



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Dinámica Molecular de la desorción de decanos
presentes en superficies de grafito por medio de
moléculas surfactantes.

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

SALAZAR ARRIAGA ANA BEATRIZ



Tutor: Héctor Domínguez Castro

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. MX. 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS**

VOCAL: **Profesor: LUIS VICENTE HINESTROZA**

SECRETARIO: **Profesor: HÉCTOR DOMINGUEZ CASTRO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: LAURA DOMINGUEZ DUEÑAS**

2do. SUPLENTE: **Profesor: ZURISADAI PADILLA GOMEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM)-UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Héctor Dominguez Castro

SUSTENTANTE (S):

Ana Beatriz Salazar Arriaga

AGRADECIMIENTOS:

Investigación realizada gracias al *Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IN102017)* y, por lo tanto, agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida. También agradezco las facilidades de la supercomputadora Miztli de la DGTIC-UNAM mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-238.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1

Introducción	1
1.1 Recuperación terciaria y/o mejorada del petróleo	2
• Composición los dispersantes	4
1.2 Tensoactivo	4
• Tensoactivos aniónicos	5
• Tensoactivos catiónicos	6
• Tensoactivos no iónicos	7
• Tensoactivos anfóteros	8
1.3 Marco teórico	10
1.4 Objetivos generales	11
1.5 Objetivos particulares	11

Capítulo 2

Simulación	12
2.1 Dinámica molecular	12
Algoritmos de integración	13
2.2 Métodos de diferencia finita	13
2.3 Algoritmo de Verlet	14
2.4 Algoritmo de salto de rana	15
Detalles de simulación	17
2.5 Condiciones periódicas de frontera	17
2.6 Convención de mínima imagen	18
2.7 Radio de corte	19
2.8 Potencial de interacción	20
2.9 Interacciones intramoleculares	21
• Potencial de enlace	21
• Potencial de ángulo	22
• Potenciales de ángulos diedros	22

2.10 Interacciones intermoleculares.....	24
• Potencial de Lennard-Jones.....	24
• Potencial Coulomb.....	26
2.11 Fuerzas a partir del potencial.....	26
2.12 GROMACS.....	28

Capítulo 3

Modelos	29
3.1 Tensoactivo cocamidopropil-Betaina (CAPB).....	29
3.2 Tensoactivo dodecilsulfato sódico (SDS).....	30
3.3 Tensoactivo N-Dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB312).....	31
3.4 Superficie de grafito.....	32
3.5 Hidrocarburo (decano).....	33

Capítulo 4

Tensión superficial	35
4.1 Tensión superficial.....	35
• Representación termodinámica de la superficie.....	36
4.2 Ecuación de Gibbs-Duhem.....	37
4.3 Perfil de densidad.....	40

Capítulo 5

Desarrollo	42
5.1 Resultados del sistema sin surfactantes.....	43
5.2 Resultados de los sistemas en presencia CAPB.....	47
• Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia de CAPB.....	48
• Perfil de densidad del sistema con cuatro capas del decano en presencia de CAPB.....	49

- Gráficas de adsorción del decano en presencia del CAPB.....50
- 5.3 Resultados de los sistemas en presencia del SDS.....51**
 - Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia del SDS.52
 - Perfil de densidad del sistema con cuatro capas de decano en presencia del SDS.53
 - Gráficas de adsorción del decano en presencia del SDS.....54
- 5.4 Resultados de los sistemas en presencia del SB3-12.....55**
 - Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia del SB3-12.56
 - Perfil de densidad del sistema con cuatro capas de decano en presencia del SB3-12.57
 - Gráficas de adsorción del decano en presencia del SB3-12. 58

MEZCLAS

- 5.5 Resultados de los sistemas con los tensoactivos SDS/CAPB.....59**
 - Perfil de densidad y gráfica de adsorción del sistema en presencia de SDS/CAPB.....60
 - Perfil de densidad y gráfica de adsorción con cuatro capas de decano en presencia de las mezclas SDS/CAPB.....61
- 5.6 Resultados de los sistemas con la mezcla SDS/SB3-12.62**
 - Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia de SB3-12/SDS.....63
 - Perfil de densidad y gráfica de adsorción de las cuatro capas de decano en presencia del SB3-12/SDS.....64

Capítulo 6

Tensión interfacial	65
6.1 Tensión interfacial en función de la composición de la CAPB.....	65
6.2 Tensión interfacial en función de la composición de SDS.....	69
6.3 Tensión interfacial en función de la composición del SB3-12.....	73
Conclusiones.....	76
Actividades extras.....	77
Trabajo a futuro.....	77
Bibliografía.....	78
Apéndice A.....	81

Capítulo 1

Introducción

La desorción de contaminantes de superficies sólidas es un fenómeno importante en varios sectores industriales y de servicios como el de la industria petrolera, donde las superficies sólidas limitan la extracción de hidrocarburos. Encontrar mecanismos más eficientes de desorción de moléculas alifáticas y en general moléculas contaminantes de superficies sólidas es un reto actual de la ciencia y de la ingeniería. En los últimos años una técnica alternativa para lograr estos propósitos es el uso de moléculas tensoactivas.

Actualmente el uso de tensoactivos en la industria petrolera ha sido extensivo, se utilizan en la etapa terciaria y/o mejorada de la recuperación de hidrocarburos y como tratamiento para la retención en el derramamiento de crudo.

Por otro lado se ha visto que el tratamiento químico de los derrames de hidrocarburos, es una opción que se utiliza fundamentalmente cuando los métodos convencionales de contención y recolección se ven limitados por las condiciones climatológicas de la zona.

Actualmente en el mercado hay una amplia variedad de productos químicos que se utilizan para tratar los derrames de hidrocarburos, como:

- ✓ Dispersantes los cuales son aditivos que se utiliza para lograr que un soluto tenga distribución y dispersión en un disolvente, es decir, solubilizan ó emulsifican el petróleo en una columna de agua.
- ✓ Aditivos biológicos, que son colonias microbiológicas, enzimas o nutrientes utilizados para incrementar la biodegradación de la mancha.

Elegir el más adecuado depende de los siguientes factores:

- Tipo y cantidad del petróleo derramado
- Condiciones climatológicas
- Sensibilidad ambiental de las zonas que pueden ser afectadas.

- Distancia del derrame a la zona costera y profundidad del agua.

Parte de los hidrocarburos derramados en el mar se fragmentan formando pequeñas gotas, éstas por acción del oleaje y las turbulencias ocasionadas por las mareas y corrientes pueden ser arrastradas hacia el fondo. Este proceso natural es conocido como dispersión, y se debe a que el petróleo crudo y otros productos derivados del mismo contienen ciertas cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno enlazados con compuestos orgánicos, que tienen la propiedad de actuar como agentes activos superficiales que reducen la tensión interfacial entre el petróleo y el agua. Cuando la dilución de los hidrocarburos dispersos no es suficiente o es demasiado baja, los efectos del uso de dispersantes pueden ser negativos, haciendo hincapié en un principio fundamental:

Los dispersantes, no hacen desaparecer el petróleo del medio ambiente, sólo ayudan a que sea más accesible a la biodegradación natural. Los dispersantes y el petróleo dispersado pueden tener efectos nocivos secundarios si son aplicados en la dosis y áreas apropiadas. Un ejemplo es cuando se tratan zonas de aguas restringidas donde el intercambio de agua es pobre [1].

1.1 Recuperación terciaria y/o mejorada del petróleo.

Con el fin de reducir las fuerzas capilares para el desplazamiento del hidrocarburo, en éste método se utilizan solventes miscibles con el crudo y se obtiene la disminución de la tensión interfacial con surfactantes o soluciones alcalinas.

Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, o taponar los caminos preferenciales por ejemplo con espumas.

Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere a la utilización de surfactantes, se destacan los siguientes:

- 1) Drenaje miscible con microemulsiones
- 2) Drenaje inmisible con soluciones de surfactantes y polímeros.

3) Inyección de vapor con surfactante – espumas

En este trabajo de tesis sólo nos enfocaremos en el tercer punto ya que es el proceso que queremos describir. En la recuperación de hidrocarburos se llegan a utilizar soluciones de tensoactivos que se inyectan al pozo para solubilizar el crudo, dispersándolo en forma de emulsión. La introducción de tensoactivos tiene la función de reducir la tensión interfacial reduciendo las fuerzas capilares que atrapan el crudo en los poros de la roca de los pozos[2]. En particular se ha observado que la mezcla de tensoactivos tiene una mayor eficiencia para estos propósitos que los tensoactivos puros. Así entonces, el estudiar la interacción de un tensoactivo o mezclas de tensoactivos en presencia de superficies sólidas con hidrocarburos es de gran utilidad para entender los fenómenos de adsorción, no solo desde un punto de vista científico sino también práctico.

Estos fenómenos de adsorción (ilustración 1) son extremadamente importantes en los métodos de recuperación mejorada. En efecto, las sustancias surfactantes son susceptibles de adsorberse sobre los sólidos presentes (caliza, sílica, arcillas), y también pueden producirse intercambios iónicos entre los sólidos y la fase acuosa, lo que puede modificar considerablemente la composición de la misma.

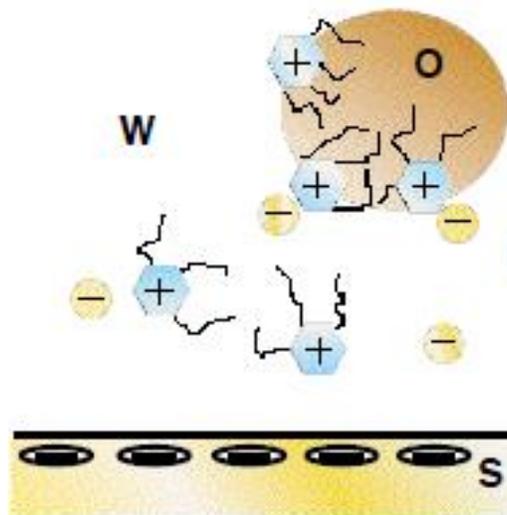


Ilustración 1 Adsorción de surfactante. (O representa el hidrocarburo, W el agua, el surfactante está representado por círculos positivos (cabeza del surfactante) con líneas negras (cola), círculos negativos (contra-ion) y S representa la superficie.

- **Composición de dispersantes**

Entre los dispersantes que se utilizan en la extracción de hidrocarburos existen dos tipos principales (en este trabajo solamente abordaremos el primero):

- Agentes tensoactivos
- Disolventes

1.3 Tensoactivo:

Son moléculas que presentan actividad superficial y que tienen dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc, y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno [3].

Cuando el tensoactivo es adsorbido en la superficie que separa dos fases, sea líquido-vapor o líquido-líquido, no forma micelas, adopta una posición vertical, con la zona hidrófila dentro del agua y la zona grasa hacia el exterior formando monocapas a bajas concentraciones, como se muestra en la ilustración 2. Este ordenamiento impide que las moléculas de agua ejerzan una atracción lateral y por lo tanto, reduce considerablemente la tensión superficial [4], [5].

Por otra parte cuando las moléculas de un agente tensoactivo se disuelven en agua pueden formar aglomerados conocidos como micelas (Ilustración 3), que ocurren a las concentraciones superiores a la concentración micelar crítica (la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman **micelas** espontáneamente en una disolución **cmc**).

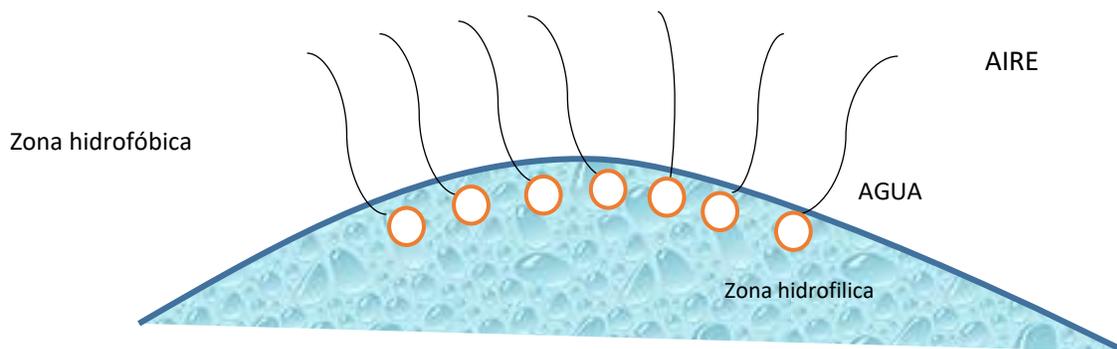


Ilustración 2. Moléculas de tensoactivo en la superficie del agua (se rompe la tensión superficial).

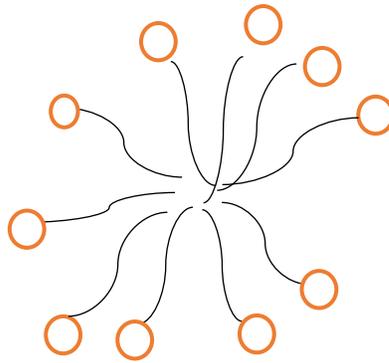


Ilustración 3. Micela formada por moléculas de tensoactivo en el seno agua, la micela (la parte hidrofílica) protege las zonas hidrofóbicas.

- **Tensoactivos aniónicos**

Este tipo de tensoactivos presentan una estructura de enlaces iónicos y al disolverse con el agua forman iones, la cabeza polar queda cargada negativamente y tiene baja interacción con las superficies no polares y su contraión queda solvatado en el medio. Esto facilita la remoción de la suciedad y que las micelas se alejen de la superficie [3].

Los tensoactivos aniónicos más conocidos son los **alquil sulfatos** y los **lauril sulfatos**, generalmente en forma de sal de amonio o de sal de sodio como el dodecilsulfato amónico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{NH}_4$) (ilustración 4), dodecilsulfato sódico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) (Ilustración 5) y entre los carboxilatos el más común es el estearato sódico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Na}$) (ilustración 6).

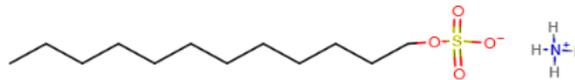


Ilustración 4. Dodecilsulfato amónico

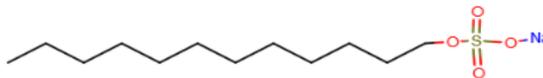


Ilustración 5. Dodecilsulfato sódico (SDS)

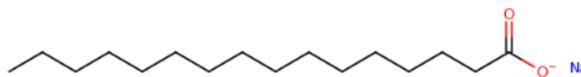


Ilustración 6 Octadecanoato sódico

- **Tensoactivos catiónicos**

Los tensoactivos catiónicos tienen un tipo de estructura que de igual manera se disocia en solución y forma iones. En esta ocasión la cabeza del tensoactivo posee una carga positiva.

Primordialmente se utilizan como suavizantes, anticorrosivos y lubricantes, ya que a diferencia de los otros tipos de tensoactivos deposita una capa uniforme de grasa sobre la superficie. En el campo de la medicina este tipo de tensoactivos hacen una cierta acción germicida, al recubrir las bacterias, ya que impiden el contacto de éstas con el medio y así favorece su destrucción.

Estos tensoactivos que tienen estructura con derivados del hidróxido de amonio, se les conoce como compuestos de amonio cuaternarios o QUATS, tienen cuatro grupos unidos a un átomo de nitrógeno (el cual tiene carga positiva). Por tener cargas eléctricas contrarias, los tensoactivos catiónicos son incompatibles con los aniónicos [3], [5].

Algunos ejemplos de este tipo de tensoactivos catiónicos son el Bromuro de dodecilmetilamonio (Ilustración 7) y el Cloruro de hexadeciltrimetilamonio (Ilustración 8).

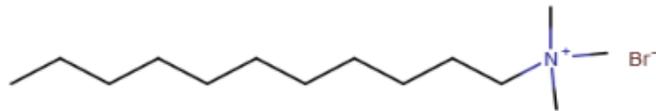


Ilustración 7. Bromuro de dodecilmetilamonio (DTAB)

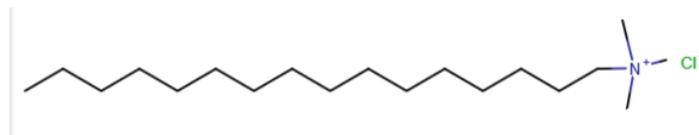


Ilustración 8. Cloruro de hexadeciltrimetilamonio.

- **Tensoactivos no iónicos.**

En este tipo de tensoactivos no hay enlaces iónicos, solamente zonas polares permiten que la sustancia sea miscible en el agua, como se puede ver en la ilustración 9. El grupo polar deber ser lo suficientemente hidrófilo para que la molécula sea soluble en agua.

Ya que estos tensoactivos no producen iones en solución acuosa son compatibles con cualquier otro tipo de tensoactivo [6]. Estructuralmente son cadenas de carbono en que se introducen grupos –O– (etoxilo) que confieren polaridad a la molécula (estableciendo zonas de carga).

Este proceso se le denomina “etoxilado”. Estas moléculas pueden ser derivados de alcoholes grasos, etileno o de nonifenol. Los tensoactivos no iónicos no son afectados por el agua dura (aquella que contiene un alto nivel de minerales, en particular sales de magnesio y calcio) y su formación de espuma es más reducida, por ser algo pegajosos es difícil que se formulen como productos sólidos [3].

En orden de importancia en la industria los tensoactivos no iónicos se encuentran después de los aniónicos, los cuales son altamente valiosos como materia prima, ya que son la base para la formulación de diversos productos para la industria de agricultura, textiles, pinturas de emulsión, etc.

Por ejemplo se utilizan en productos de limpieza para pisos, al ser combinados con algunos tensoactivos aniónicos y para detergentes de lavandería [7].

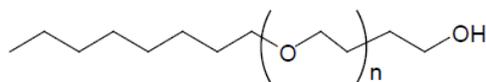


Ilustración 9. Tensoactivo no iónico.

- **Tensoactivos anfóteros**

Este tipo de tensoactivos que no se utilizan a gran escala, son compuestos de gran interés al tener en su estructura dos grupos funcionales, uno catiónico y otro aniónico, pueden ser radicales de amonio cuaternario y grupos aniónicos tipo carboxilo, sulfonato o sulfato [5], [8].

Su estructura química (Ilustración 10) siempre presenta una región de cadenas de carbono largas (semejantes a las grasas) y regiones polares (con cargas eléctricas parciales) o iónicas, que son perfectamente afines con el agua. Además que dependiendo del pH se comportará como un tensoactivo aniónico o catiónico, es decir si se encuentra en un pH alcalino se comportará como un tensoactivo aniónico y si se encuentra en pH ácido tendrá comportamiento de un tensoactivo catiónicos[9],[8].

Por otra parte, se ha demostrado que la mezcla de tensoactivos anfóteros con los tensoactivos que contienen una carga eléctrica presenta una mejor eficacia en la remoción de grasa que los tensoactivos puros [6], [7]. Estos tensoactivos resultan sumamente apropiados para la formulación de limpiadores de cabello y productos para limpieza en seco, además resultan menos irritantes a nivel cutáneo y ocular en comparación con los demás tensoactivos [8].

Las características de estas moléculas las han hecho útiles en diferentes aplicaciones, industriales, emulsificantes, lubricantes, fármacos, agentes catalíticos, extracción de petróleo, así también como posibles descontaminantes de partículas orgánicas y metálicas [5].

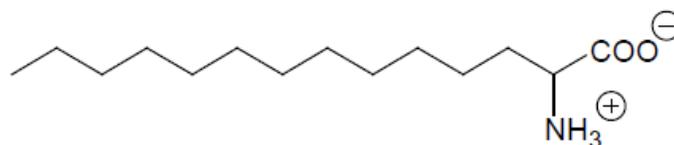


Ilustración 10. Betaina

En el presente trabajo se propone un modelo microscópico para estudiar los fenómenos de adsorción/desorción de alcanos depositados sobre superficies sólidas mediante el uso de tensoactivos. En nuestro modelo se trabaja básicamente con tres tensoactivos puros y sus respectivas mezclas. Para la superficie sólida se usa un modelo de grafito con moléculas de decano (como alcano muestra) depositadas sobre su superficie.

Dada la complejidad de estos sistemas y para entender mejor su comportamiento molecular, en los últimos años, estos estudios se han llevado a cabo por métodos computacionales, en particular usando la técnica de la Dinámica Molecular (DM). Actualmente la simulación molecular es una herramienta muy importante para estudiar diversos fenómenos de la naturaleza y entenderlos desde un punto de vista atomístico y molecular. Cabe mencionar que el desarrollo en esta área es debido al avance tecnológico ya que ha permitido implementar procesadores más rápidos, disminuyendo el tiempo de cómputo.

1.3 Marco teórico.

La ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos, por un lado están los modelos teóricos, que conllevan ecuaciones cuyo fin es proporcionar una descripción del sistema que se está estudiando y en el otro enfoque están los experimentos en un laboratorio, los cuales nos ayudan a obtener mediciones de las propiedades de un determinado sistema.

En particular, en los últimos años las simulaciones moleculares se han utilizado como un método alternativo para estudiar sistemas complejos, que pueden ser difíciles de estudiar experimentalmente. Esta técnica permite analizar el comportamiento micro y macroscópico de un sistema a través del tiempo, calcular diferentes propiedades fisicoquímicas tales como: la entropía, presión, cambios de fase, entre otras.

Mediante la DM también se puede determinar la influencia de diversos factores estructurales en las propiedades macroscópicas de un sistema y, así mismo, estudiar un sistema molecular en condiciones termodinámicas extremas (temperaturas altas y bajas, al igual que presiones altas y bajas) que a través de experimentos reales son difíciles de realizar, además pueden ser muy costosas.

Con la evolución de la tecnología, las computadoras han tenido un papel fundamental ya que éstas permiten realizar un gran número de cálculos en menor tiempo. Los dos tipos de simulación clásica que se hacen por medio de computadoras son Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM).

La dinámica molecular (DM) es un tipo de simulación que permite observar el comportamiento y la evolución de un sistema físico, químico o biológico, a través del tiempo para después analizar los resultados y compararlos con sistemas experimentales.

