2	3.033	0.000	3
OS - E2 - E2 - E2	4.184	0.000	3

Tabla 6.5. Parámetros para el potencial de torsión utilizados en la ecuación 3.21 (ecuación de enlace torsional de coseno).

SDS						
Enlace	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
E2 - E2 - E2 - E2	18.439	-24.156	-26.072	6.080	52.145	61.587
E2 - E2 - E2 - E3	18.439	-24.156	-26.072	6.080	52.145	61.587

Tabla 6.6. Parámetros para el potencial de torsión utilizados en la ecuación 3.22 (ecuación de Ryckaert-Bellemans).

Apéndice C: Sitios virtuales para el CO₂

Como se indica en la sección 3.2.2, un sitio virtual es un sitio de interacción que se construye a partir de las posiciones de otras partículas, en el que se ubican ciertas interacciones intermoleculares.

A continuación se desarrollará el procedimiento llevado a cabo para la construcción de los sitios virtuales para la molécula de CO₂:

Primero se considera la distribución de masa en la molécula. Se usan dos centros de masa (M) que tienen 1/2 de la masa del CO₂, por lo que cada partícula M tiene una masa de 22.0049 uma. Las partículas M no tienen interacciones intermoleculares.

Los sitios virtuales representan átomos de O y C, tienen parámetros de Lennard-Jones y carga, pero no masa.

Por lo tanto, la estructura general de la molécula de CO₂ de cinco sitios es:



Donde M indica los centros de masa.

Para esta nueva molécula el momento de inercia debe ser correcto, el cálculo es más difícil, pero se puede calcular a partir de ecuaciones básicas. Partimos de una molécula lineal que consta de tres átomos (figura 6.1), esencialmente un rotor triatómico lineal:

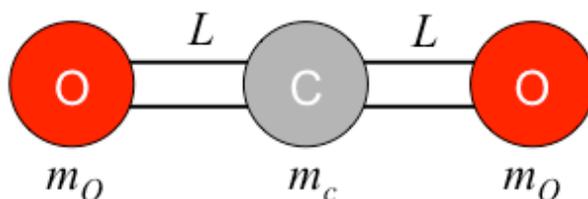


Figura 6.1. Molécula de CO₂ como un rotor triatómico lineal. [30]

Cuyo momento de inercia es: $I = 2m_o \dots\dots\dots$ Ec. (6.1)

Donde $m_o = 15.9994$ uma y $L_{C=O} = 0.125$ nm, por lo tanto el momento de inercia para una molécula de CO₂ es $I = 0.49998$ uma · nm².

Con el valor del momento de inercia obtenido anteriormente podemos resolver la ecuación 6.2, que define el momento de inercia de una molécula lineal diatómica, para poder obtener la separación de los dos centros de masa M (figura 6.2), ya que se considera que el momento de inercia debe ser el mismo.

$$I = \left(\frac{m_{M1} m_{M2}}{m_{total}} \right) L^2 \dots\dots\dots \text{ Ec. (6.2)}$$

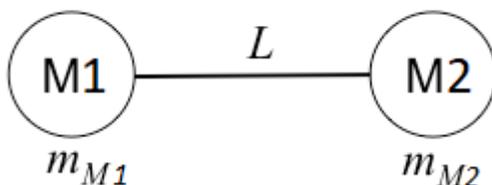


Figura 6.2. Molécula lineal diatómica construida a partir de los centros de masa M.

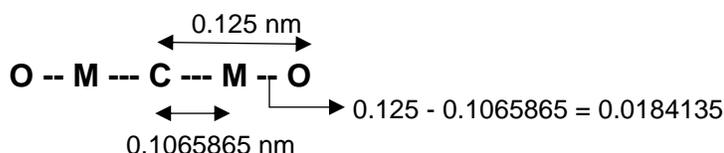
Usando una masa de 22.0049 una para cada centro de masa, obtenemos una separación de 0.213713 nm para la distancia entre los centros de masa. Establecemos este valor como una restricción en la topología. Usamos una restricción en lugar de un enlace armónico normal porque (1) este valor debe permanecer invariable y (2) eliminamos la necesidad de definir nuevos parámetros vinculados en el campo de fuerza.

Ahora que conocemos la separación de los centros de masa que reproducen el momento de inercia de nuestra molécula de CO₂, necesitamos definir el mecanismo mediante el cual se construirán los sitios virtuales de C y O. Los sitios virtuales se pueden construir de forma lineal utilizando geometría de sitio virtual tipo 2.

Comenzamos con el sitio virtual más fácil de ubicar. El átomo de carbono se coloca en el centro de la molécula, exactamente en medio de los dos centros de masa. Por lo tanto, definimos este sitio con un valor de $a = 0.5$.

La construcción de las posiciones de los sitios virtuales de oxígeno es más difícil. Estos sitios virtuales no se producen entre los dos centros de masas, sino que están más allá de la distancia entre los átomos M1 y M2. Por lo tanto, el valor de a debe ser mayor que 1, de modo que la posición del sitio virtual esté fuera de la longitud M1 - M2. Este cálculo se presenta a continuación:

La longitud de enlace C = O es 0.125 nm y la longitud de restricción M1 - M2 es 0.213713 nm, por lo tanto, la mitad de esta distancia es 0.1065865 nm.