En la DM se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para todos los átomos involucrados (las ecuaciones se explicarán en la sección 2.11 del capítulo 2). Así entonces, es necesario conocer las fuerzas de interacción (los potenciales intermoleculares o campos de fuerza) entre los grupos de las diferentes moléculas.

Es importante decir que cuando se llega al equilibrio termodinámico una simulación de DM sus resultados siempre debe dar el mismo valor final que una simulación llevada con MC.

Los resultados de una simulación molecular dependen de los potenciales de interacción que cuyos parámetros son obtenidos mediante cálculos de estructura electrónica y ajustes a algunas propiedades experimentales (densidad, calor de vaporización, puntos críticos, etc.). Eso es muy importante para establecer una conexión entre la teoría y los experimentos. En adición, es importante mencionar que para las simulaciones moleculares necesitamos un buen modelo para representar las fuerzas interatómicas que actúan entre partículas que componen el sistema.

1.4 Objetivos generales:

- ❖ Estudiar el proceso de desorción de hidrocarburos (alcanos) de superficies sólidas mediante tensoactivos.
- ❖ Proponer un modelo molecular adecuado para la desorción de alcanos de superficies sólidas, mediante simulaciones moleculares.

1.5 Objetivos particulares:

- ❖ Entender desde un punto de vista molecular la desorción de un alcano por medio de un tensoactivo, en una superficie sólida altamente atrayente.
- ❖ Determinar la influencia de diversos factores, como la concentración, en la desorción de alcanos y como se modifica la estructura de los agregados moleculares formados en las superficies.
- ❖ Aprender la metodología de la dinámica molecular (DM)
- ❖ Validar los campos de fuerza disponibles en la literatura.

Capítulo 2

Simulación

2.1 Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) clásica fue el método que se utilizó en este trabajo, está basado en resolver las ecuaciones de movimiento de cada una de las partículas que forman o construyen el sistema físico de N partículas.

Una explicación mejor del punto anterior, es suponer que tenemos un sistema con N partículas, en donde una interactúa con las otras partículas con un potencial dado. Al resolver las ecuaciones clásicas de movimiento se obtienen las trayectorias para todas las partículas del sistema.

La ecuación de Newton está dada por:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}(i) \quad (1)$$

Donde m_i es la masa de la partícula i , $\ddot{\mathbf{r}}_i$ es la aceleración de la partícula i y $\mathbf{f}(i)$ es la fuerza total ejercida sobre la partícula. La ecuación (1) aplicada para un sistema de N partículas, implica resolver 3N (coordenadas X, Y, Z) ecuaciones diferenciales de segundo orden.

Ya que no es posible resolver este sistema de ecuaciones analíticamente, se utilizan diferentes numéricos algoritmos de integración.

Otro punto importante que resaltar son los ensambles en los que se pueden llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular, entre ellos el NVE (Número de moléculas constante, Volumen constante y Energía constante), conocido como ensamble microcanónico. Este ensamble se utiliza para sistemas donde no se desea que el sistema sea perturbado por la temperatura. Otro ensamble es NVT (Número de moléculas constantes, Volumen constante y Temperatura constante), conocido como ensamble canónico y por último el ensamble NPT (Número de moléculas constante, presión constante y temperatura constante). Este último

ensamble se utiliza principalmente en sistemas de una sola fase, cambios de fase y es útil para medir la densidad.

Algoritmos de integración

2.2 Métodos de diferencias finitas

Uno de los métodos para resolver la ecuación (1) es el de diferencias finitas. En general éste método se toma como base, el desarrollo en series de Taylor (ecuación 2) de la variable a propagar en donde se busca obtener el valor aproximado de la función alrededor del punto de expansión. Evaluando los términos de las derivadas de la función, se busca que los términos sucesivos en la aproximación sean pequeños.

$$f(x) = f(a) + (x - a)f'(a) + \frac{(x - a)^2}{2!}f''(a) + \dots + \frac{(x - a)^n}{n!}f^n(a) \quad (2)$$

donde el superíndice n se refiere a la n -ésima derivada.

Para el caso del vector posición \mathbf{r} , su expansión a tercer orden está dada por la ecuación 3, que produce un error del orden de $(\Delta t = t - t_0)^{n+1}$. El error de truncamiento dependerá solo del tamaño del tiempo de integración, es decir que a un tamaño de paso pequeño el error no se amplificará.

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + (t - t_0)\mathbf{r}'(t) + \frac{(t - t_0)^2}{2!}\mathbf{r}''(t) + \frac{(t - t_0)^3}{3!}\mathbf{r}'''(t) \quad (3)$$

Esta ecuación se trunca en el término correspondiente a la tercera derivada. La primera derivada de la posición respecto al tiempo es la velocidad y la segunda derivada respecto a la posición es la aceleración.

La idea general en estos métodos es dar posiciones moleculares, velocidades, y otra información de dinámica al tiempo t , para obtener nuevas posiciones, velocidades etc. en un tiempo $(t+dt)$.

Por otro lado elegir el intervalo de tiempo dt , en que una molécula se mueve de una posición a otra, dependerá directamente del método utilizado, dt debe ser más pequeño que el tiempo típico que le toma a una molécula recorrer su propio diámetro

molecular. El valor de dt debe ser tal que no se violen los principios de la conservación de energía y que el movimiento atómico sea apreciable.

Es importante mencionar que un paso consiste en cambiar la posición y la velocidad de una partícula i de un tiempo t a un tiempo $t+dt$, un ciclo de simulación consiste en cambiar las velocidades y las posiciones de todas las partículas de un tiempo t a un $t+dt$.

2.3 Algoritmo de verlet

Este método es una solución directa de la ecuación de segundo-orden, ecuación (1). Está basado en las posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleración $\mathbf{a}(t)$ y las posiciones $\mathbf{r}(t-dt)$ del paso anterior. Desarrollando las ecuaciones de movimiento mediante series de Taylor alrededor de la posición tenemos que:

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = \mathbf{r}_i(t) + dt \mathbf{v}_i(t) + \left(\frac{1}{2}\right) dt^2 \mathbf{a}_i(t) + \dots \quad (4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - dt) = \mathbf{r}_i(t) - dt \mathbf{v}_i(t) + \left(\frac{1}{2}\right) dt^2 \mathbf{a}_i(t) - \dots \quad (5)$$

Donde dt es el tiempo de integración (**time step**), $\mathbf{a}_i(t)$ es la aceleración de la partícula (la cual se calcula utilizando la masa \mathbf{m}_i de la partícula y la fuerza \mathbf{F}_i) y $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad.

Todos los cálculos anteriores y los siguientes se realizan para cada una de las partículas, i , del sistema.

Si sumamos las dos últimas ecuaciones (4 y 5), los términos $dt \mathbf{v}_i(t)$, es decir las velocidades se eliminan y se obtiene la ecuación el algoritmo de Verlet para la posición:

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - dt) + dt^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (6)$$

Una vez que se obtiene la posición, se puede obtener la fuerza y la aceleración necesarias para el cálculo de la siguiente posición a partir de la ecuación anterior.

Las velocidades no son necesarias para calcular las trayectorias pero sí muy útiles para estimar la energía cinética y por lo tanto la energía total (una vez ya adicionada

la energía potencial). Para obtener la expresión de la velocidad [10], [11] sólo basta con restar las ecuaciones anteriores (4 y 5) obteniendo la expresión:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + dt) - r_i(t - dt)}{2dt} \quad (7)$$

2.4 Algoritmo de salto de rana

Básicamente este método es una modificación al algoritmo de Verlet, el algoritmo del salto de rana se muestra a continuación:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) = v_i\left(t - \frac{1}{2}dt\right) + dt a(t) \quad (8)$$

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + dt v_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) \quad (9)$$

En este algoritmo lo primero que se calcula son las velocidades en un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$, con esto podemos calcular la posición (r) en un tiempo $t+dt$.

Este algoritmo se llama así ya que las la posiciones se calculan a un $(t + dt)$ y las velocidades a un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$, “saltando” cada $\left(\frac{t+dt}{2}\right)$, (Ilustración 11).

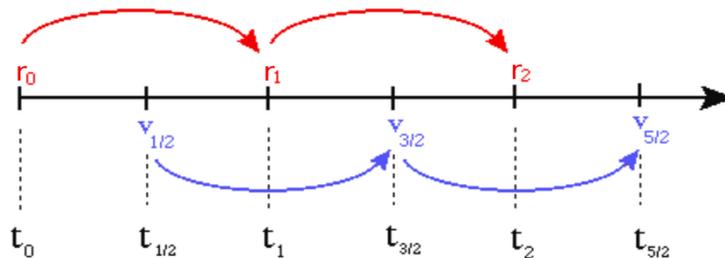


Ilustración 11. Representación del algoritmo del salto de rana.

Así entonces las velocidades se calculan explícitamente aunque no al mismo tiempo que las posiciones [10]. Las velocidades se calculan a un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$ y no a

un tiempo ($t+dt$), una expresión para calcular las velocidades actuales a un tiempo ($t+dt$), es:

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left[v_i \left(t - \frac{1}{2} dt \right) + v_i \left(t + \frac{1}{2} dt \right) \right] \quad (10)$$

La obtención de la velocidad es necesaria para calcular el valor de la energía cinética en el tiempo t , así como cualquier otra cantidad que requiera posición y velocidad al mismo tiempo.

Detalles de Simulación

2.5 Condiciones periódicas de frontera

Una limitación que pueden presentar las simulaciones por computadora es el número finito de moléculas que se usan para realizar los cálculos, son relativamente muy pequeños comparados con los que se tienen en un experimento real, en los cuáles el número de partículas es del orden de 10^{23} . También en experimentos por computadora se tiene que fijar la dimensión de una caja de simulación, lo cual en principio impone condiciones de frontera a las moléculas que se encuentran cerca de la caja.

Estos inconvenientes se resuelven al implementar condiciones periódicas de frontera (ilustración 12) es decir, una caja cúbica que contiene al sistema se replica en el espacio para formar un enrejado infinito [10].

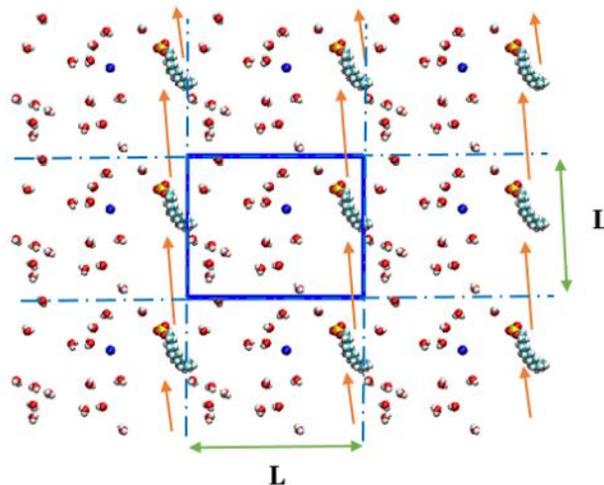


Ilustración 12. Condiciones periódicas de frontera para las partículas centrales de la caja.

Se tiene así una caja original de un sistema conformado por N-partículas que se encuentran en movimiento. Es importante decir que si una molécula se mueve en la caja original su imagen en las demás cajas también se moverá de la misma

manera y en la misma dirección. De tal forma que si una partícula sale de la caja original en consecuencia, su réplica entrará por el lado opuesto al que haya salido.

De este modo es innecesario preocuparnos si las partículas salen de la celda de simulación, pues esto nos asegura que el número de partículas siempre será el mismo, evitando el traslape de las partículas y por otro lado la densidad en la caja central se conservará (en el ensamble NVT) por lo cual nos centramos a estudiar los fenómenos de la caja original únicamente.

2.6 Convención de la mínima imagen.

Si partimos de un sistema de N -partículas y de éste tomamos una, calculamos las fuerzas sobre dicha partícula considerando las interacciones de ésta con las demás que se encuentran alrededor de ella. Después elegimos otra partícula del sistema e igualmente calculamos nuevamente las fuerzas y así sucesivamente hasta haber realizado este cálculo para todas las N -partículas del sistema, entonces obtenemos $N(N-1)$ interacciones [10].

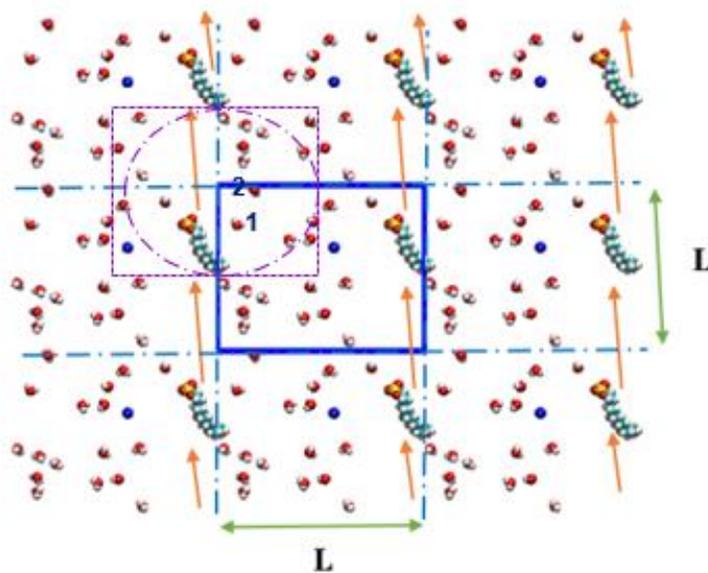


Ilustración 13. Convención de mínima imagen, en un sistema bidimensional. La caja central contiene 19 moléculas, la caja construida con la molécula 1 como centro también contiene 19 moléculas. La línea punteada morada representa el potencial de corte, el círculo representa el radio de corte.

Así entonces, para realizar estos cálculos se construye una caja de dimensiones iguales a la caja original centrada en la partícula de interés. De esta manera una partícula en la caja interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, pudiendo ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (Ilustración 13), con esto se evitan efectos de borde, es decir, todas las partículas se encuentran rodeadas de partículas.

2.7 Radio de corte

En términos de cálculos computacionales hacer todas las operaciones de las interacciones entre partículas puede ser muy costoso. Sin embargo, para sistemas donde la interacción entre partículas se da mediante un potencial de corto alcance, si consideramos una partícula "i", entonces la mayor contribución a la energía potencial proviene directamente de sus vecinos más cercanos. La contribución producida por la interacción entre partículas muy lejanas será pequeña. Para considerar únicamente la contribución de las partículas más cercanas se considera solamente aquellas que estén dentro de un "radio de corte".

Partiremos de una simulación donde se toma una partícula "i" y su posición. Definiremos que está en el centro de una esfera "imaginaria", el radio de esta esfera es lo que se conoce como radio de corte, r_c (Ilustración 13).

Se calculan únicamente las interacciones de la partícula central con las demás partículas dentro de la esfera mientras que las interacciones con el exterior no se toman en cuenta, es decir la interacción es cero.

Resumiendo, el radio de corte es una distancia que marca un límite para las interacciones de una partícula con las demás, resaltando que la partícula "i" solo tendrá interacción con los vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c que se encuentra centrado en la partícula. El potencial de interacción de una partícula con aquellas fuera del radio de corte es cero. Por ejemplo para el potencial de Lennard-Jones la interacción entre partículas está dada por la expresión [10], [12].

$$\phi(r) = \begin{cases} 4 \epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (11)$$

2.8 Potenciales de interacción.

Una parte esencial en dinámica molecular es el campo de fuerza, que es el conjunto de ecuaciones que describen la energía potencial, es decir, los diversos tipos de interacciones existentes en un sistema molecular (las interacciones inter e intramoleculares). También, el campo de fuerza contiene el conjunto de parámetros necesarios para utilizar sus ecuaciones.

Es importante decir que estos parámetros típicamente se obtienen de cálculos de mecánica cuántica o por ajustes de información experimental. Por otro lado hay muchos campos de fuerza disponibles en la literatura teniendo diferentes grados de complejidad y orientados a diferentes tipos de sistema.

Una típica expresión del campo de fuerza puede verse de la siguiente manera:

$$U = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torston}} K_\phi [1 + \cos(n\Phi - \delta)] + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (12)$$

Donde los tres primeros términos describen la parte intramolecular o contribuciones locales de la energía total y los dos últimos términos describen las interacciones intermoleculares, repulsivas y atractivas de Van der Waals (en este caso con las potencias 12-6 de Lennard-Jones) además de las interacciones coulómbicas. Todos estos términos forman el potencial de interacción.

2.9 Interacciones intramoleculares

En la ecuación 12, los dos primeros términos están representados por una función armónica, los siguientes dos por funciones cosinoidales y son armónicos en su mínimo.

Las interacciones intramoleculares o el potencial intramolecular es la energía debida a las interacciones entre las partículas que se encuentran dentro de la estructura de la molécula, es decir, implica la energía de los enlaces, ángulos de enlace y torsiones.

- **Potencial de enlace**

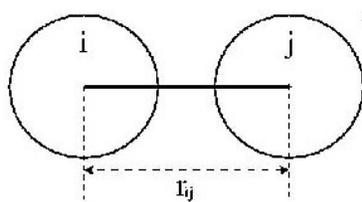


Ilustración 14 Potencial de enlace.

$$U(r) = \frac{K_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (13)$$

La ilustración 14 representa el potencial de enlace, en la ecuación 13 r_0 es la posición de equilibrio, r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j y K_r es la constante del resorte.

Cuando la oscilación es muy pequeña significa que la K_r es muy grande, es decir, el enlace es rígido. Por otro lado si la oscilación es muy grande la K_r será muy pequeña y en consecuencia el enlace es muy flexible.

- **Potencial de ángulo**

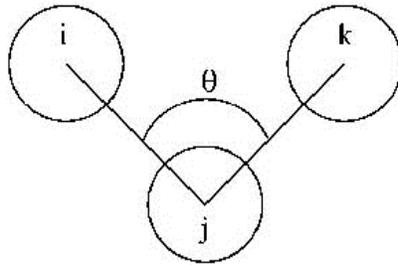


Ilustración 15 Potencial de ángulo.

$$U(\theta) = \frac{K_{\theta}}{2} (\theta_{ij} - \theta_0)^2 \quad (14)$$

En la ilustración 15 se describe el potencial angular. Éste se forma a partir de tres partículas consecutivas, que forman un ángulo a causa del enlace ij y jk, dónde θ_{ij} es el ángulo de enlace, θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_{θ} es la constante de fuerza que caracteriza al sistema para los partículas i, j y k [13]. Existen otro tipo de expresiones para calcular éste potencial, sin embargo el potencial utilizado en general reproduce buenos resultados [14].

- **Potenciales de ángulos diedros**

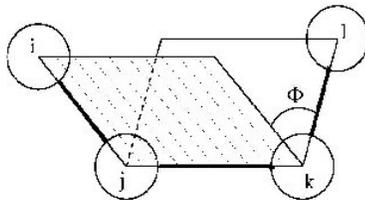


Ilustración 16 Potencial de ángulo diedro.

$$U(\Phi_{ijkl}) = \sum_{i=0}^5 C_n \cos^n(\Phi) \quad (15)$$

$$U(\Phi_{ijkl}) = K_{\phi} [1 + \cos(n\Phi - \delta)] \quad (16)$$

En la ilustración 16 se describe el potencial de torsión o diedral. Éste se determina a partir de las coordenadas de cuatro átomos enlazados de forma consecutivas, dónde Φ es el ángulo de torsión, n es el número máximo o mínimo entre 0 y 2π ,

K_ϕ es la constante de fuerza de formación, δ es la fase y se define $\delta=2\pi/\lambda$ (λ es la longitud de onda) [10],[15].

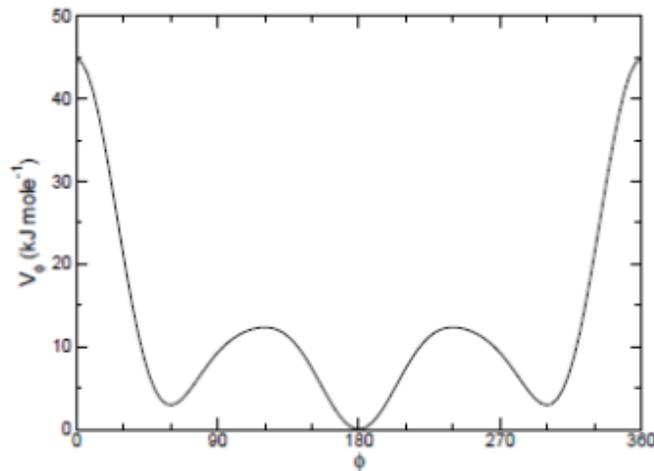


Ilustración 17 Potencial de ángulos diedros de Ryckaert-Bellemans

Un potencial muy usado para cadenas hidrocarbonadas es la función de **Ryckaert-Bellemans** (ecuación 15- ilustración 17). Por otra parte existen funciones del tipo periódico (ecuación 16), estos potenciales son necesarios para conservar la geometría y la conformación molecular [15]. Generalmente la función de **Ryckaert-Bellemans** reproduce bien las colas hidrocarbonadas y la función coseno las cabezas de los tensoactivos.

2.10 Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares son la energía, entre grupos que no pertenecen a la misma molécula, es decir las representan las interacciones entre diferentes moléculas; típicamente se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones para evaluar las interacciones de corto alcance y el potencial de Coulomb para evaluar la interacción electrostática (ver ilustración 18 y 19).

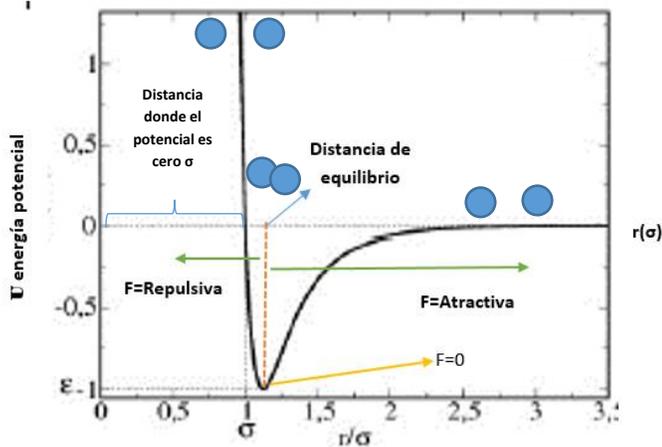


Ilustración 19 Potencial de Lennard-Jones

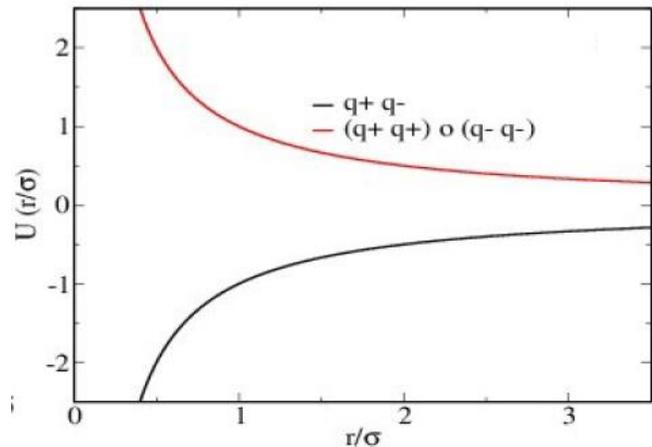


Ilustración 18 Potencial de Coulomb.

- **Potencial de Lennard-Jones**

$$U(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (17)$$

O a veces representado

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (18)$$

Este potencial evalúa las interacciones de corto alcance, teniendo un término atractivo $\left(-\frac{B}{r^6}\right)$ que describe las interacciones (dipolo-dipolo, dipolo inducido, interacciones de London) y otro término repulsivo $\left(\frac{A}{r^{12}}\right)$, debido a la superposición de las nubes de electrones entre dos partículas impidiendo que estos se acerquen demasiado, es decir a distancias pequeñas, la energía del sistema es muy grande (Principio de exclusión de Paulli) [16].

En la representación de la ecuación 17 ϵ es la profundidad del potencial, σ es la distancia a la cual el potencial entre dos partículas es cero, la cual se puede asociar con el diámetro de las partículas. Finalmente r es la distancia de separación entre dos partículas (medida desde el centro de una partícula hasta el centro de la otra partícula) [9], [16].

Una representación del potencial del Lennard Jones se muestra en la ilustración 19. Es importante resaltar que es necesario obtener la interacción entre partículas distintas. A y B, los parámetros ϵ y σ en la ecuación de Lennard Jones se puede usar las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (20)$$

Aunque no es la única regla de combinación que se puede usar, es posible también tomar para σ la media geométrica

$$\sigma = (\sigma_i \sigma_j)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

dependiendo del campo de fuerza elegido [15].

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Vale la pena mencionar que el modelo de Lennard-Jones no es la representación única, para modelar las interacciones por pares de corto alcance, sin embargo su uso está muy extendido debido a su conveniencia computacional [17].

- **Potencial de Coulomb**

Este potencial calcula las interacciones de largo alcance entre dos partículas que están cargadas eléctricamente:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (23)$$

Dónde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j , ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, finalmente r_{ij} es la distancia que hay del centro de masa de una partícula al centro de masa de la otra partícula. En la ilustración 18 de la sección 2.10, se puede ver el potencial electrostático dependiendo de las cargas que interactúen y pueden ser de repulsión (línea roja) o de atracción (línea negra).

En las simulaciones por computadora estas interacciones de largo alcance se tratan de manera distinta a las de Lennard-Jones, usando lo que se conocen como sumas de Ewald y en particular en este trabajo se utilizó el método de Particle-Mesh Ewald (PME).

2.11 Fuerzas a partir del potencial.

Por otro lado para poder complementar, lo que se describe al inicio de este escrito donde se habla de la resolución de las ecuaciones de Newton es importante definir la fuerza, así entonces definiremos esta como la derivada negativa del potencial.

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \vec{F} \quad (24)$$

Es decir

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\nabla U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \frac{\partial U}{\partial z}\right) \\ &= F_x, F_y, F_z \end{aligned} \quad (25)$$

Y recordando la distancia entre dos puntos:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (26)$$

Como el potencial depende directamente de la distancia y no directamente de a posición, aplicamos la regla de la cadena para obtener la fuerza y para el caso de la partícula i en su componente x se tiene:

$$F_i^x = - \left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x_i} \right) = - \left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \right) \quad (27)$$

Para el potencial de Lennard-Jones se obtiene:

$$\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = - \frac{24 \epsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (28)$$

Derivado la posición:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} \quad (29)$$

Entonces:

$$F_i^x = - \frac{24 \epsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] * \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} \quad (30)$$

El mismo procedimiento se utiliza para las componentes en Y y Z. Para calcular la fuerza en la dirección X para la partícula j, se aplica la tercera ley de Newton:

$$F_i^x = -F_j^x \quad (31)$$

De este modo a partir de la energía se calcula la fuerza. Por otra parte con ayuda de los algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento, se puede calcular la posición y también la velocidad de las partículas a lo largo del tiempo y además con las posiciones y velocidades se determinan las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas del sistema.

2.12 GROMACS

De sus siglas Groningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS) es un paquete para realizar dinámica molecular, dónde pueden participar sistemas de cientos o miles de partículas. GROMACS fue diseñado principalmente para moléculas bioquímicas como lípidos, ácidos y proteínas, sin embargo a lo largo del tiempo también se ha desarrollado trabajo en gran parte de la parte inorgánica como los polímeros, alcanos, metales pesados, etc.

El desarrollo de GROMACS fue en el grupo de Herman Berendsen, departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen, Países Bajos. Es un paquete de software gratuito y para el uso académico [18].

Éste al igual que otros programas resuelve las ecuaciones de Newton para un sistema de n-partículas. Las ecuaciones se resuelven gracias a la ayuda de algunos algoritmos que se implementan en el software como: Verlet, Salto de rana, Verlet con velocidades, etc. Es fácil usar archivos de parámetros escritos en forma de texto. Para el estudio de las configuraciones finales se puede visualizar en software como [PyMOL](#) (molecular modeling system) / [VMD](#) (visualizing program for large biomolecular systems.). Con las herramientas de GROMACS se pueden producir archivos de salida para su estudio posterior. Es importante señalar que GROMACS no tiene un campo de fuerza propio [18] pero permite usar diferentes campos expuestos en la literatura.

En este trabajo se utilizó el campo de fuerza (Optimized parameters for liquid simulations (OPLS).

Capítulo 3.0

Modelos

En este trabajo se utilizaron los siguientes modelos para simular el sistema descrito: una superficie sólida de grafito, un tensoactivo iónico conocido como Dodecil sulfato sódico (SDS) , dos tipos de Betaina y un alcano lineal como modelo de hidrocarburo adsorbido en la superficie sólida.

Se desarrolló el tema de la desorción de hidrocarburos (decano) de una superficie sólida (grafito), mediante el uso de algunos tensoactivos anfóteros como: Cocamidopropil betaina (CAPB), N-dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB3-12), además del tensoactivo SDS y sus mezclas a diferentes composiciones. Todos estos sistemas fueron simulados en solución, para lo cual se utilizó el modelo de agua SPC [19], [20].

Con el fin de validar nuestros resultados se realizaron también algunas simulaciones donde se verifican algunas propiedades con datos experimentales de dichas sustancias como la tensión superficial y la densidad.

3.1 Tensoactivo cocamidopropil-betaina (CAPB).

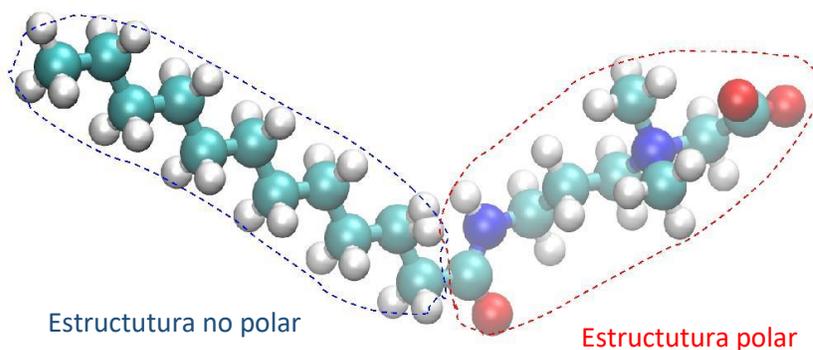


Ilustración 20. Cocamidopropil-betaina (CAPB, $C_{19}H_{38}N_2O_3$)

En la ilustración 20 se muestra el tensoactivo anfóterico CAPB, éste se encuentra físicamente como una solución viscosa de color amarillo pálido, generalmente se utiliza en productos de cuidado personal, en sus aplicaciones destacan los

cosméticos, cremas, enjuagues, limpiadores cutáneos, etc. [21],[22]. Parte de su nombre se debe al grupo de ácido láurico que se deriva del aceite de coco, éste tensoactivo ha reemplazado a la cocamida DEA, es decir la betaina (CAPB) y se ha usado en mayor proporción que la betaina (DEA), pues estructuralmente se asemejan mucho ya que ésta última cuenta con dos grupos de alcoholes a diferencia de la cocoamidopropil betaina.

La cocoamidopropil betaina estructuralmente es un tensoactivo con una amida de ácido graso, una cadena con 19 átomos de carbono, también teniendo un carboxilato y un catión de amonio cuaternario, permitiendo que sea compatible con otros tensoactivos.

Algunos estudios han nombrado a esta sustancia como “tensoactivo secundario”, ya que se usa para mejorar las propiedades cuando se pone en presencia de otro tensoactivo [23], [24].

Los parámetros utilizados en esta molécula se encuentran en el apéndice A.

3.2 Tensoactivo dodecil sulfato sódico (SDS)

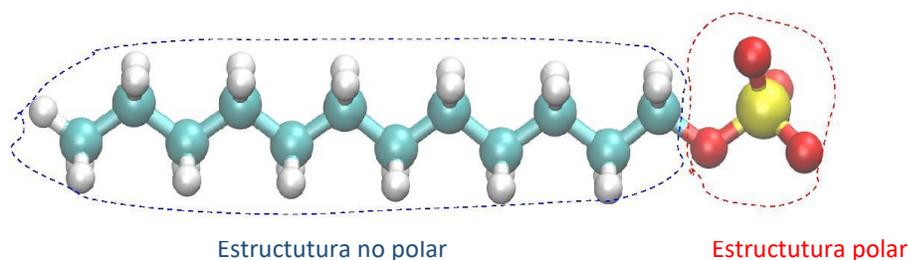


Ilustración 21. Dodecil sulfato sódico (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$)

En este trabajo se utilizó un modelo del tensoactivo SDS también conocido como lauril sulfato sódico ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), es un tensoactivo aniónico, utilizado en muchos productos de limpieza e higiene que a temperatura ambiente tiene una concentración micelar crítica de 8.0 mM, su masa molecular es de 288.38 g/mol, físicamente existe en polvo blanco, o en forma líquida amarillo [25].

En la ilustración 21 se muestra que esta molécula posee una cola hidrocarbonada con 12 partículas, un grupo sulfato (SO_4^-) asociado con un catión (Na^+) enriqueciendo a la molécula de propiedades anfífilas que todo detergente requiere.

Esta molécula ha sido ampliamente estudiada tanto experimental como teóricamente, lo cual ha facilitado la comparación de algunos resultados computacionales con resultados experimentales [20].

Los parámetros utilizados en esta molécula se encuentran en el apéndice A.

3.3 Tensoactivo N-dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB3-12).

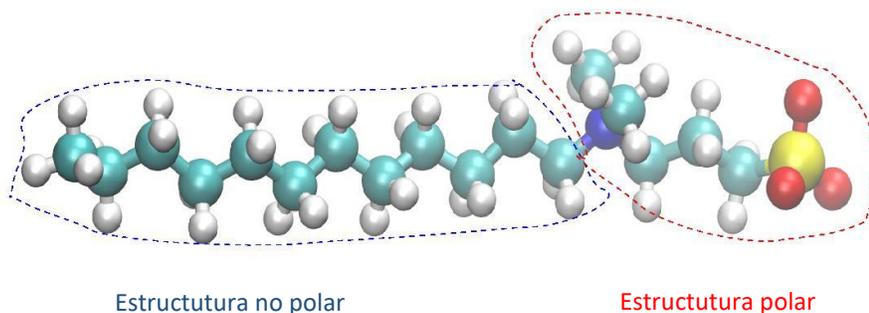


Ilustración 22 N-dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB3-12, $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_1\text{O}_3$).

Este tensoactivo anfótero tiene características del tensoactivo aniónico y catiónico, como ya se explicó en la introducción del presente trabajo. Estructuralmente esta molécula se compone de un catión de amonio cuaternario, un grupo sulfato (SO_4^-) y 17 carbonos, es decir, la cabeza polar contiene un grupo anfótero, por lo que la carga neta del tensoactivo es cero y tiene un peso molecular de 335.5 g/mol (véase la ilustración 22).

Se utiliza principalmente para la solubilización de proteínas en aplicaciones médicas, biológicas y de diagnóstico; es un auxiliar de dispersión para materiales inorgánicos y aditivo galvanoplástico. Se encuentra físicamente en forma sólida de un color blanco, es un agente desorbente eficaz en la cromatografía de afinidad

bioespecífica (proceso de separación usado para purificar moléculas o un grupo de moléculas que están en una mezcla bioquímica). También en la industria farmacéutica se puede usar para la purificación de complejos ribosómicos activos mediante adsorción. La concentración micelar crítica (CMC) está en un rango de 2-4 mM y su número de agregación de micela es 55 [26].

Los parámetros utilizados en esta molécula se encuentran en el apéndice A.

3.4 Superficie de grafito.

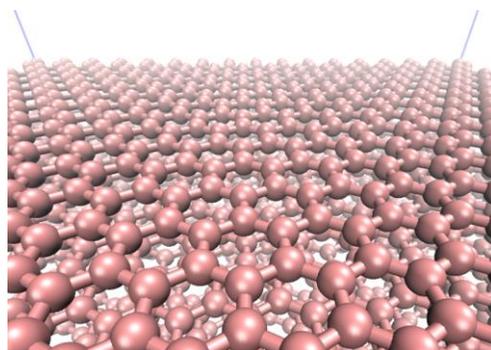


Ilustración 23 Grafito.

Principalmente se presenta en dos formas: grafito y diamante, para este trabajo solo nos centraremos en el primero.

Estructuralmente el grafito posee un alto contenido de capas de carbono (véase ilustración 23), los enlaces carbono-carbono en cada una de estas capas son covalentes y tiene una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Ya que el número atómico del carbono es 6, esto permite que se dé una hibridación Sp^2 ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$), lo que provoca la formación de tres enlaces covalentes en el mismo plano con una orientación trigonal-plana con ángulos de 120° y un orbital π perpendicular al plano (Ilustración 24) dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen cada capa (Ilustración 25), las capas paralelas que se enlazan entre sí lo hacen por medio de las fuerzas de Van de Waals [9], [27].

El grafito, a causa de su forma alotrópica (cuando el compuesto difiere porque las partículas se agrupan en diferentes estructuras) es un material anisotrópico; es decir

su resistencia y otras propiedades varían significativamente con la dirección. Esto explica por qué el grafito puede usarse como lubricante ó como fibras de materiales, el grafito se orienta en la dirección de la superficie hexagonal para producir un material filamentoso de muy alta resistencia y de alta elasticidad. Estas fibras se utilizan desde raquetas de tenis hasta componentes de aviones[28].

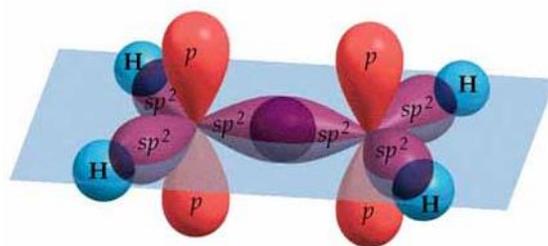
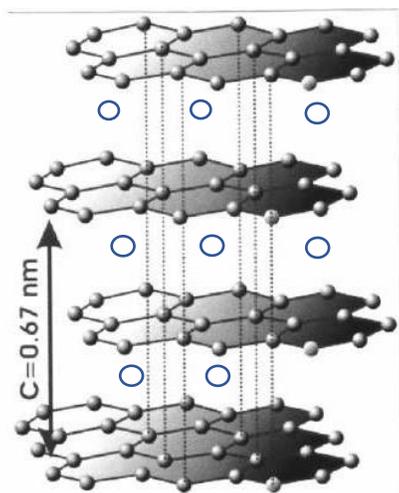


Ilustración 24 Hibridación del carbono Sp^2

Ilustración 25 Estructura del grafito. Entre capas la interacción es débil, siendo la distancia de 3.34 Å, mientras que los enlaces carbono-carbono son de 1.42 Å

3.5 Hidrocarburo (decano).

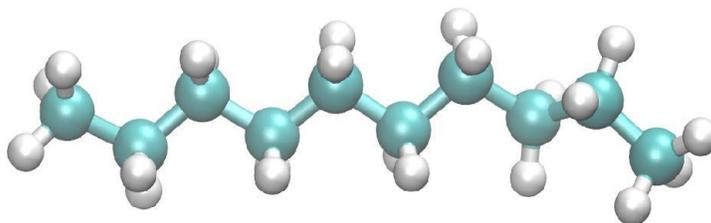


Ilustración 26 Decano ($C_{10}H_{22}$)

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que solamente están compuestos por átomos de carbono e hidrógeno, estructuralmente son compuestos no polares, las cadenas pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas [9] [29].

Existen dos tipos; alifáticos y aromáticos, los primeros se dividen en alcanos, alquenos o alquinos dependiendo del tipo de enlace que exista entre los átomos de carbono.

En este trabajo también se trabajó con un alcano (decano), que tiene 75 isómeros y cada uno de ellos son líquidos inflamables en su estado natural y a temperatura ambiente. El decano en particular tiene, un punto de fusión de -28°C y un punto de ebullición a 174°C , es una de las sustancias que componen la gasolina [29]. Teniendo un peso molecular de 142.29 g/mol , este hidrocarburo se encuentra también en gran parte en el petróleo, gas natural, etc. Su principal uso es de combustible debido a la gran cantidad de calor que libera.

Por último, el decano es un hidrocarburo saturado ya que no tiene enlaces dobles ni triples, no es aromático, es decir, solo tiene múltiples enlaces individuales y de cadena. Todos los enlaces de la molécula son de tipo sigma, covalentes en su orbital s y forman una hibridación Sp^3 , es decir, los electrones de valencia están en cuatro orbitales equivalentes, debido a la combinación del orbital $2s$ y $2p$ [9], [27].

Capítulo 4

Termodinámica

4.1 Tensión superficial

Para la definición de este concepto, supongamos que tenemos un bulto de líquido, donde una molécula está rodeada por muchas otras moléculas semejantes, las fuerzas que siente la primera molécula se encuentran en equilibrio. Sin embargo, si se tiene al líquido cerca de una superficie, una de las moléculas que se encuentre cerca de esa superficie sólo puede atraer y ser atraída por moléculas que se encuentran en su entorno.

A esta fuerza de atracción hacia las moléculas que están alrededor se le conoce como tensión interfacial (interfacial entre dos superficies y superficial entre líquido-vapor), y está relacionada a la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área (manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos).

Un ejemplo es el mercurio, cuya tensión superficial es tan alta que cuando esta sustancia impacta con una superficie sólida, resbala. El agua también posee una tensión superficial alta ya que difícilmente se adhiere a una superficie “no moja bien”, es aquí donde los tensoactivos juegan un papel muy importante [30].

En un sistema líquido-vapor el valor de la tensión superficial depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en el seno del líquido, si la fuerza de cohesión es alta, su tensión superficial también lo será. Si solo hay una fase la tensión superficial es cero [30].

- **Representación termodinámica de la superficie**

Considere un sistema compuesto por fases homogéneas α, β y S (ilustración 27), Gibbs propone un sistema hipotético en el que introduce la presencia de la interface por medio de una fase bidimensional con volumen nulo (llamada superficie divisora), con valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas [31], [32].

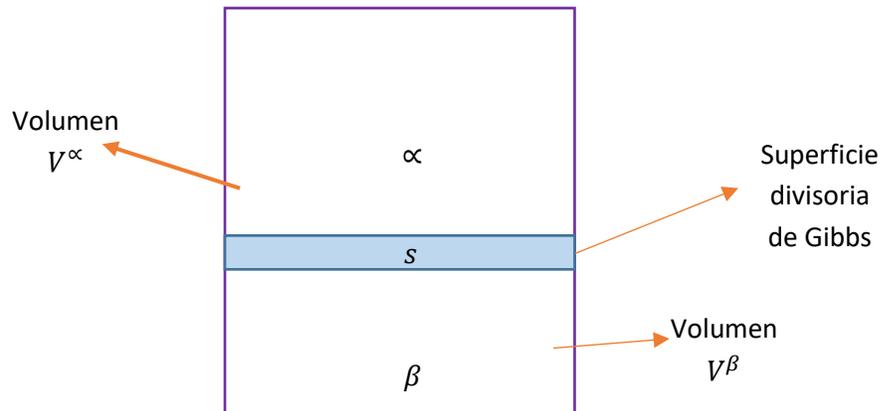


Ilustración 27 Modelo de Gibbs

Las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre las fases α y β o muy próximas a ella, tienen un entorno molecular distinto al de moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases.

La localización de las superficies divisorias en el modelo es, en cierto sentido, arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase real. Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que ésta es sólo una abstracción. Se restringirá el tratamiento a una interfase plana.

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga volumen total, energía interna, entropía y cantidades de los componentes iguales que los que existen en el sistema real. Utilizaremos el superíndice * para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. La superficie divisoria tiene espesor nulo y volumen nulo; $V^*=0$. Si V es el volumen del sistema real, y V^α y V^β son los volúmenes de las fases α y β en el modelo, es necesario que $V= V^\alpha + V^\beta + V^*$.

Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior en cada fase. Por tanto, un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial entre α y β cambiaría la energía interna U de sistema. Además del trabajo $-PdV$ asociado con cualquier cambio de volumen, existe el trabajo γdA necesario para cambiar la superficie, siendo P la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto, el trabajo realizado sobre un sistema cerrado formado por las fases α y β es:

$$dW = -PdV + \gamma dA \quad (32)$$

4.2 Ecuación de Gibbs-Duhem.

La ecuación fundamental de la termodinámica establece que $dU = dq + dw$ para un sistema cerrado. Para un proceso reversible, $dq = TdS$. Por tanto al hacer las respectivas sustituciones en la ecuación 32 se obtiene:

$$dU^S = TdS^S - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (32.1)$$

Donde el superíndice **S** indica las propiedades de la superficie, T es la temperatura absoluta, dS es el cambio de entropía, γ la tensión superficial, dA el cambio de área, μ_i es el potencial químico del componente i en cualquier punto del sistema y dn_i^S el cambio de número de moles en exceso del componente i [33]. El segundo término del lado derecho de la ecuación (PdV) se elimina pues se considera a la superficie como un plano geométrico de separación, por tanto, el volumen tiende a cero y la ecuación 32.1 se reduce a:

$$dU^S = TdS^S + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (33)$$

Ahora bien, si integramos la expresión considerando constantes γ y T , y la volvemos a derivar podemos obtener la siguiente expresión:

$$dU^S = S^S dT + TdS^S + \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^S + \sum_i n_i d\mu_i^S \quad (34)$$

Igualando la ecuación (33) y (34) y eliminado los términos obtenemos:

$$S^S dT + TdS^S + \cancel{\gamma dA} + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^S + \sum_i n_i d\mu_i^S = TdS^S + \cancel{\gamma dA} + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (35)$$

$$S^S dT + Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i^S = 0 \quad (36)$$

Bajo condiciones isotérmicas el primer término de la ecuación 36 desaparece.

La ecuación de Gibbs-Duhem se reduce a:

$$Ad\gamma + \sum_i n_i^S d\mu_i = 0 \quad (37)$$

La ecuación anterior es la representación más sencilla de la isoterma de adsorción de Gibbs, la cual nos permite obtener la concentración de superficie, que es el cociente de los moles en exceso (n_i^S) de un soluto por unidad de su superficie (m^2). Se define el coeficiente de adsorción de Gibbs (moles/ m^2) [33] como:

$$\Gamma_i^S = \frac{n_i^S}{A} \quad (38)$$

La adsorción consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en comparación con el interior de la fase. En este estudio se determinó el valor de Γ_i^S y valores de tensión superficial en función de distintas concentraciones de soluto, mediante la afinidad que tiene el tensoactivo de estar en la superficie sólida y lograr la desorción de decano.

Por otra parte si sustituimos la ecuación (38) en la ecuación (37) obtenemos:

$$Ad\gamma + \sum_i A\Gamma_i^S d\mu_i = 0 \quad (39)$$

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^S d\mu_i \quad (40)$$

Donde $d\gamma$ = el cambio en la tensión superficial o interfacial del disolvente.

Γ_i^S = concentración de exceso de superficie de cualquier componente del sistema (coeficiente de adsorción de Gibbs).

$d\mu_i$ = cambio en el potencial químico de cualquier componente del sistema

La ecuación (40) relaciona los valores de tensión superficial con el potencial químico y se usa para describir la saturación del tensoactivo sobre la superficie e/o interfase, es fundamental para todos los procesos de adsorción donde se forman monocapas [33].

Por otro lado, también se tiene la relación:

$$d\mu_i = RT \ln a_i \quad (41)$$

Dónde a_i es la actividad de cualquier componente en el bulto. R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta del sistema.

Si sustituimos la ecuación ec.41 en la ec.40 para una solución ideal en la isoterma de adsorción de Gibbs, obtenemos

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (41.1)$$

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln x_i f_i \quad (41.2)$$

Donde x_i es la fracción molar de cualquier componente en la fase y f_i su coeficiente de actividad. Para soluciones que consisten de un solvente y un solo soluto:

$$d\gamma = -RT(\Gamma_0 d \ln a_0 + \Gamma_1 d \ln a_1) \quad (42)$$

Donde los subíndices 0 indica al solvente y el número 1 al soluto. Para soluciones diluidas (10^{-2} M o menos). En la ecuación 41.2 el coeficiente de actividad puede considerarse unitario y la fracción mol del soluto puede ser remplazada por su concentración molar C_1 [33].

Quedando una expresión así:

$$d\gamma = -RT \Gamma_1 d \left(\ln \frac{C_1}{C_0} \right) \quad (43)$$

$$= -2.303 RT \Gamma_1 d \left(\log \frac{C_1}{C_0} \right) \quad (44)$$

Donde C_0 es la concentración estándar = 1 mol/L, -2.303 es un factor de conversión de base logarítmica neperiana a base diez, R la constante de los gases ideales $8.31 \frac{J}{molK}$, T es la temperatura absoluta (K) y C_1 es la concentración del tensoactivo i (M).

Este desarrollo termodinámico será utilizado para determinar las isothermas de adsorción.

4.3 Perfil de densidad

Para una configuración dada, el perfil de densidad se determina calculando la densidad local de átomos pertenecientes a los grupos definidos. La metodología para obtener un perfil de densidad en una dirección determinada por ejemplo en la dirección Z , consiste en dividir el sistema en intervalos de tamaño ΔZ (ver ilustración 27 A). Una vez determinada las *rebanadas* en el sistema, se contabiliza el número de átomos del grupo "a" que se encuentra en cada sección, posteriormente este número se divide entre el volumen de la rebanada. Todos estos cálculos se realizaron por un tiempo largo de simulación y finalmente se promedian los valores obtenidos para cada rebanada sobre el número de configuraciones.

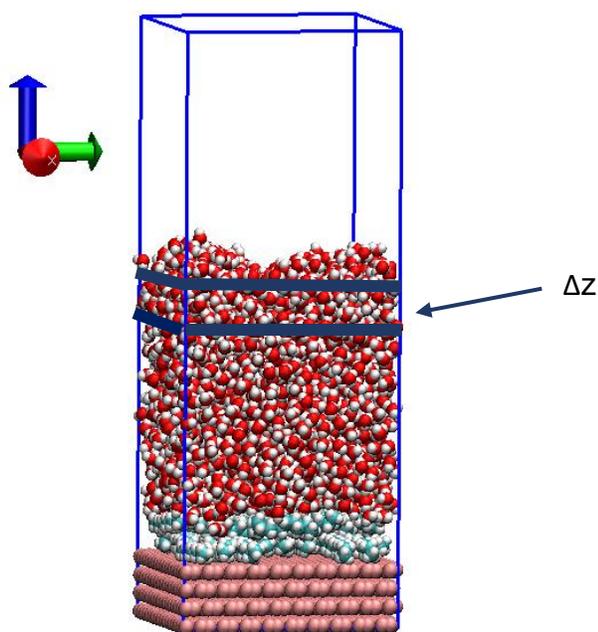


Ilustración 27 A Esquematización del cálculo del perfil de densidades en la dirección del eje Z. Se muestra la configuración final, formada por 2484 moléculas de agua (Rojas), 40 moléculas de decano (amarillas) y cuatro capas de grafito (rosas).

La ecuación 44.1 representa el cálculo del perfil de densidad numérica $\rho(z)$ para cada rebanada del sistema (ΔZ).

$$\rho_n(Z) = \frac{1}{L_x L_y \Delta z} \sum_{i=1}^N n_i(z) \dots \dots \dots 44.1$$

Donde N es el número total de configuraciones, $n_i(z)$ representa el número de partículas presentes en cada rebanada del sistema, L_x y L_y son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones X y Y respectivamente. La densidad numérica se convirtió en densidad másica para facilitar los cálculos, es decir, la densidad numérica se multiplicó por un factor ϕ , que involucra el número de Avogadro (N_A) y la masa molecular (MM) de la especie y un factor de conversión de unidades de nm^3 a cm^3 , ecuación 44.2.

$$\phi = N_A * MM * 1 \times 10^{-21} \dots \dots \dots 44.2$$

Capítulo 5

Desarrollo

En este trabajo se estudió desde un punto de vista molecular la desorción de decano en una superficie sólida (Grafito) con tres tipos de tensoactivos: el SDS, CAPB y SB3-12 así como las mezclas SDS/CAPB y SDS/SB3-12.

En la primera etapa se prepararon 7 sistemas, ubicando al sistema molecular en una celda de simulación en forma de paralelepípedo cuyas dimensiones fueron las siguientes: $X = Y = 4.0249$ nanómetros y $Z = 15$ nanómetros. Se utilizaron condiciones periódicas de frontera en todas las direcciones.

En el plano X-Y se introdujo una superficie de grafito compuesta de cuatro capas conformadas con un total de 2508 átomos de carbono. De esta manera la superficie de grafito fue simulada usando un modelo atómico y todas las partículas fueron congeladas para mantener una pared rígida.

Posteriormente se colocaron 40 moléculas de decano sobre la superficie del sólido que después de una corrida larga se estructuraron en una configuración de capas [34].

Sobre las cadenas hidrocarbonadas se colocaron moléculas del tensoactivo a diferentes concentraciones molares: 0.112, 0.224, 0.335, 0.447, 0.559, 0.671 y 0.783 solvatadas por una fase líquida de agua compuesta por 2484 moléculas. El modelo de agua que se usó fue Simple Point Charge (SPC) ya que se ha utilizado en otros sistemas similares mostrando buenas tendencias con resultados experimentales [19].

Una vez construidos los sistemas a estudiar se hicieron simulaciones en el ensamble canónico (NVT) a una temperatura de 298 K usando el termostato de Nosé-Hoover. La simulación se llevó a cabo con un radio de corte de 20 Angstroms para las interacciones de corto alcance. Para las interacciones de largo alcance (potenciales de coulomb) se usaron las sumas de Ewald con la técnica de PME.

Las simulaciones se realizaron con un total de 20 nanosegundos y tomando los

últimos 5 nanosegundos para el análisis de datos.

El análisis de los resultados se realizó mediante estudios estructurales como los perfiles de densidad y estudios termodinámicos como cálculos de isothermas de adsorción.

5.1 Resultados del sistema sin surfactantes.

Primeramente se hizo un sistema, sin ningún tipo de tensoactivo, es decir, se colocaron 40 moléculas de decano al azar lejos de la superficie con un bulto de agua, se dejó correr el sistema más de 20 ns, en la ilustración 27 B se muestra el sistema al equilibrio y posteriormente se realizaron estudios estructurales, como el cálculo de perfiles de densidad.

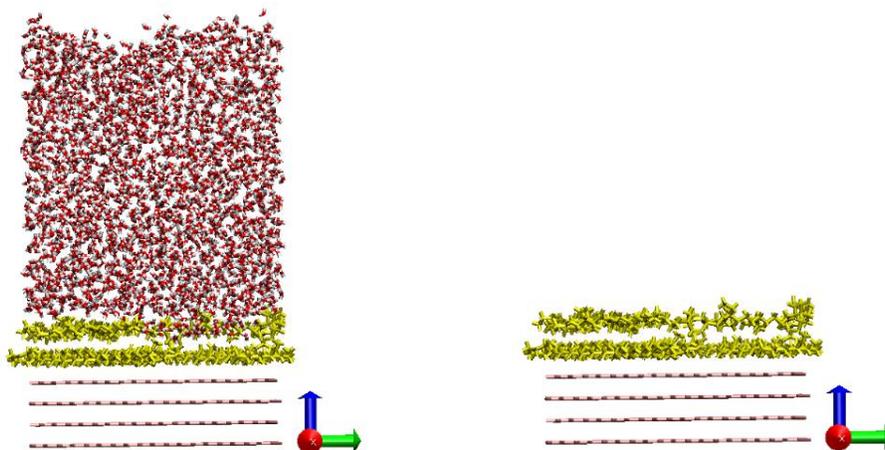


Ilustración 28 Del lado izquierdo se muestra la configuración final, formada por 2484 moléculas de agua (Rojas), 40 moléculas de decano (amarillas) y cuatro capas de grafito (rosas). Del lado derecho se observa el sistema sin la presencia de agua, confirmando que las moléculas de decano han sido atraídas hacia la superficie de grafito.

La adsorción de las moléculas de decano sobre el grafito se puede determinar mediante el perfil de densidad como se muestra en la ilustración 29 del sistema grafito/decano/ agua.

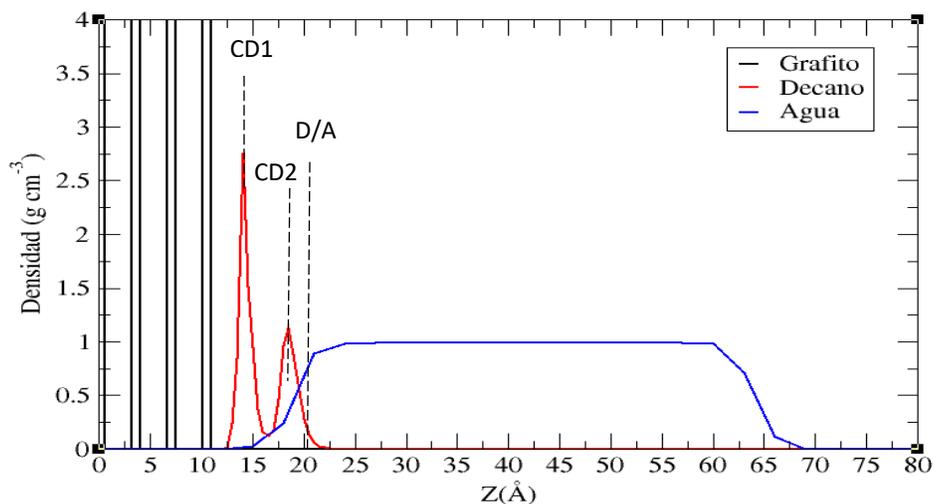


Ilustración 29 Perfil densidad de Grafito (negro)/Decano (Rojo)/Agua (azul) donde CD1 es la primera capa de decanos, CD2 es la segunda capa de decanos y D/A es la interfase decano/agua.

En la ilustración 29, se observa que el decano fue adsorbido principalmente en dos capas sobre la superficie de grafito en ausencia de las moléculas de tensoactivo. La primera capa de decano se deposita a una distancia aproximada de 4 Angstroms de la superficie de grafito y a partir de ésta distancia, la segunda capa de decanos se encuentra a una distancia aproximada de 5 Angstroms.

La interfase Decano-Agua (D/A) en la ilustración 28 se representa como la intersección del perfil de densidad del agua con el perfil de densidad del decano, es decir, cuando la línea roja y azul se intersectan. También se puede observar que en el sistema hay un bulto suficiente de agua comprobando la densidad del agua de 1 g/cm^3 y en el extremo de la caja. Por construcción del sistema se forma una interfase líquido/vapor.

Una parte muy importante a partir de esta gráfica, es el área bajo la curva de cada una de las capas que se forman, ya que con estos datos podemos obtener el número de moléculas que hay en cada capa adsorbida y así poder hacer la comparación con los demás sistemas en presencia de tensoactivos.

Por ejemplo del perfil de densidad del decano, el área bajo la curva de la primera capa se tiene:

$$\frac{3.2762g}{cm^3} * \text{\AA} \left(\frac{1kg}{1000g} \right) \left(\frac{1 \times 10^{-8} cm}{1 \text{\AA}} \right) \left(\frac{100cm}{1m} \right)^2 \left(\frac{1mol}{0.14229Kg} \right) (1.62 \times 10^{-17} m^2) \left(\frac{6.023 \times 10^{23} \text{moleculas}}{1mol} \right) \quad (45)$$

$= 22.5 \text{ moléculas de decano en la primera capa del perfil de densidad.}$

Teniendo el área de la superficie de:

$$4.0249nm * 4.0249nm = 16.199 \text{ nm}^2 \left(\frac{1 \times 10^9 m}{1nm} \right)^2 = 1.62 \times 10^{-17} m^2 \quad (46)$$

En una segunda simulación se usaron un total de 97 moléculas de decano las cuales formaron 4 capas después de una simulación para equilibrar el sistema

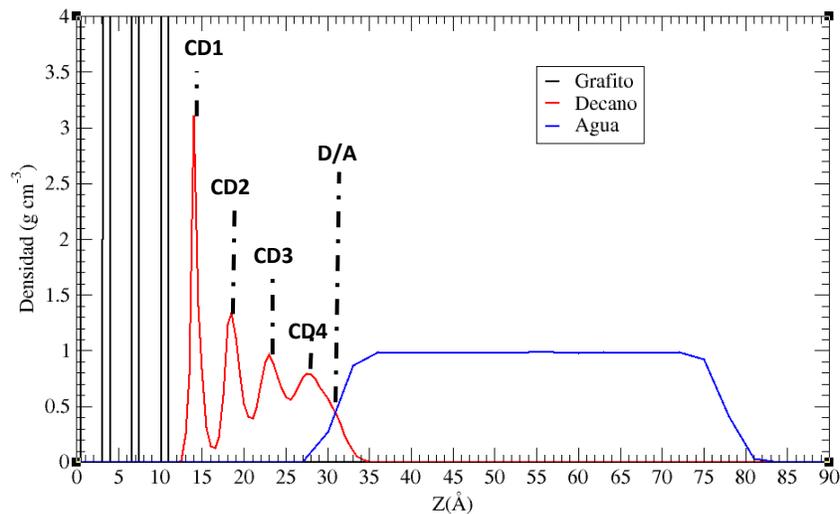


Ilustración 30 . Perfil densidad de Grafito (negro)/ Decano (Rojo)/ Agua (azul) donde CD1 es la primera capa de decanos, CD2 es la segunda capa de decanos, CD3 es la tercera capa de decanos, CD4 es la cuarta capa de decanos y D/A es la interfase decano/agua.

A diferencia del perfil de densidad anterior se observa que el decano fue adsorbido principalmente en 4 capas sobre la superficie de grafito. La primera capa de decano quedó a una distancia de 4 angstroms de la superficie de grafito, a partir de esta distancia la segunda capa a una distancia de 4.5 angstroms, nuevamente, a partir de esta última la distancia de la tercera capa se encuentra a una distancia de 5

angstroms y el intervalo que hay al término de la tercera y última capa es a una distancia de 8 angstroms.

Con la preparación de los sistemas decano/grafito se procedió a estudiar la desorción del alcano mediante el uso de tensoactivos, en este caso se trabajó con los tensoactivos puros y con algunas mezclas de éstos. En la literatura se ha mostrado que las mezclas de tensoactivos anfotéricos con los tensoactivos aniónicos son una mejor opción en comparación con los tensoactivos puros [35], [36].

Los resultados de las simulaciones con los tensoactivos se dividieron en 5 partes:

1. Sistemas en presencia de 7 concentraciones distintas de CAPB.
2. Sistemas en presencia de 7 concentraciones distintas de SDS.
3. Sistemas en presencia de 7 concentraciones distintas de SB3-12.

Las concentraciones de tensoactivos puros que se estudiaron en el presente trabajo fueron: 0.112, 0.224, 0.335, 0.447, 0.559, 0.671 y 0.783 del tensoactivo con respecto al bulto de agua, es decir, se colocaron 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 36 moléculas del tensoactivo puro en el sistema inicial.

4. Sistemas en presencia de la mezcla SDS/CAPB
5. Sistemas en presencia de mezcla SDS/SB3-12

En estos dos últimos puntos, las mezclas se prepararon con diferentes composiciones de cada tensoactivo. Las concentraciones de las mezclas que se estudiaron en este caso fueron: 0.0072/0.0008, 0.0060/0.0020, 0.0044/0.0036, 0.0040/0.0040, 0.0024/0.0056, 0.0020/0.0056 y 0.008/0.0072 en fracción mol del tensoactivo con respecto al bulto de agua.

Para observar un posible cambio en el proceso de desorción con los tensoactivos las simulaciones se llevaron a cabo con los dos sistemas preparados con dos y con cuatro capas de decano, de igual manera variando la concentración del tensoactivo.

Todos los sistemas estudiados, se simularon por un tiempo mayor a 20 ns, con el fin de alcanzar el equilibrio, posteriormente se calculó el perfil de densidad de los

últimos 5 nanosegundos. En las ilustración 30 se muestra los sistemas con dos y cuatro capas de decano con la misma cantidad de tensoactivos.