Por lo tanto, el sitio virtual O se extiende 0.0184135 nm más allá de la distancia M1 - M2 y su posición es: $(0.213713 + 0.0184135) / 0.213713 = 1.086159$.

[30]

Al realizar un estudio simulacional de esta molécula, el momento de inercia se reproduce correctamente.

Bibliografía.

- [1] Carlson, A. *Energy Systems and the Climate Dilemma. Reflecting the impact on CO₂ emissions by reconstructing regional energy systems*. Energy Policy, **2003**.
- [2] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Resumen para responsables de políticas y resumen técnico*. Organización Meteorológica Mundial (OMM) y Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), **2005**.
- [3] Peredo, J. *Estudio simulacional de la adsorción de fenoles en superficies sólidas modificadas con moléculas tensoactivas*. Tesis de maestría. UNAM **2015**.
- [4] Atkins, P. y De Paula, J. *Química Física*. 8° edición. Ed. Panamericana. **2008**.
- [5] Saha, B., Jribi, S., Koyama, S. y E-Sharkawy, I. *J. Chem. Eng. Data*. 56, 1974. **2011**.
- [6] Ergun, S. *X-Ray Studies of Carbon in Chemistry and Physics of Carbon Vol.3*. CRC Press, **1997**.
- [7] Casabó, J. *Estructura atómica y enlace químico*. 1° edición. Editorial Reverté, **1996**.
- [8] Longman, G. F. *The analysis of detergent and detergent products*. A. Wiley-Interscience Publication, **1978**.
- [9] Porter, M. R. *Handbook of Surfactants*. 2nd edition. Blackie Academic and Professional: London, U.K.; pp. 248-257. **1994**
- [10] Rosen M. J. y Kunjappu J. T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. **2012**.
- [11] PubChem. Open Chemistry Database.
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3423265>, Noviembre **2017**.

- [12] CIR publication. *Final Report on the Safety Assessment of Sodium Lauryl Sulfate and Ammonium Lauryl Sulfate*. Journal of the American College of Toxicology Vol. 2; pp. 127-181. **1983**.
- [13] Tummala, N. R., Shi, L. y Strilo, A. *J. Colloid Interface Sci.* 362, 135. **2011**.
- [14] Domínguez, H., GamaGoicochea, A., Mendoza, N. y Alejandre, J. *J. Colloid Interface Sci.* 297, 370. **2006**.
- [15] Schweighofer, K., Essman, U. y Berkowitz, M. *J. Phys.Chem. B.* 257, 3793. **2007**.
- [16] Báez, D. A. *Simulación computacional de la adsorción de neurotransmisores sobre grafito*. Tesis de maestría. UNAM **2016**.
- [17] National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering.
http://www.nibib.nih.gov/sites/default/files/Computational_Modeling_Fact_Sheet_Spanish_v5_508.pdf, Septiembre **2016**.
- [18] Karplus M. y McCammon J. *Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules*. Nat. Struct. Biol. **2002**.
- [19] Abraham, M. J., Van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B and the GROMACS development team. *GROMACS User Manual version 5.0.4*. **2014**
- [20] Meller, J. *Molecular Dynamics. Encyclopedia of Life Sciences*. Nature Publishing Group. **2001**.
- [21] Verlet, L. *Phys. Rev.* 159, 4977. **1979**.
- [22] Hockney, R. W. *Methods Comput. Phys.* 9, 136. **1970**.
- [23] Frenkel, D. y Smith, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press. **1996**.
- [24] Allen, M.P. y Tidesley, D.J. *Computer Simulations of Liquids*. 1st edition. Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [25] Ewald, P. P. *Ann. Physik.* 64, 253. **1921**.

- [26] Sadus, R. J. *Molecular Simulations of Fluids*. Elsevier, **2002**.
- [27] Ryckaert, J. P., Bellemans, A. *Chem. Phys. Lett.* 30, 123. **1975**.
- [28] Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A. y Berendsen, H. J. *GROMACS: fast, flexible, and free*. *J Comput Chem.* 26 (16), **2005**.
- [29] Berendsen, H. J. y Van Gunsteren, W. F. *Molecular dynamics simulations: Techniques and approaches. In: Molecular Liquids-Dynamics and Interactions*. Ed. NATO. Reidel Dordrecht, The Netherlands; pp. 475–500. **1984**.
- [30] Lemkul, J. *Virtual Sites. GROMACS Tutorial*. Department of Pharmaceutical Sciences University of Maryland, Baltimore. **2015**.
- [31] Wanless, E. J. y Ducker, W. A. *J. Phys. Chem.* 100, 3207. **1996**.
- [32] Domínguez, H. *J. Phys. Chem.* 111, 4054. **2007**.
- [33] Berendsen, H., Postma, J., Van Gunsteren, W. y Hermans, J. *Intermolecular Forces*. Pullman, Reidel, Dordrecht. **1981**.
- [34] Humphrey, W., Dalke, A. y Schulten, K. *VMD - Visual Molecular Dynamics*. *J. Molec. Graphics*, Vol. 14. **1996**.
- [35] Turner, P. J. *XMGRACE, Version 5.1.19*. Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton. **2005**.
- [36] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221-95. **1916**.
- [37] Levine, I. *Química de superficies. Fisicoquímica V.1*. McGraw-Hill. 5° Ed. Madrid. **2004**.
- [38] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 1°Ed. **1976**.