5.2 Resultados de los sistemas en presencia de CAPB.

- **SISTEMAS**

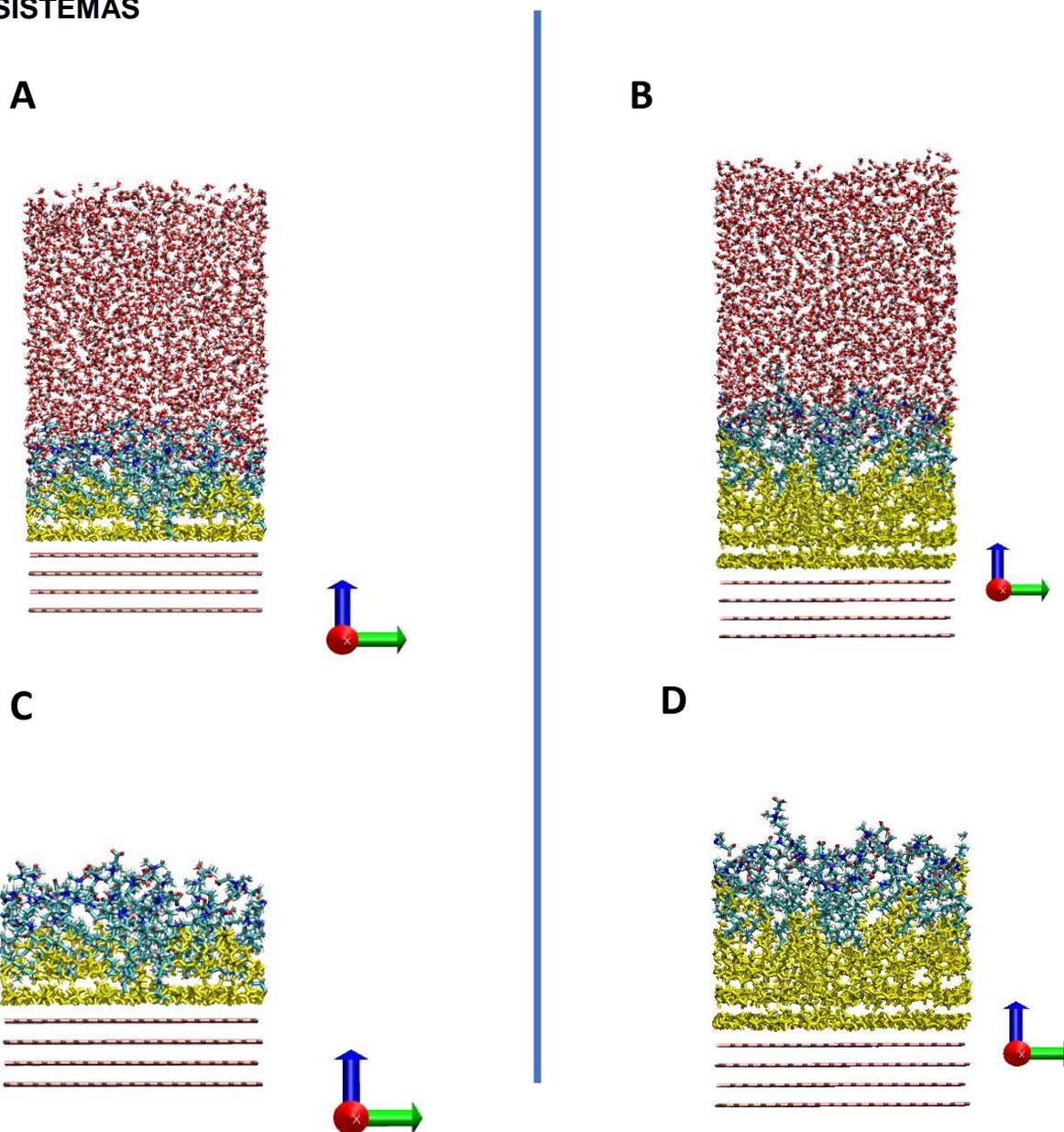


Ilustración 31. Del lado izquierdo (A) se encuentra el sistema con 40 moléculas de decano (amarillo), 30 tensoactivos (azules) y 2484 moléculas de agua (rojas) y de igual manera para el lado derecho figura 5.1 (B) solamente con la presencia de 97 decanos sobre la superficie de grafito (rosa) en la parte posterior (C y D) en ambas partes se muestra el sistema con la ausencia de moléculas de agua para una mejor visualización de los tensoactivos.

- **Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia de CAPB**

Los siguientes resultados obtenidos son del perfil de densidad del decano en presencia de las siete diferentes concentraciones de CAPB. En los perfiles de densidad que se muestran a continuación la concentración fue calculada como: el número de moléculas del surfactante en el sistema entre el número de moléculas de agua.

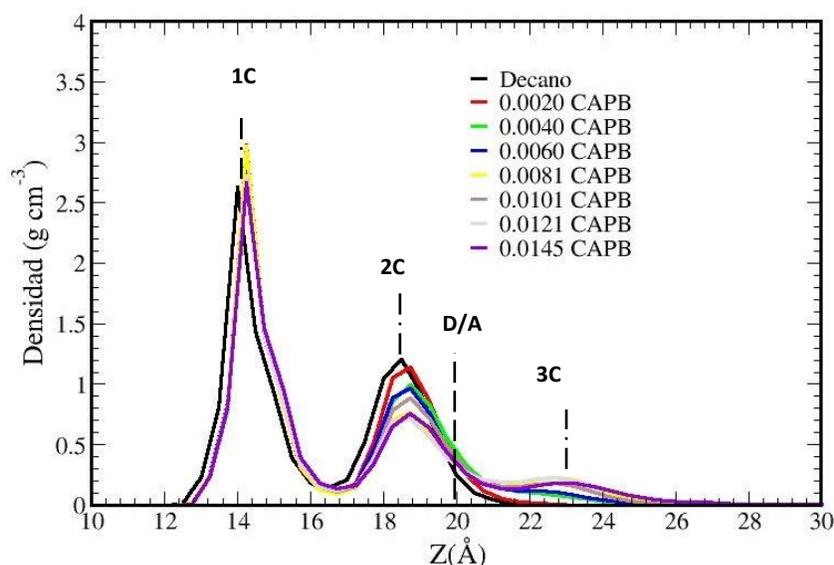


Ilustración 32 Perfiles de densidad del sistema con capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de betaina (CAPB), donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos a causa de la presencia del tensoactivo.

Se puede observar en la ilustración 32 que hay un cierto desplazamiento del decano hacia el bulto de agua a partir de la primera concentración, es decir que la betaína CAPB, favorece la desorción del decano de la superficie de grafito. Por otro lado el pico de la segunda capa va descendiendo $z \approx 18.5$, obteniendo mínimos en las concentraciones 0.0081, 0.0121 y 0.0145, observándose un incremento en la tercera capa del decano, donde la curva con mayor amplitud en la distribución del decano fue en la concentración 0.0121 de la betaina.

- Perfil de densidad del sistema con cuatro capas del decano en presencia de CAPB.

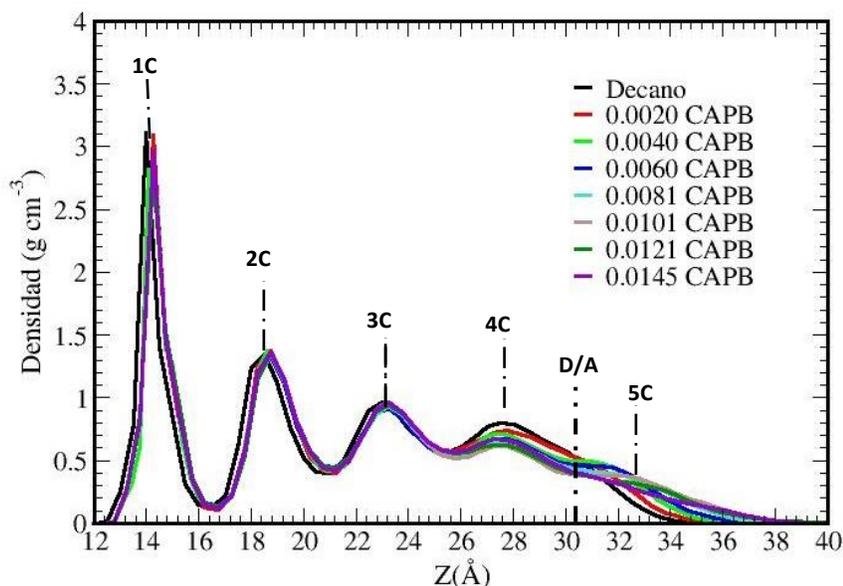


Ilustración 33 Perfiles de densidad del sistema con cuatro capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de betaina (CAPB), donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C, 3C Y 4 C son las capas intermedias de decano en el sistema, finalmente 5C es la capa que se desadsorbió del decano.

En la ilustración 33 se puede observar que hay un pequeño desplazamiento en la primera capa, a partir de la primera concentración, es decir, la CAPB favorece poco la desorción del decano. Por otro lado podemos observar que este tensoactivo no favoreció la desorción de la segunda y tercera capas, ya que no se muestran cambios significativos, en cambio al observarse la cuarta capa, se ve que la densidad disminuye y en consecuencia se forma una quinta capa.

- Gráficas de adsorción del decano en presencia del CAPB.

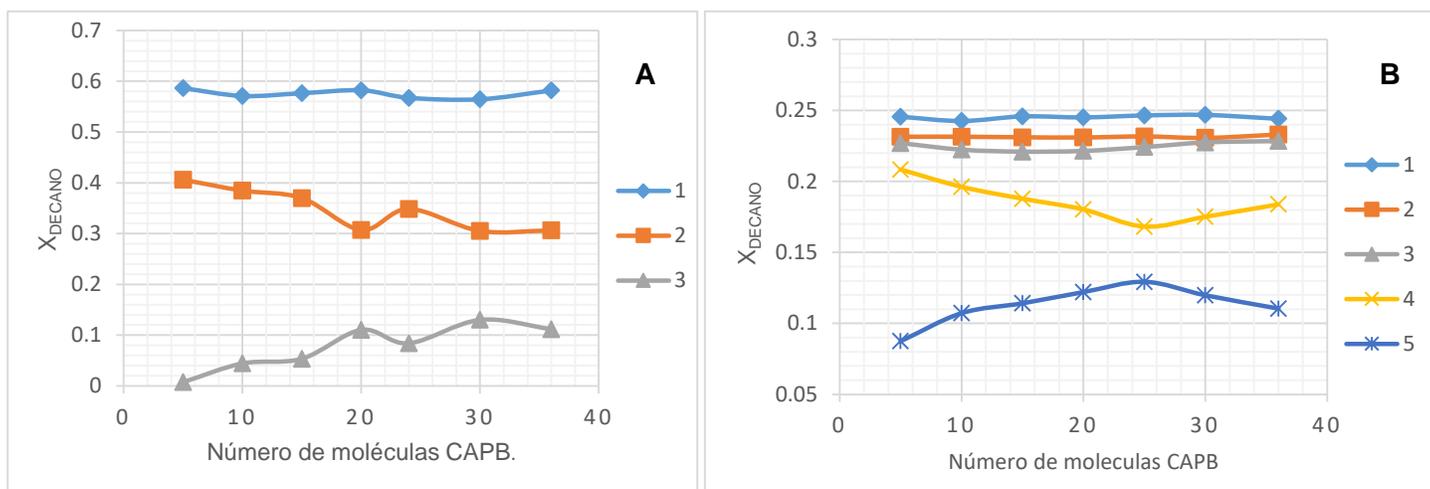


Ilustración 33.A Adsorción de las dos capas de decano sobre la superficie de grafito en función del número de Betainas. Ilustración 33.B Adsorción de las cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito en función del número de Betainas.

En la ilustración 33.A el eje Y es la fracción X_{Decano} que se logró desorber mientras que el eje X es el número de moléculas del surfactante en cada sistema. En este tipo de graficas la capa uno (línea azul) es la que se encuentra más cerca de la superficie del grafito, la segunda capa es la causante de la interface decano/agua ya que es la que se encuentra en contacto con el bulto de agua y la tercera es la capa (línea gris) que se forma en presencia del tensoactivo, es decir, la cantidad de decano que se llega a desorber. En la ilustración 33.A los datos de adsorción (X_{Decano}) de la capa uno se obtuvieron a partir de integrar el perfil de densidad en el primer pico (hasta el primer mínimo), los datos de la segunda capa se calcularon únicamente integrando el segundo pico en el perfil (hasta el segundo mínimo) y así sucesivamente con todas las capas.

Cabe resaltar que en la capa uno no se aprecia un cambio significativo, en cambio en la segunda capa se ve que disminuye la fracción ya que algunos de hidrocarburos migran hacia la tercera capa.

En la ilustración 33.B se muestra el comportamiento de las capas de decano respecto a la concentración de CAPB. Se puede observar que en las primeras capas

no hay un cambio significativo; como se observó en el perfil de densidad, los cambios más significativos se dieron en la cuarta y en la aparición de una quinta capa con un mínimo en la cuarta capa, con 25 moléculas del tensoactivo. En la gráfica se puede apreciar la formación de la quinta capa. En la ilustración 34 se muestran los sistemas al equilibrio con dos y cuatro capas de decano.

5.3 Resultados de los sistemas en presencia del tensoactivo SDS

- SISTEMAS**

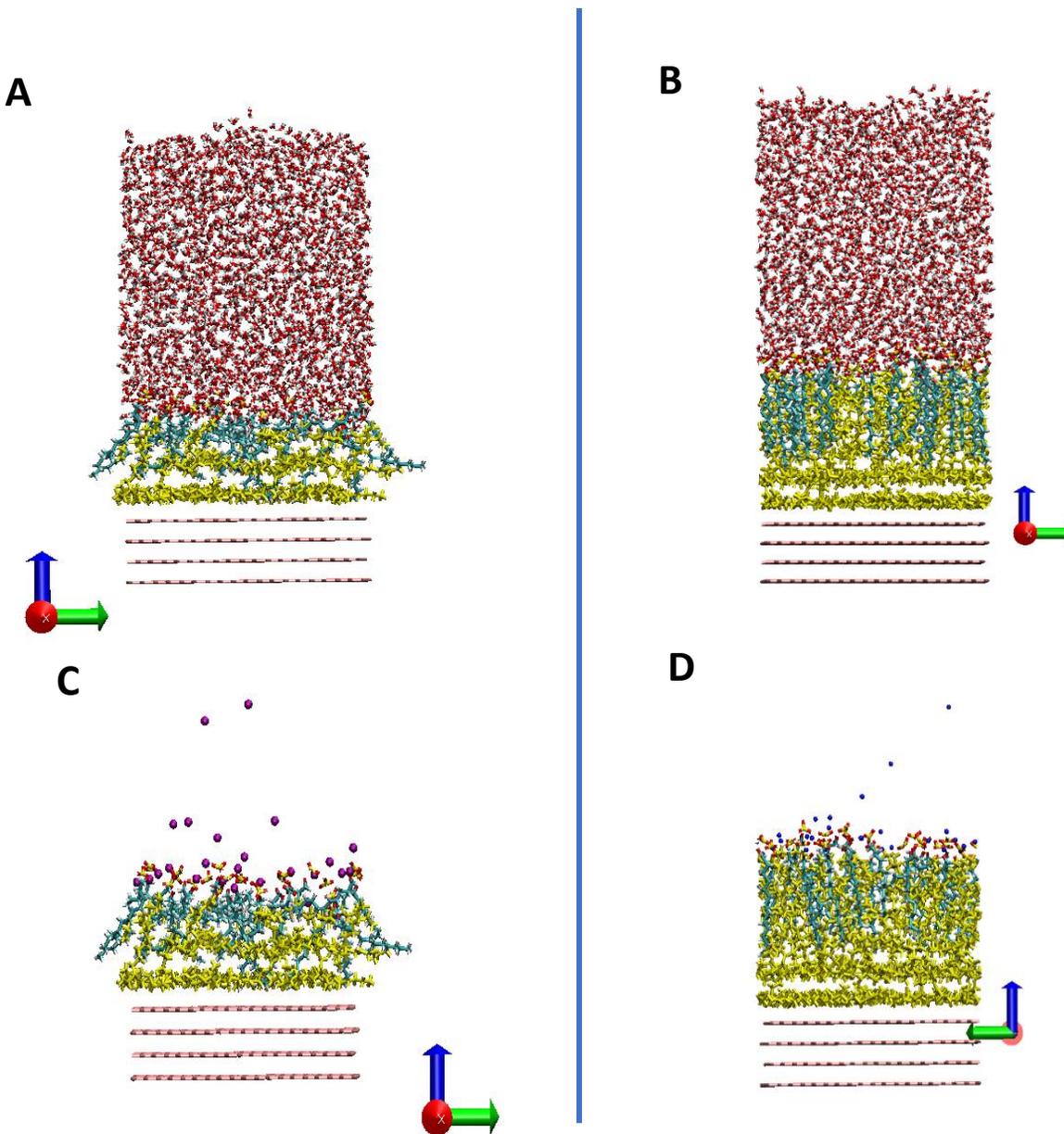


Ilustración 34. Del lado izquierdo (A) se encuentra el sistema con dos capas de decano (amarillo), 25 tensoactivos azules) y 2484 moléculas de agua (rojas) y de igual manera para el lado derecho Fig. (B) solamente con la presencia de cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito (rosa) en la parte posterior (C y D) en ambas partes se muestra el sistema con la ausencia de moléculas de agua para una mejor visualización de los tensoactivos.

- Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia del SDS.

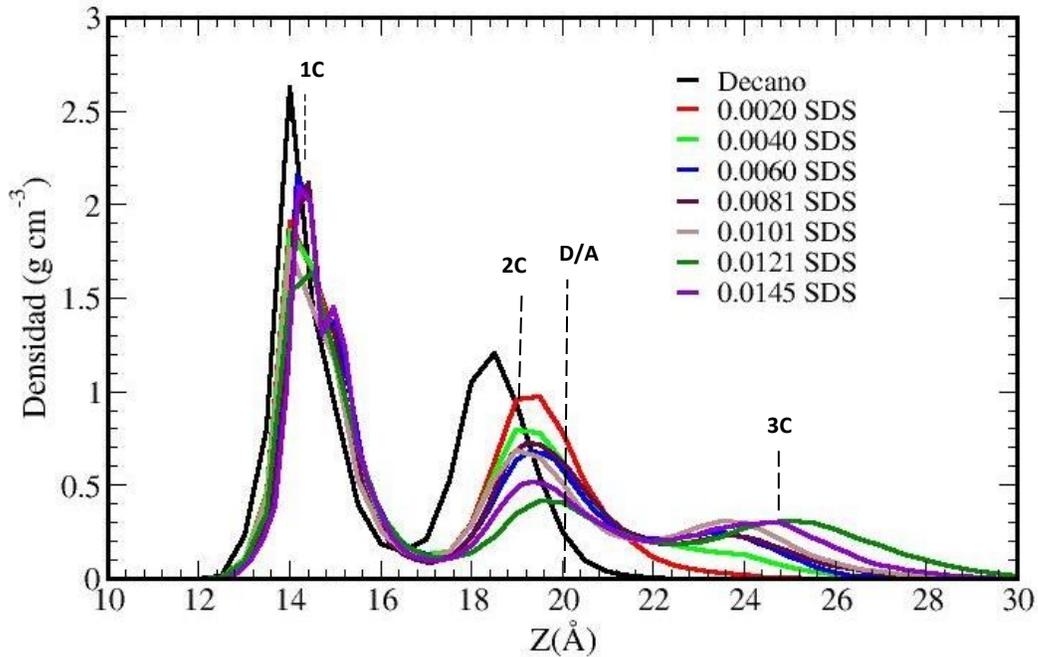


Ilustración 35 Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones del tensoactivo iónico SDS, donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos a causa de la presencia del tensoactivo.

Se puede observar en la ilustración 35 que al igual que en las gráficas anteriores del perfil de densidad hay un cierto desplazamiento a partir de la primera concentración del SDS, sin embargo, hay un mayor cambio en la segunda capa de decanos. A partir de la concentración 0.0040 se puede observar la formación de una tercera capa. De las diferentes concentraciones utilizadas se observa un mayor incremento en la tercera capa a la concentración 0.0121.

- Perfil de densidad del sistema con cuatro capas de decano en presencia del SDS.

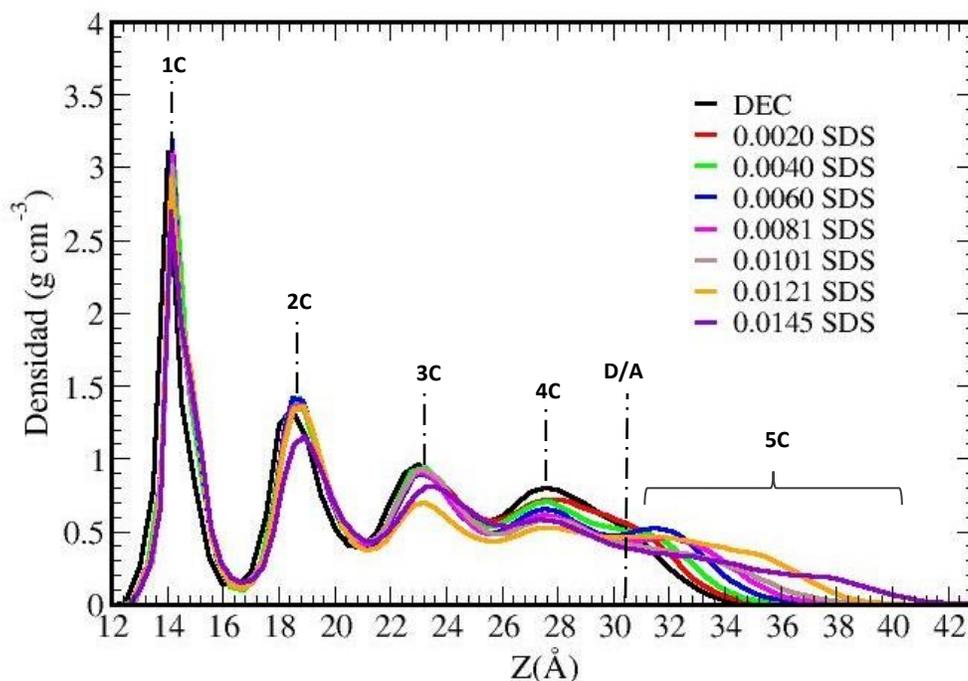


Ilustración 36 Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones del tensoactivo iónico (SDS), donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C, 3C Y 4 C son las capas intermedias de decano en el sistema, finalmente 5C es la capa que se desadsorbió del decano.

En la ilustración 36 hay un desplazamiento mínimo a partir de la primera concentración de tensoactivo respecto al sistema sin ningún tensoactivo, sin embargo, esto indica que hay una desorción del decano con presencia de los surfactantes aún a concentraciones bajas. La primera y segunda capa no muestran cambios significativos, en cambio la desorción se puede ver en la tercera y cuarta capa ya que disminuyen y en consecuencia se forma una quinta capa.

- Gráficas de adsorción del decano en presencia del SDS.

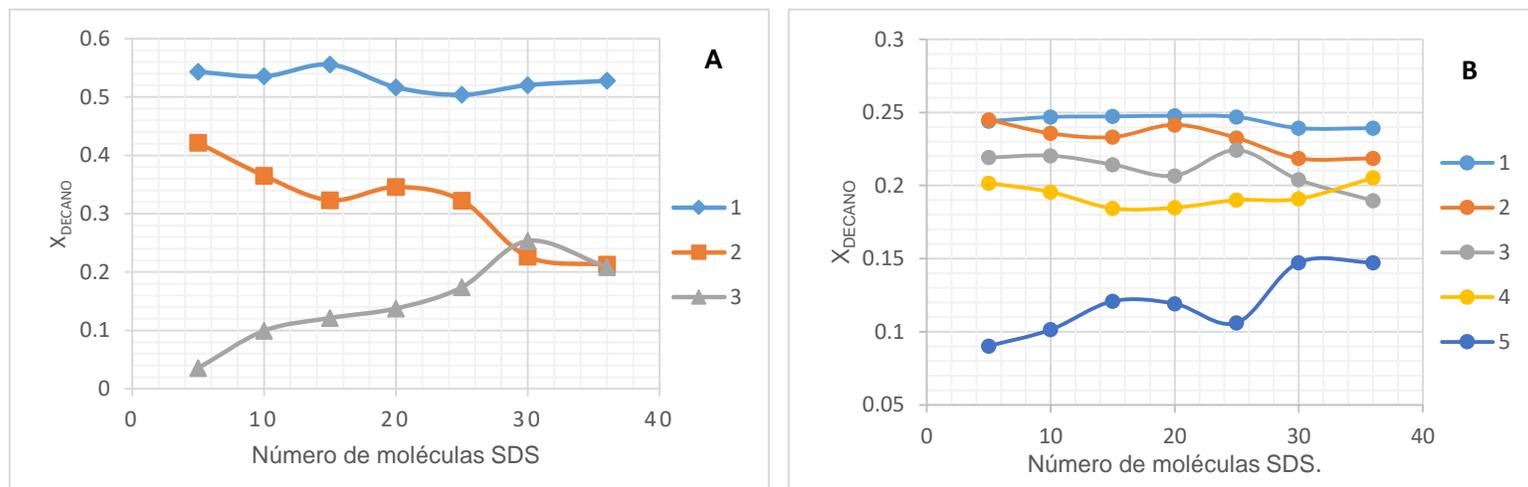


Ilustración 37.A. Adsorción de las dos capas de decano sobre la superficie de grafito en función del número de SDS en el sistema. Ilustración 37.B Adsorción de las cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito en función del número de moléculas del SDS en el sistema.

La ilustración 37.A muestra que hay un cambio bastante significativo en la segunda capa al aumentar la cantidad de tensoactivo en el sistema. La curva tiene un mínimo a una concentración de 0.0121 SDS, es decir, con la presencia de 30 surfactantes, lo cual indica que hay menos decanos en esta capa y a esta misma concentración se observa un máximo en la tercera capa, con lo cual se concluye que la mejor desorción en este caso se da a esta concentración.

En la ilustración 37.B se muestra el comportamiento de las capas de decano al ir variando la concentración del tensoactivo. Los cambios más significativos se observan a partir de la tercera y cuarta capas, ya que se puede ver claramente el aumento de la fracción del decano lo cual indica la formación de una quinta capa. Gracias a esta grafica podemos afirmar que los decanos migraron de una capa a otra, ocasionando la formación de una quinta, es decir la desorción se favoreció. Las concentraciones a partir de 0.0121 (30 moléculas de tensoactivo) son las más significativas, pues hay un mayor cambio en las dos primeras capas de decanos a partir de esta concentración. En la ilustración 38 se muestran las imágenes del sistemas al equilibrio.

5.4 Resultados de los sistemas en presencia del SB3-12.

- SISTEMAS

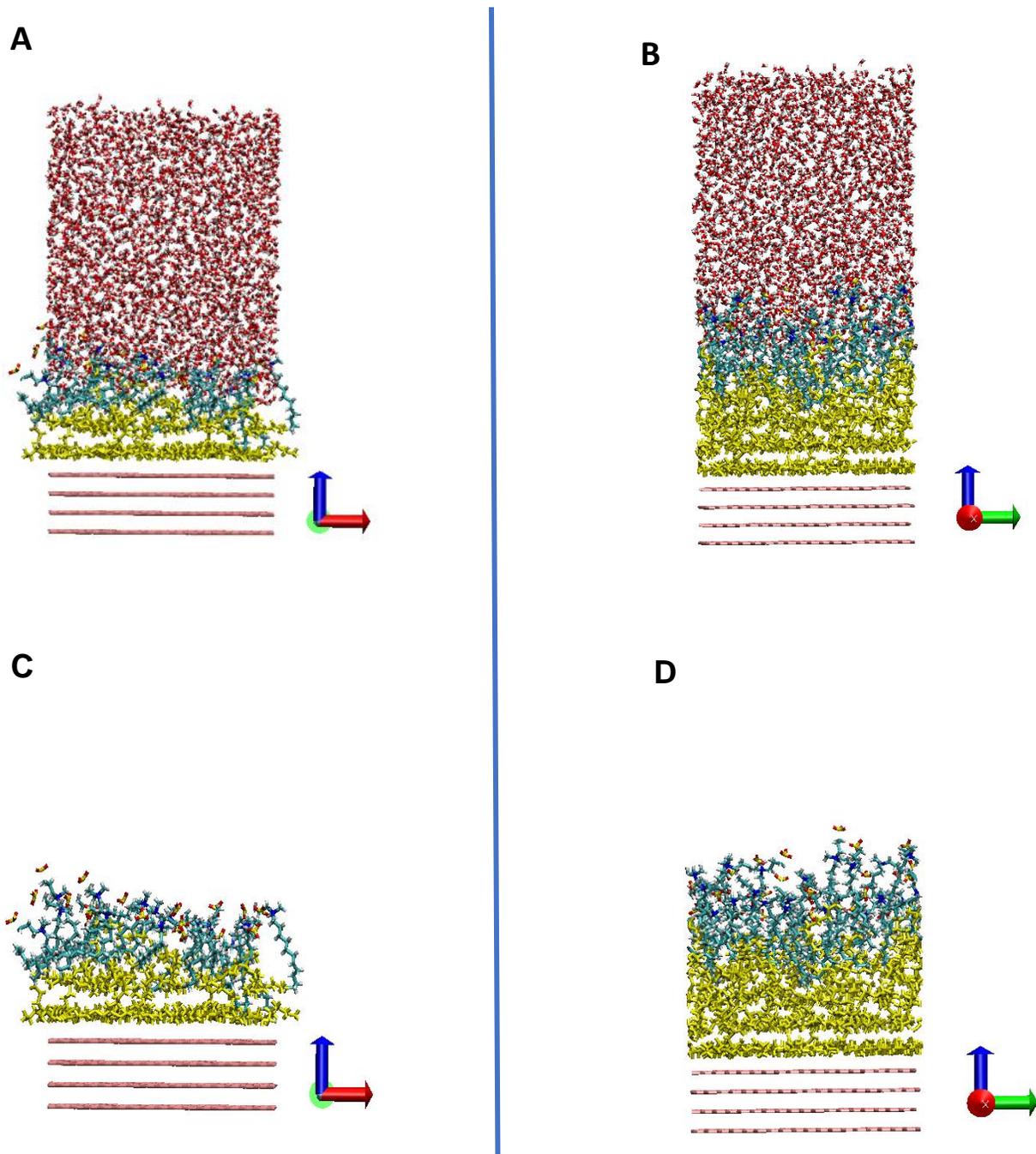


Ilustración 38. Del lado izquierdo (Fig. A) se encuentra el sistema con dos capas de decano (amarillo), 20 tensoactivos azules) y 2484 moléculas de agua (rojas) y de igual manera para el lado derecho Fig. (B) solamente con la presencia de 25 tensoactivos y cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito (rosa) en la parte posterior (C y D) en ambas partes se muestra el sistema con la ausencia de moléculas de agua para una mejor visualización.

- Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia del SB3-12.

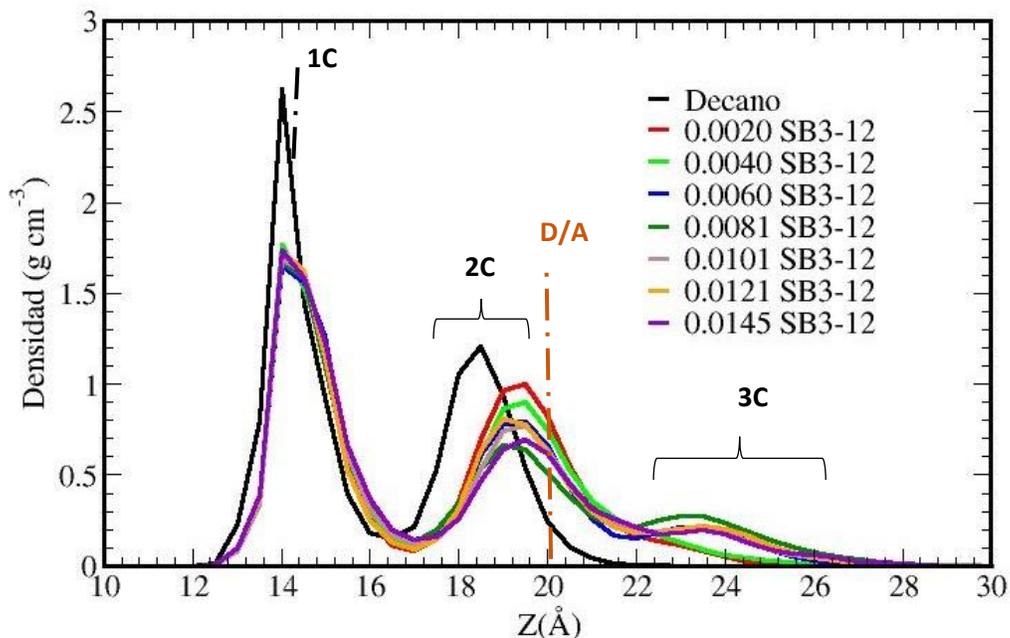


Ilustración 39 Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de betaina (SB3-12), donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos a causa de la presencia del tensoactivo.

Al igual que las gráficas anteriores, en la ilustración 39 se ve que en el perfil de densidad hay un cierto desplazamiento a partir de la primera concentración del SB3-12, sin embargo, hay un mayor desplazamiento en la segunda capa de decanos, como en los sistemas compuestos por el tensoactivo iónico SDS. En este caso, se presenta la formación de una tercera capa del decano a partir de la concentración 0.0040 de SB3-12.

- Perfil de densidad del sistema con cuatro capas de decano en presencia del SB3-12.

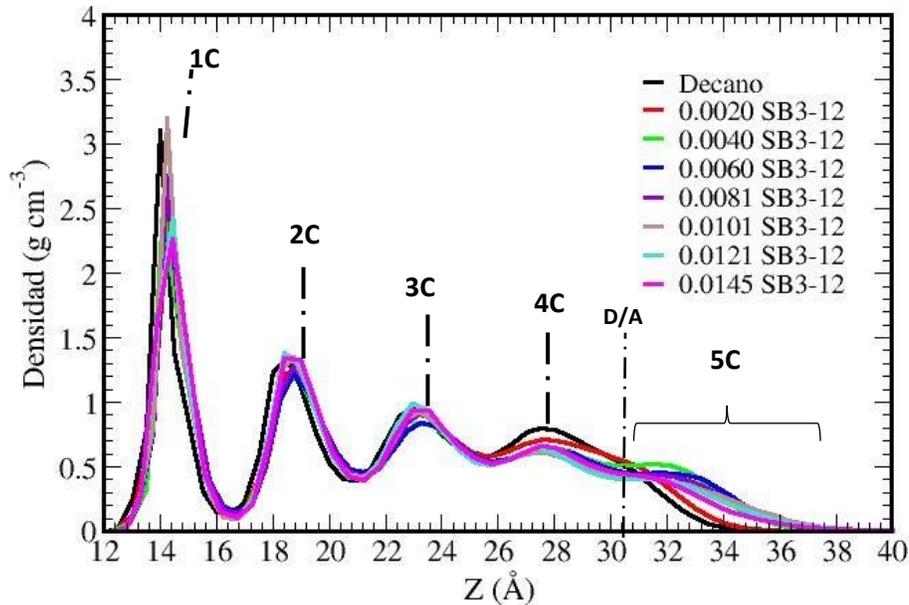


Ilustración 40 Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones del tensoactivo iónico (SB3-12), donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C, 3C Y 4 C son las capas intermedias de decano en el sistema, finalmente 5C es la capa que se desadsorbió del decano.

Se pueden ver, en la ilustración 40, los perfiles de densidad en presencia del tensoactivo SB3-12 sobre las capas de decano, este tensoactivo no favoreció la desorción ya que no hay un cambio significativo en la primera, segunda y tercera capas, solo se muestra un cambio en la cuarta capa, donde hay una disminución de la densidad, originando una quinta capa.

- Gráficas de adsorción del decano en presencia del SB3-12.

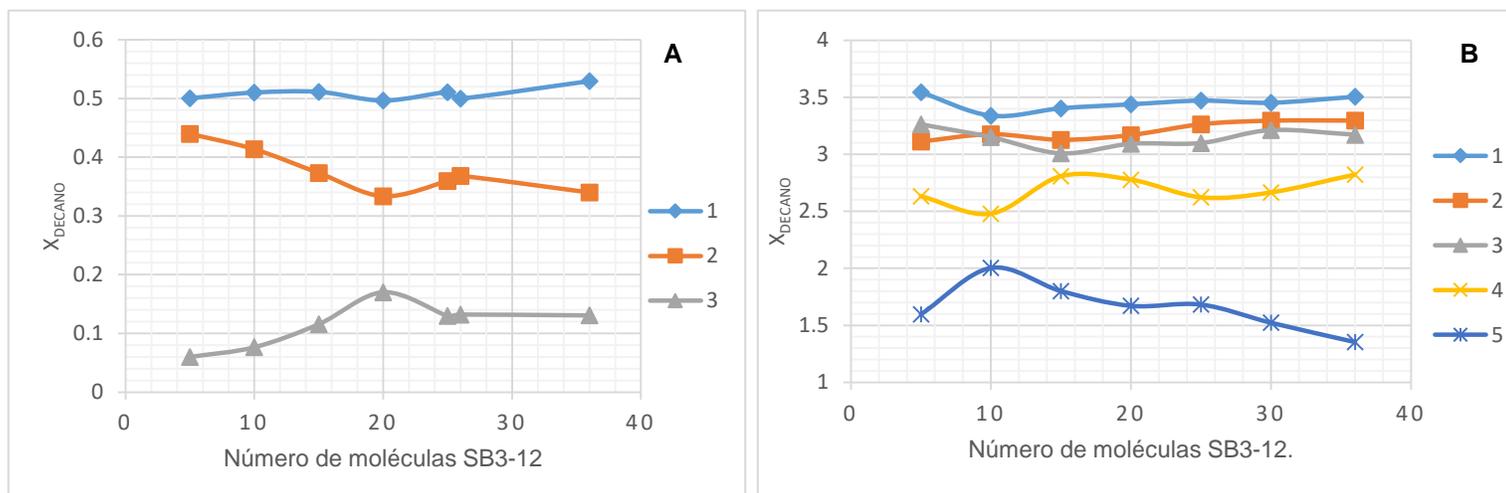


Ilustración 41.A. Adsorción de las dos capas de decano sobre la superficie de grafito, en función del número de moléculas de tensoactivo SB3-12 en el sistema. Ilustración 41.B Adsorción de las cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito en función de la concentración del SB3-12.

Se observa en la ilustración 41.A que hay un cambio bastante significativo en la segunda capa, como ya se había visto en los perfiles densidad del decano, ésta curva tiene un mínimo en la segunda capa cuando el sistema contiene 20 tensoactivos SB3-12 y un máximo a esta misma concentración en la tercera capa, es decir la mejor desorción en este caso se da a esta concentración.

Por otra parte en la ilustración 41.B se puede ver que cuando hay 10 moléculas de surfactante, SB3-12 se tiene una mejor desorción. En este caso podemos afirmar que este tensoactivo no ayudó a la desorción como lo hizo con el sistema de dos capas de decano ilustración 41.A, aquí, se muestra que en exceso no favorece la desorción.

En la ilustración 42 de la página 56 se muestran las imágenes de los sistemas al equilibrio en presencia de los tensoactivos SDS/CAPB.

MEZCLAS

5.5 Resultados de los sistemas con los tensoactivos SDS/CAPB.

- SISTEMAS

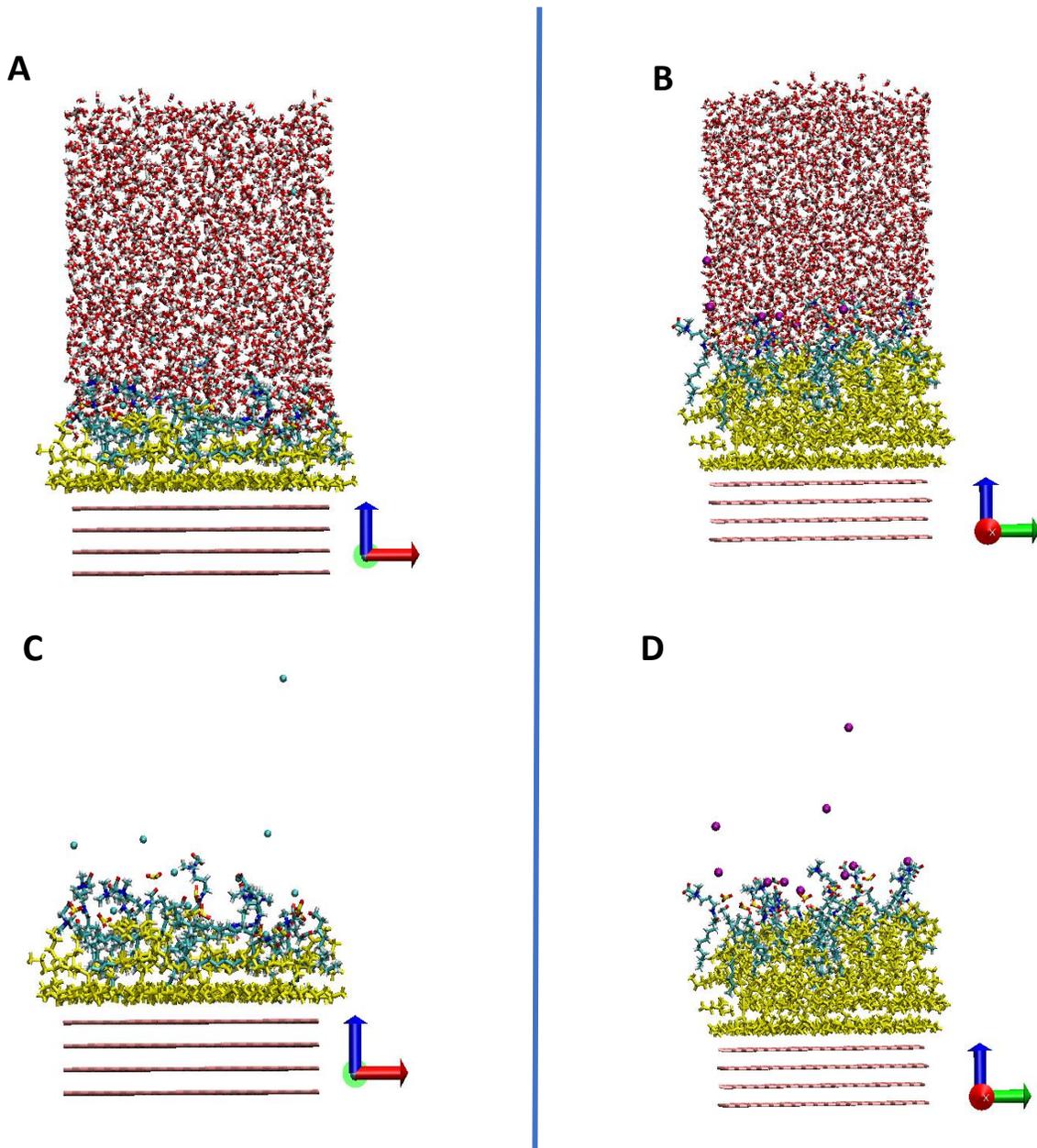


Ilustración 42. Figura representativa de la mezcla SDS/CAPB. Del lado izquierdo (A) se encuentra el sistema con dos capas de decano (amarillo), sobre una superficie de grafito (rosa), 10 tensoactivos SDS con cabeza amarilla y 10 tensoactivos CAPB con cabeza azul fuerte y 2484 moléculas de agua (rojas/blanco) en la fig. (B) el sistema está conformado por cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito (rosa). En la parte posterior (C y D) en ambas partes se muestra el sistema con la ausencia de moléculas de agua para una mejor visualización de los tensoactivos.

- Perfil de densidad y gráfica de adsorción del sistema en presencia de SDS/CAPB.

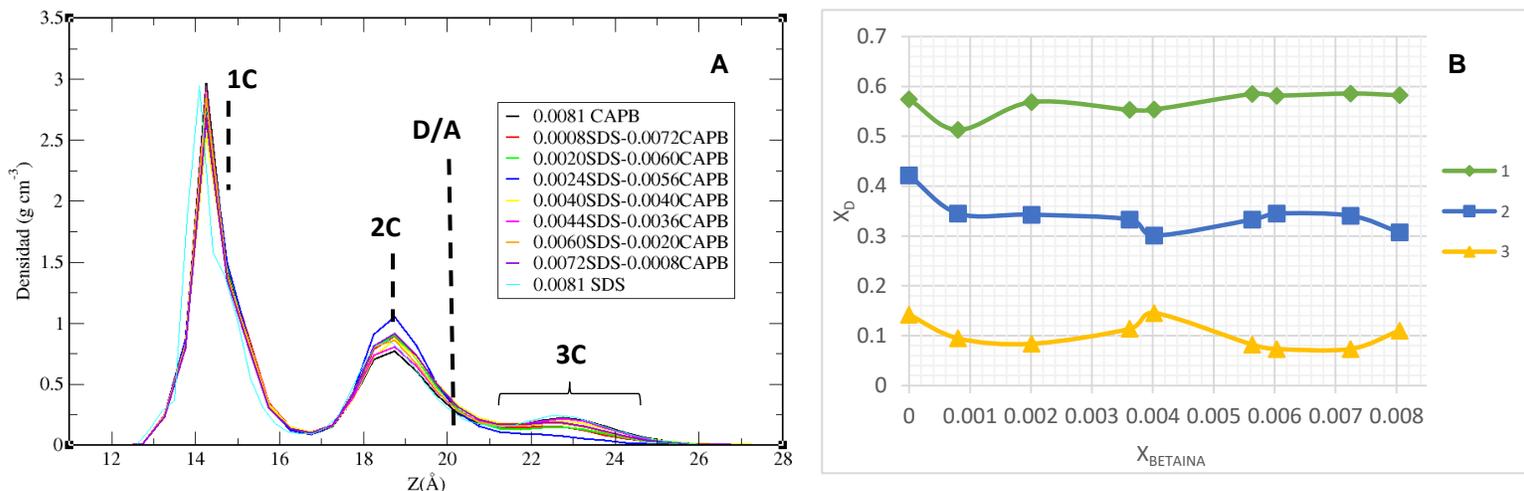


Ilustración 43 A. Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de la mezcla CAPB/SDS, donde D/A es la interfase decano/agua, 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos a causa de la presencia del tensoactivo. 43.B. Gráfica de la adsorción de decano (X_D) sobre la superficie de grafito en función de la fracción de la Betaina ($X_{BETAINA}$).

En la ilustración 43.A se muestra el perfil de densidad del decano en presencia de la mezcla de los tensoactivos, uno iónico (SDS) y el otro anfótero (CAPB), a diferentes concentraciones. Se puede observar que la concentración que más favoreció la desorción fue la de 0.0072SDS/0.0008CAPB (línea morada), de igual manera se forma una tercera capa, que representa la parte adsorbida del hidrocarburo.

La fracción de decano vs la fracción de betaina que hay en cada una de las concentraciones se representada en la ilustración 43.B. Se observa que la mejor desorción ocurre con una fracción de Betaina de 0.004, esto es indicado por el pico que se presenta en esta fracción. Al igual que los otros sistemas la primera capa no tiene cambios significativos.

- Perfil de densidad y grafica de adsorción con cuatro capas de decano en presencia de las mezclas SDS/CAPB.

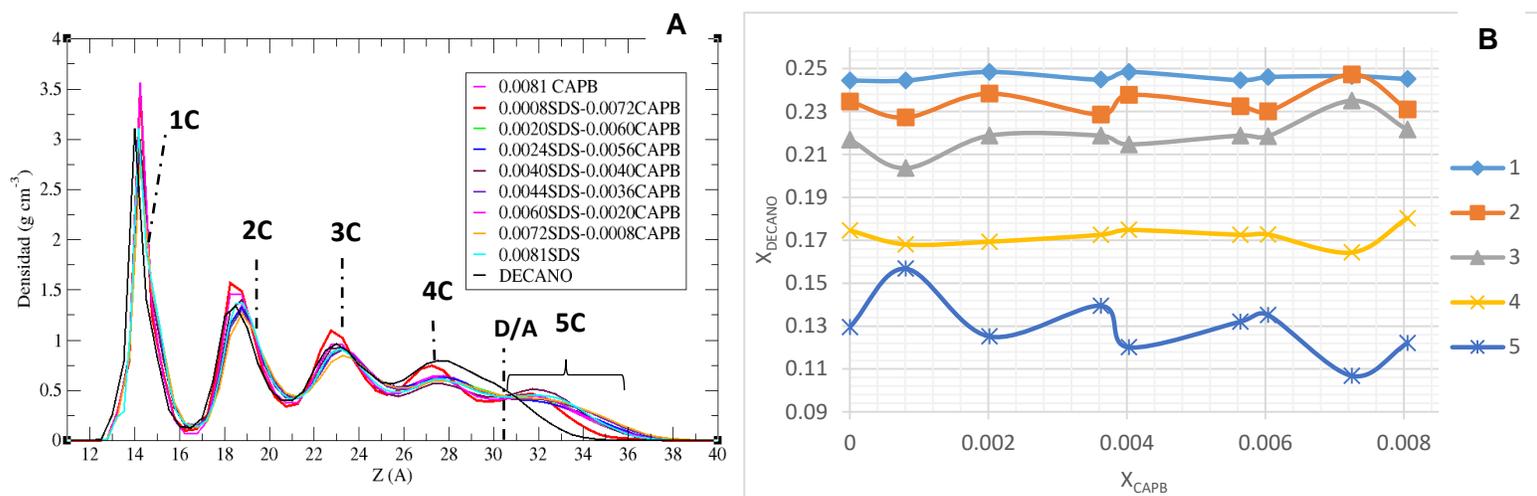


Ilustración 44 A. Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes composiciones de la mezcla del tensoactivos (SDS) y CAPB, donde D/A representa la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C, 3C Y 4 C son las capas intermedias de decano en el sistema, finalmente 5C es la capa que se desadsorbió del decano. Ilustración 44 B. Gráfica de la adsorción de decano (X_D) sobre la superficie de grafito en función de la fracción de la Betaina (X_B).

En la ilustración 44.A se muestran los perfiles de densidad en presencia de la mezcla de SDS/CAPB sobre las 4 capas de decano. La mezcla en este caso no favoreció la desorción, de igual manera se puede ver la formación de una quinta capa.

La gráfica de adsorción de las cuatro capas de decano en presencia de las mezclas SDS/CAPB se muestran en la Ilustración 44.B se observa que el número de moléculas adsorbidas cambia desde la segunda capa, podemos deducir que en este caso las moléculas de decano estaban migrando de la segunda a la tercera capa y de la tercera a la cuarta y de esta última se formaba la quinta capa de decano, es decir los tensoactivos ayudaron a que se diera la desorción.

La ilustración 45 de la página 59 se muestran las imágenes de los sistemas al equilibrio en presencia de los tensoactivos SDS/SB3-12.

5.6 Resultados de los sistemas con los tensoactivos SDS/SB3-12.

- SISTEMAS

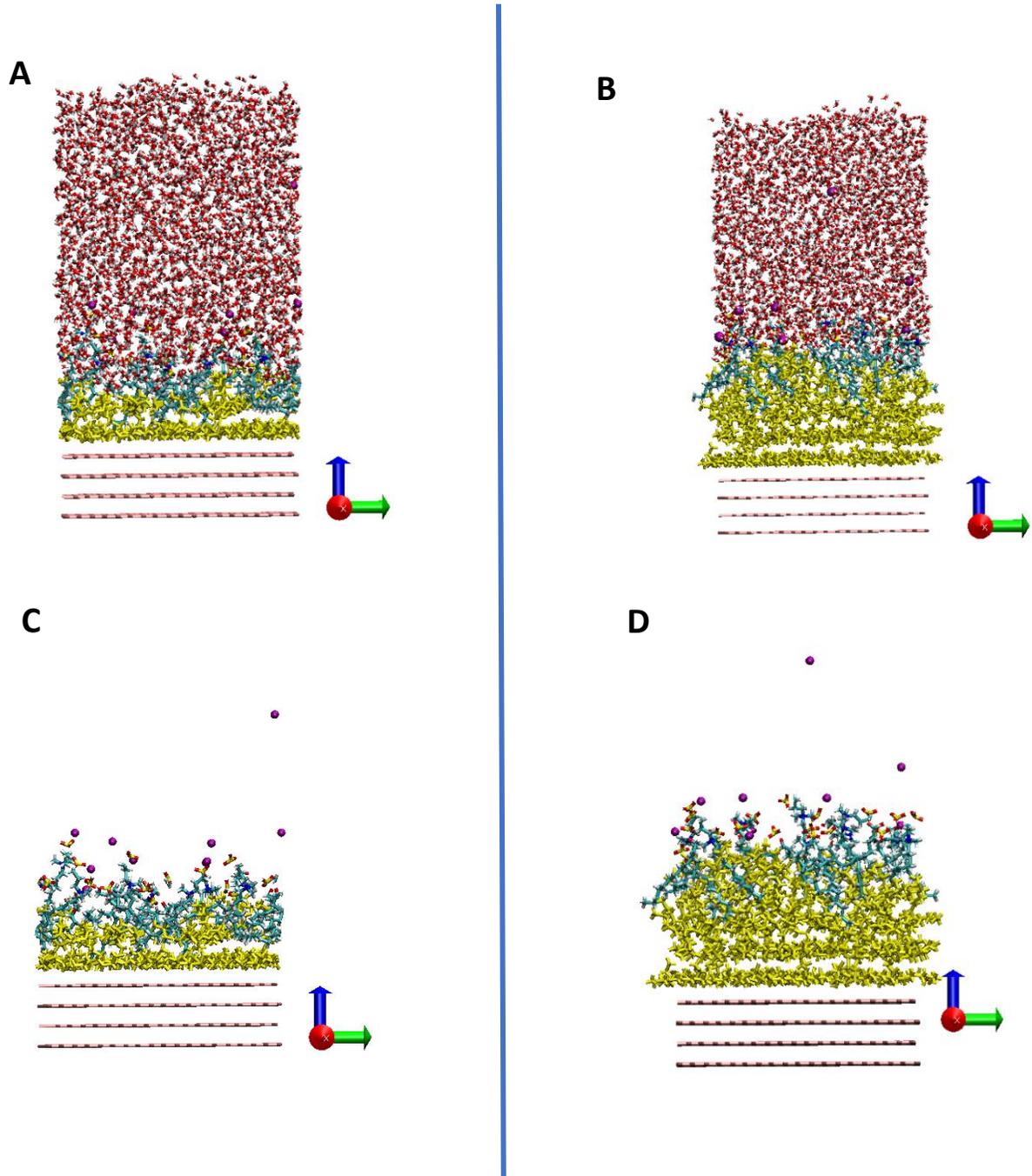


Ilustración 45. Configuraciones típicas para un sistema con una mezcla SDS/SB3-12. Del lado izquierdo (A) se encuentra el sistema con dos capas de decano (amarillo), 10 tensoactivos SDS con cabeza amarilla y 10 tensoactivos SB3-12 con cabeza azul fuerte y 2484 moléculas de agua (rojas/blanco) y de igual manera para el lado derecho (B) el sistema con cuatro capas de decanos sobre la superficie de grafito (rosa). En la parte posterior (C y D) en ambas partes se muestra el sistema con la ausencia de moléculas de agua para una mejor visualización de los tensoactivos.

- Perfil de densidad del sistema con dos capas de decano en presencia de SB3-12/SDS.

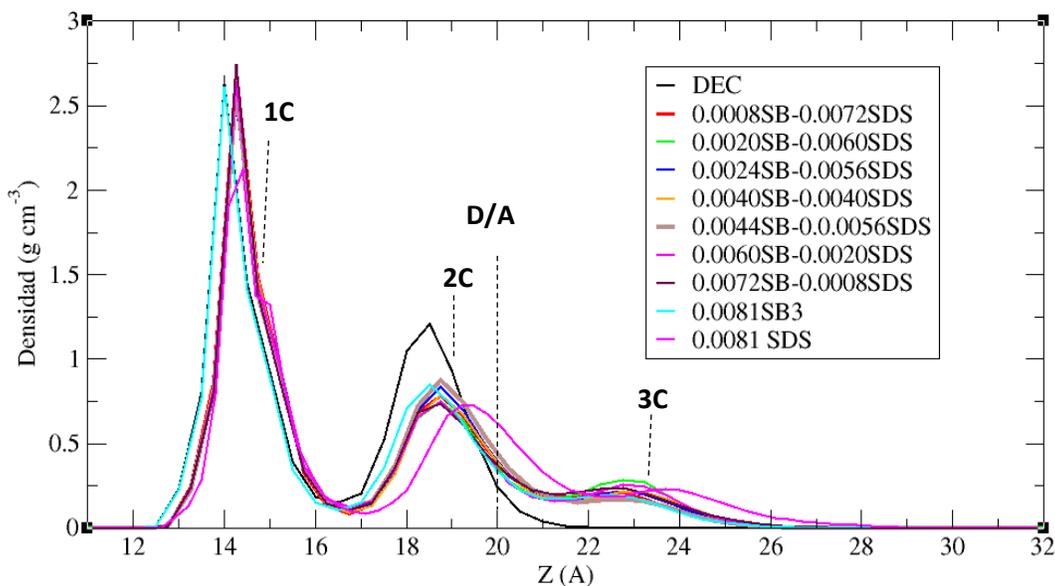


Ilustración 46. Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de la mezcla de betaina SB3-12 con el tensoactivo iónico SDS, donde D/A es la interfase decano/agua, la línea negra representa el sistema sin surfactantes (Decano), 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos a causa de la presencia del tensoactivo.

En la ilustración 46 se muestra el comportamiento de las capas de decano con la presencia de la mezcla de los tensoactivos, uno iónico (SDS) y otro anfotérico (SB3-12). En estos sistemas fue favorecida la desorción, pero no con la efectividad como con los tensoactivos puros. En este caso la mejor desorción se obtuvo mediante un sistema puro, es decir, que solo contenía 20 moléculas de SDS (Representado por la línea rosa en la ilustración).

- Perfil de densidad y gráfica de adsorción de las cuatro capas de decano en presencia de los tensoactivos SB3-12/SDS.

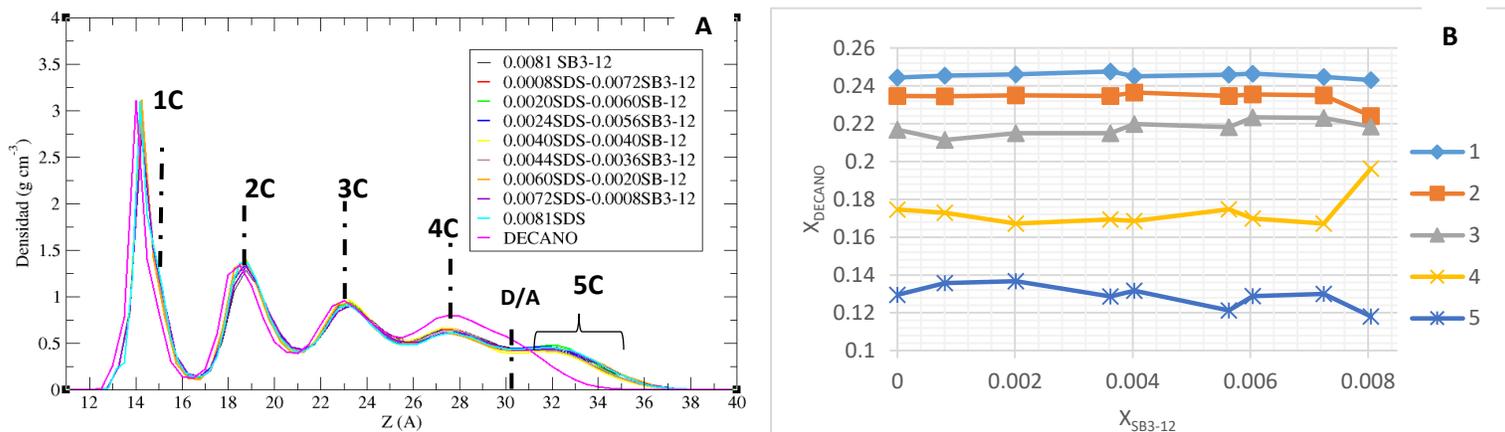


Ilustración 47 A. Perfiles de densidad de las capas de decano respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones de la mezcla SDS/SB3-12, donde D/A es la interfase decano/agua, 1C es la primera capa de decanos que se encuentran sobre la superficie de grafito, 2C, 3C Y 4 C son las capas intermedias de decano en el sistema, finalmente 5C es la capa que se desadsorbió del decano. Ilustración 47 B. Adsorción de las cuatro capas de decano sobre la superficie de grafito en función de la fracción SB3-12.

La ilustración 47.A muestra cómo se ven afectadas las cuatro capas de decano con la presencia de diferentes composiciones de la mezcla de los tensoactivos SB3-12 y SDS, también se forma una quinta capa, es decir se hubo una desorción por parte de los tensoactivos pero ninguna concentración favoreció al aumento de densidad de la quinta capa.

Finalmente en la Ilustración 47.B se muestra la gráfica de adsorción de las cuatro capas de decano en presencia de las mezclas SDS/SB3-12, como se vio en el perfil de densidad, ninguna concentración favoreció de una forma significativa al sistema.

Capítulo 6

Tensión interfacial

De manera general los resultados anteriores presentaron tendencias similares en términos de la desorción del decano para dos y cuatro capas, sin embargo, se observó que los sistemas con dos capas presentaron mejor eficiencia al desorber al alcano de la superficie. Así entonces, para el estudio de las isothermas se analizaron únicamente los sistemas con dos capas de decano y por simplicidad también solo se trabajó con los sistemas de tensoactivos puros.

6.1 Tensión interfacial en función del tensoactivo CAPB.

Uno de los parámetros que se busca en este trabajo es la concentración molar de superficie (Γ), por medio de la ecuación de Gibbs como ya se vio en el capítulo 4 del presente trabajo.

La tensión interfacial se obtuvo tomando en cuenta la cantidad de tensoactivo que logra ir a la superficie de grafito o bien que logra penetrar las capas del hidrocarburo. Las concentraciones de las soluciones puras están en unidades molares, por lo tanto es necesario obtener el número de moles totales del tensoactivo así como el volumen del sistema.

Obtenemos el número de moles con ayuda del número de Avogadro:

$$n_i = \# \text{ de moléculas} \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \quad (47)$$

Y obtenemos el volumen de agua con ayuda del número de Avogadro, la densidad y el peso molecular:

$$V_{H_2O} = 2484 \text{ moléculas} \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \left(\frac{18g}{1 \text{ mol } H_2O} \right) \left(\frac{1mL}{1g} \right) \left(\frac{1L}{1000ml} \right) \quad (48)$$

$$V_{H_2O} = 7.42 \times 10^{-23}$$

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los sistemas estudiados.

CAPB							
No.Tensoactivos	5	10	15	20	25	30	35
n (mol)	8.30×10^{-24}	1.66×10^{-23}	2.49×10^{-23}	3.32×10^{-23}	4.15×10^{-23}	4.98×10^{-23}	5.81×10^{-23}
V_{H_2O} (L)	7.42×10^{-23}						
Concentración	0.112	0.224	0.335	0.447	0.559	0.671	0.783

Tabla 1. Concentraciones molares de los sistemas con Cocoamidopropil-Betaina(CAPB).

Recordemos que éste tipo de betaina es un tensoactivo anfotérico, es decir, es un compuesto neutro que en su estructura cuenta con una parte cargada positivamente y otra negativamente como se describió en el capítulo 1. Hay que resaltar que este tipo de tensoactivo no se disocia al contacto con el agua.

En la referencia [33] se indica que la Γ_1 puede calcularse con los datos de tensión superficial e interfacial (σ) con la utilización correcta de la ecuación de Gibbs. En este caso la isoterma de Gibbs se representa con la siguiente expresión.

$$\Gamma_{CAPB} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_{CAPB}} \right) \quad (49)$$

Para calcular la concentración molar de superficie (Γ_{CAPB}) en la interfase grafito/decano/agua, es importante conocer el área que ocupa el tensoactivo en la interface decano/agua (a_{CAPB}), así como el número de moles del tensoactivo en la interfase grafito/decano/agua (n_{CAPB}).

Para obtener los datos anteriores se determinó el área que ocupa cada metilo de la cola del tensoactivo, es decir, la distancia que hay del penúltimo al último carbono o la distancia que hay entre los dos núcleos atómicos ($d=1.53\text{Å}$), obteniendo a su vez el radio atómico 0.765Å .

Suponiendo que cada metilo es una esfera que rompe la región interfacial, ya que se encuentra en algunas de las capas del hidrocarburo, el área que ocupa en la interfase cada metilo se obtiene con ayuda de la siguiente ecuación:

$$a_{CH_3} = \pi r^2 = \pi(0.765\text{Å})^2 = 1.839 \text{Å}^2 \quad (50)$$

Si multiplicamos el área que ocupa en la interface (decano/CAPB) cada metilo de la betaina en el sistema, por el número de metilos de la betaina, que se encuentran en las dos primeras capas (c_{1c2}) del decano (# CH_3 de betaina $_{1c2c}$), se obtiene el área que ocupa la betaina en la interfase.

$$a_{CAPB} = (a_{CH_3})(\# CH_3 \text{ de betaina}_{1c2c}) \quad (51)$$

Cuando el tensoactivo rompe la interfase decano/agua se da un proceso de desorción ya que a causa de esto se forma una tercera capa del hidrocarburo, de acuerdo a los resultados ya expuestos del perfil de densidad en el capítulo 5.

Considerando un todo al tensoactivo CAPB, tomamos como un sitio los átomos que conforman al tensoactivo (62 sitios), podemos obtener el número de moles de la betaina (n^*_{CAPB}) en la interfase por medio de la siguiente ecuación:

$$n^*_{CAPB} = \# \text{sitios de betaina}_{1c2c} \left(\frac{1 \text{molécula}}{62 \text{ sitios de betaina}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \quad (52)$$

La concentración molar de superficie de la betaina Γ_{CAPB} en las interfaces, se obtuvo dividiendo el número de moles de la betaina (n^*_{CAPB}) sobre el área que ocupa la betaina (a_{CAPB}), En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

Concentración de CAPB	Moléculas de CAPB	# CH_3 de betaina $_{1c2c}$	$n^*_{CAPB} (x10^{24})$	$a_{CAPB} (\text{Å}^2)$	$a_{CAPB} (cm^2)$	$\Gamma_{CAPB} \left(\frac{mol}{cm^2} \right)$
0.0020	5	55	1.47×10^{-24}	101.1	1.01×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0040	10	84	2.24×10^{-24}	153.8	1.54×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0060	15	95	2.54×10^{-24}	174.6	1.75×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0081	20	109	2.93×10^{-24}	201.2	2.01×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0101	25	92	2.46×10^{-24}	169.2	1.69×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0121	30	108	2.90×10^{-24}	199.2	1.99×10^{-14}	1.46×10^{-10}
0.0145	36	86	2.31×10^{-24}	158.3	1.58×10^{-14}	1.46×10^{-10}

Tabla 2. Resultados obtenidos de los sistemas con el tensoactivo cocoamidopropil-Betaina (CAPB).

Partiendo de los resultados de la concentración molar de superficie Γ_{CAPB} de la tabla 2 y de los valores de concentración de la tabla 1 se obtiene la tensión interfacial del sistema con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{CAPB} = -RT\Gamma_{CAPB} \ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right)_{CAPB} \quad (53)$$

Donde C_0 es la concentración estándar, 1 mol/L, σ_{CAPB} es la tensión interfacial de las interfaces del sistema en función de la betaina, R es la constante de los gases ideales (8.31 J mol⁻¹K⁻¹), T la temperatura absoluta del sistema a 25°, C_n es la concentración respecto al número de moléculas de agua y $\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right)_{CAPB}$ el logaritmo de la concentración (datos mostrados en la última columna de la tabla 3).

Después de hacer las respectivas operaciones, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3 para la formación de la isoterma en función de la concentración de la Betaina.

C _{BET} (M)	ln(C _{BET})	σ _{BET} (mN m ⁻¹)
0.112	-2.191	7.907
0.224	-1.498	5.406
0.335	-1.092	3.942
0.447	-0.805	2.904
0.559	-0.581	2.098
0.671	-0.399	1.440
0.783	-0.245	0.884

Tabla 3. Resultados de la tensión interfacial en función de la concentración de la Betaina.

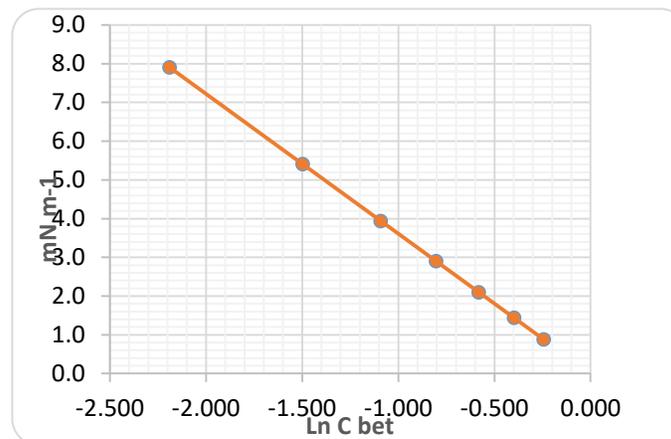


Ilustración 48 Gráfica de la tensión interfacial en función de la Betaina (CAPB).

6.2 Tensión interfacial en función de la composición del SDS.

Al igual que en el caso anterior se buscará el mismo parámetro, la concentración molar de superficie Γ_{SDS} , para el tensoactivo SDS. Experimentalmente se ha mostrado que algunos tensoactivos iónicos debido a la disociación de sus iones en solución, presentan actividad superficial o interfacial, es por eso que la ecuación 49 se dividirá por la cantidad de iones presentes en la solución. En este caso se encuentran dos iones a causa de la disociación de la cabeza del este tensoactivo aniónico: $SO_4Na \leftrightarrow SO_4^{-2} + 2Na^+$

SDS							
No.Tensoactivos	5	10	15	20	25	30	35
n (mol)	8.30×10^{-24}	1.66×10^{-23}	2.49×10^{-23}	3.32×10^{-23}	4.15×10^{-23}	4.98×10^{-23}	5.81×10^{-23}
VH20 (L)	7.42×10^{-23}						
Concentración	0.112	0.224	0.335	0.447	0.559	0.671	0.783

Tabla 4. Concentraciones molares de los sistemas con Dodecilsulfato sódico (SDS).

Utilizando las ecuaciones 47 y 48 de igual manera para estos sistemas se obtiene la tabla 4 dónde se muestran los resultados de los sistemas estudiados.

De igual manera Γ_1 puede calcularse con los datos de la tensión interfacial (σ). En este caso en particular para el tensoactivo anónico la isoterma de Gibbs se representa con la siguiente expresión.

$$\Gamma_{SDS} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_{SDS}} \right) \quad (54)$$

Donde el factor 1/2 se refiere a la ionización del tensoactivo, es decir, al tener contacto con el agua el SDS se disocia, obteniendo una carga negativa (dodecil sulfato) y una carga positiva (iones de sodio).

Para la obtención de la concentración molar de superficie Γ_{SDS} en las interfaces grafito/decano/agua, es importante conocer el área que ocupa el tensoactivo en la interface decano/agua (a_{SDS}), así como el número de moles del tensoactivo en la interfaces grafito/decano/agua (n_{SDS}).

Se determinó el área que ocupa cada metilo de la cola del tensoactivo, teniendo una distancia, $d=1.53 \text{ \AA}$ y así a su vez el radio atómico 0.765 \AA .

Suponiendo nuevamente que cada metilo es una esfera que rompe la región interfacial, ya que se encuentra en algunas de las capas del hidrocarburo, el área que ocupa en la interfase cada metilo se obtiene con ayuda de la siguiente ecuación:

$$a_{CH_3} = \pi r^2 = \pi(0.765\text{\AA})^2 = 1.839 \text{ \AA}^2 \quad (55)$$

Si multiplicamos el área que ocupa en la interface (decano/SDS) cada metilo del SDS en el sistema, por el número de metilos del SDS, que se encuentran en las dos primeras capas (c_1c_2) del decano ($\# CH_3$ del tensoactivo SDS_{1c2c}), se obtiene el área que ocupa el SDS en la interface.

$$a_{SDS} = (a_{CH_3})(\# CH_3 \text{ del tensoactivo } SDS_{1c2c}) \quad (56)$$

Cuando el tensoactivo rompe la interfase decano/agua se da un proceso de desorción ya que a causa de esto se forma una tercera capa del hidrocarburo, de acuerdo a los resultados ya expuestos del perfil de densidad en el capítulo 6.

Considerando un todo al tensoactivo SDS tomamos como un sitio los átomos que conforman al tensoactivo (42 sitios), entonces podemos obtener el número de moles del SDS (n^*_{SDS}) en la interfase por medio de la siguiente ecuación:

$$n^*_{SDS} = \#sitios \text{ del tensoactivo } SDS_{1c2c} \left(\frac{1 \text{ molécula}}{42 \text{ sitios del SDS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \quad (57)$$

La concentración molar de superficie del SDS Γ_{SDS} en las interfaces, se obtuvo dividiendo el número de mol del SDS (n^*_{SDS}) entre el área que ocupa el SDS (a_{SDS}). En la siguiente la tabla se muestra los resultados obtenidos:

Concentración de SDS	Moléculas de SDS	# CH_3 del SDS_{1c2c}	$n^*_{SDS}(x10^{24})$	$a_{SDS}(\text{Å}^2)$	$a_{SDS}(cm^2)$	$\Gamma_{SDS} (\frac{mol}{cm^2})$
0.0020	5	51	2.02×10^{-24}	94.2	9.42×10^{-15}	2.15×10^{-10}
0.0040	10	80	3.16×10^{-24}	146.8	1.47×10^{-14}	2.15×10^{-10}
0.0060	15	86	3.40×10^{-24}	158.0	1.58×10^{-14}	2.15×10^{-10}
0.0081	20	85	3.38×10^{-24}	157.2	1.57×10^{-14}	2.15×10^{-10}
0.0101	25	95	3.76×10^{-24}	174.7	1.75×10^{-14}	2.15×10^{-10}
0.0121	30	70	2.77×10^{-24}	128.7	1.29×10^{-14}	2.15×10^{-10}
0.0145	36	81	3.19×10^{-24}	148.5	1.49×10^{-14}	2.15×10^{-10}

Tabla 5. Resultados obtenidos de los sistemas con el tensoactivo Dodecilsulfato sódico (SDS).

El valor experimental de Γ_{SDS} en la interfase agua/decano es de 3.39×10^{-10} mol/cm² a una temperatura de 25 °C [37], el valor que se obtuvo en este trabajo fue de 2.15×10^{-10} mol/cm² para el SDS, encontrándose dentro del mismo orden de magnitud.

Con ayuda de los resultados expuestos de la concentración molar de superficie Γ_{SDS} en la tabla anterior y con los valores de concentración de la tabla 4 se obtiene la isoterma de adsorción del sistema con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{SDS} = -2RT\Gamma_{SDS} \ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right)_{SDS} \quad (58)$$

Donde C_0 es la concentración estándar, 1 mol/L, σ_{SDS} es la tensión interfacial de las interfaces del sistema en función de la betaina, R es la constante de los gases ideales ($8.31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la temperatura absoluta del sistema a 25°, C_n es la concentración respecto al número de moléculas de agua y $\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right)_{SDS}$ el logaritmo de la concentración respecto al número de moléculas de agua.

Después de hacer las respectivas operaciones, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6 para formación de la gráfica de la tensión interfacial en función de la concentración del SDS.

$C_{SDS}(M)$	$\ln(C_{SDS})$	$\sigma_{SDS}(mN\ m^{-1})$
0.112	-2.191	23.346
0.224	-1.498	15.959
0.335	-1.092	11.639
0.447	-0.805	8.573
0.559	-0.581	6.195
0.671	-0.399	4.252
0.783	-0.245	2.610

Tabla 6. Resultados de la tensión interfacial en función de la concentración del SDS.

La tabla 6 nos indica que entre más tensoactivos estén sobre la superficie o en el sistema, la tensión disminuye logrando un comportamiento de adsorción, observándose de mejor manera en la siguiente gráfica:

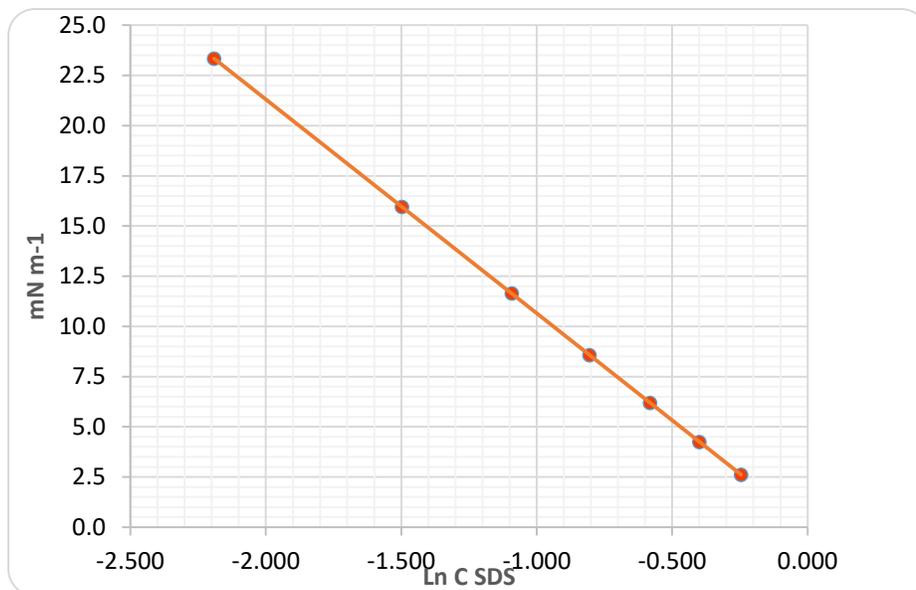


Ilustración 49 Gráfica de la tensión interfacial en función del dodecilsulfato sódico (SDS).

6.3 Tensión interfacial en función de la composición del SB3-12.

Este tipo de betaina también es un tensoactivo anfotérico. Utilizando las ecuaciones 47 y 48 se obtiene las concentraciones de los sistemas que se muestran en la siguiente tabla:

SB3-12							
	5	10	15	20	25	30	35
n (mol)	8.30×10^{-24}	1.66×10^{-23}	2.49×10^{-23}	3.32×10^{-23}	4.15×10^{-23}	4.98×10^{-23}	5.81×10^{-23}
VH20 (L)	7.42×10^{-23}						
Concentración	0.112	0.224	0.335	0.447	0.559	0.671	0.783

Tabla 7. Concentraciones molares de los sistemas con 3 N-dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB3-12).

Siguiendo el mismo procedimiento que para los anteriores tensoactivos se puede escribir la ecuación para la isoterma:

$$\Gamma_{SB3-12} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_{SB3-12}} \right) \quad (59)$$

Para calcular la concentración molar de superficie (Γ_{SB3-12}) en las interfaces grafito/decano/agua, es importante conocer el área que ocupa el tensoactivo en la interface decano/agua (a_{SB3-12}), así como el número de moles del tensoactivo en la interfaces Grafito/Decano/Agua (n_{SB3-12}).

Nuevamente se determinó el área que ocupa cada metilo de la cola del tensoactivo, teniendo una distancia $d=1.53\text{Å}$, obteniendo a su vez el radio atómico 0.765Å . El área que ocupa en la interfase cada metilo se obtiene con ayuda de la siguiente ecuación:

$$a_{CH_3} = \pi r^2 = \pi(0.765\text{Å})^2 = 1.839\text{Å}^2 \quad (60)$$

De igual manera, al multiplicar el área que ocupa en la interface (decano/SB3-12) cada metilo del tensoactivo por el número de metilos del mismo que se encuentran en las dos primeras capas (c_1c_2) del decano (# CH_3 de betaina SB_{1c_2c}) se obtiene el área que ocupa el SB2-12 en la interface.

$$a_{C_{APB}} = (a_{CH_3})(\# CH_3 \text{ de betaina } SB_{1c_2c}) \quad (61)$$

Considerando un todo al tensoactivo SB3-12, tomamos como un sitio los átomos que conforman al tensoactivo (59 sitios), podemos obtener el número de mol de la betaina (n^*_{SB3-12}) en la interfase por medio de la siguiente ecuación:

$$n^*_{SB3-12} = \# \text{sitios de betaina SB}_{1c2c} \left(\frac{1 \text{ molécula}}{59 \text{ sitios de betaina SB}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \quad (62)$$

La concentración molar de superficie de la betaina Γ_{SB3-12} en las interfaces, se obtuvo dividiendo el número de mol de la betaina (n^*_{SB3-12}) sobre el área que ocupa la betaina (a_{SB3-12}). En la siguiente la tabla se muestra los resultados obtenidos:

Concentración de SB12	Moléculas de SB12	# CH ₃ de bet. SB _{1c2c}	$n^*_{SB3-12} (x10^{24})$	$a_{SB3-12} (\text{Å}^2)$	$a_{SB3-12} (cm^2)$	$\Gamma_{SB3-12} \left(\frac{mol}{cm^2} \right)$
0.0020	5	36	1.0132×10^{-24}	65.9	6.59×10^{-15}	1.53×10^{-10}
0.0040	10	55	1.5×10^{-24}	100.6	1.01×10^{-14}	1.53×10^{-10}
0.0060	15	63	1.77×10^{-24}	115.8	1.16×10^{-14}	1.53×10^{-10}
0.0081	20	75	2.12×10^{-24}	138.3	1.38×10^{-14}	1.53×10^{-10}
0.0101	25	57	1.62×10^{-24}	105.5	1.06×10^{-14}	1.53×10^{-10}
0.0121	30	56	1.57×10^{-24}	102.3	1.02×10^{-14}	1.53×10^{-10}
0.0141	35	70	1.97×10^{-24}	128.8	1.29×10^{-14}	1.53×10^{-10}

Tabla 8 Resultados obtenidos de los sistemas con 3 N-dodecil-NN-dimetil-3-amonio-1-propano-sulfonato (SB3-12).

En este caso no se encontró el valor experimental, para hacer la respectiva comparación. Con los resultados obtenidos de la concentración molar de superficie Γ_{SB3-12} de la tabla 8 y de los valores de concentración de la tabla 7 se obtiene la tensión interfacial del sistema con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{SB3-12} = -RT\Gamma_{SB3-12} \ln \left(\frac{C_n}{C_0} \right)_{SB3-12} \quad (63)$$

Al hacer las operaciones, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9 para formación de la gráfica de la tensión interfacial en función de la concentración del SB3-12.

CSB12(M)	ln(CSB12)	$\sigma_{SB3-12T}(mN\ m^{-1})$
0.112	-2.191	8.309
0.224	-1.498	5.680
0.335	-1.092	4.143
0.447	-0.805	3.051
0.559	-0.581	2.205
0.671	-0.399	1.514
0.783	-0.245	0.929

Tabla 9. Resultados de la tensión interfacial en función de la concentración del SB3-12.

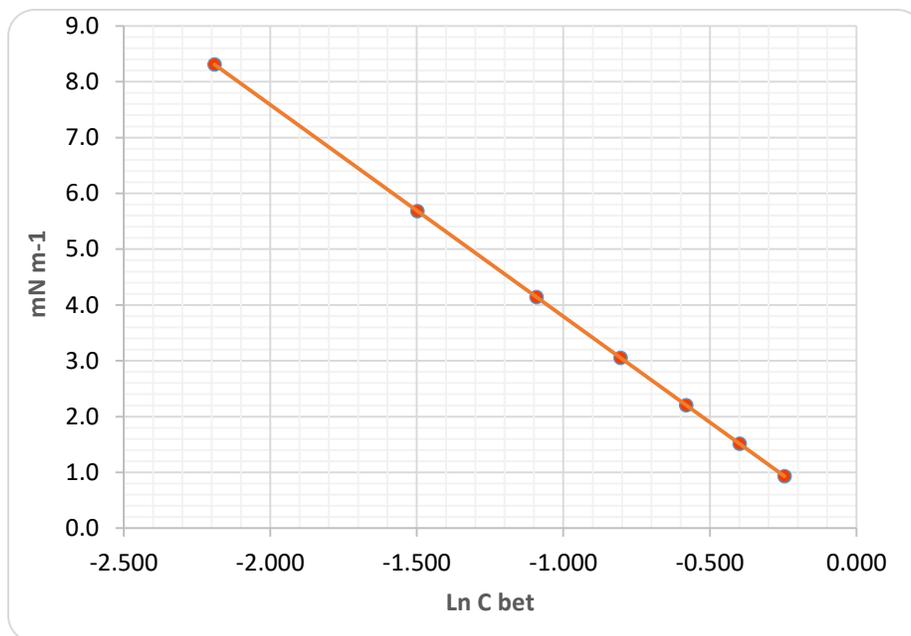


Ilustración 50 Gráfica de la tensión interfacial en función del SB3-12.

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la desorción de moléculas de decano sobre una superficie de grafito usando diferentes tensoactivos para ver cuál presenta la mayor eficiencia. El estudio se llevó a cabo mediante simulaciones por computadora usando la metodología de la dinámica molecular.

Los sistemas con tensoactivos promovieron la desorción de decano como se observa mediante la formación de una capa adicional en los perfiles de densidad.

A partir de los resultados obtenidos del campo de fuerza utilizado (OPLS-AA) se puede concluir que la desorción del decano fue mayor en los sistemas puros, es decir donde solo existía un solo tipo de tensoactivo.

Se concluye que de los tensoactivos puros, el SDS es con el cual se obtiene una mejor desorción de los hidrocarburos, seguido por los tensoactivos anfotéricos CAPB y SB3-12.

Aunque las mezclas de los tensoactivos SDS/CAPB y SDS/SB3-12 no favorecieron la desorción, se observó que la desorción más eficiente, fue la que presentó la mezcla SDS/SB3-12. Esto puede ser debido a la similitud estructural entre el tensoactivo iónico SDS y el tensoactivo anfotérico SB3-12.

La mejor desorción de decano se produjo a altas concentraciones de tensoactivo en un rango de 20-36 surfactantes, como se puede ver en las gráficas de concentración vs fracción de decano desorbido.

Actividades extras:

- ✓ Como actividades extra en el desarrollo del servicio social y en la licenciatura se asistió al 7° y 8° Taller de dinámica molecular que se llevó a cabo en el estado de Morelos en el Instituto de Ciencias Físicas y Centros de Ciencias Genómicas de la UNAM con una duración de una semana donde se aprendió el uso de otras herramientas de simulación, LAMMPS, NAMD, Towhee, NWChem Y DLPOLY así mismo complementando mis conocimientos en la paquetería de GROMACS.

✓ **Trabajo a futuro:**

- Con estos datos realizaremos un sistema donde se agregan pocos tensoactivos CAPB y una cantidad considerable del tensoactivo SDS, con el fin de obtener una mejor desorción y a su vez también la construcción de un sistema donde se agreguen pocas las moléculas de SDS y en una mayor proporción moléculas de CAPB.
- De acuerdo a los resultados se observó que es ideal hacer un barrido de concentraciones más amplio, con el fin de ver cambios significativos en las mezclas de tensoactivos SDS/CAPB – SDS/SB3-12 (Puesto que en los sistemas con mezclas sólo se abarcó hasta una concentración de 20 tensoactivos).
- Probar los mismos sistemas con otros campos de fuerza con el fin de observar si los resultados mejoran.

Bibliografía

- [1] J. M. S. Rodríguez, *Manual de lucha contra la contaminación por hidrocarburos*. 2008.
- [2] J.-L. Salager, "Recuperación Mejorada Del Petróleo," *Cuad. FIRP*, 2005.
- [3] Ma. Cristina Sanginés Franchini y Lourdes Sousa Combe, *El servicio de Limpieza. Ciencia y administración*. 2009.
- [4] Ángel Vian Ortuño, *Introducción a la química industrial*, Reverte. 1998.
- [5] D. Henny, "Toxicidad de los productos de limpieza," *30 Mayo 2013*. .
- [6] Z. Wang, S. Zhang, Y. Fang, and L. Qi, "Synergistic Behavior Between Zwitterionic Surfactant α -Decylbetaine and Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 13, no. 4, pp. 381–385, Oct. 2010.
- [7] S. Holzman and N. Avram, "AMPHOTERIC SURFACTANTS.," *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 1986.
- [8] J. . Sandra, "Tensoactivos." [Online]. Available: depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf.
- [9] Brown, *Química la ciencia central*, 9th ed. 2013.
- [10] R. Scott, M. P. Allen, and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids.," *Math. Comput.*, vol. 57, no. 195, p. 442, Jul. 1991.
- [11] L. Verlet, "Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Phys. Rev.*, 1967.
- [12] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation," *Understanding Molecular Simulation*. 2002.
- [13] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2004.
- [14] H. Domínguez, "Computer Simulations of Surfactant Mixtures at the Liquid/Liquid Interface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 23, pp. 5915–5924, Jun. 2002.
- [15] B. Hess, D. van der Spoel, and E. Lindahl, "GROMACS User Manual version 4.6.7," 2014.
- [16] "Lennard-Jones Potential," 2017. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/).
- [17] M. A. González, "Force fields and molecular dynamics simulations," *École thématique la Société Française la Neutron.*, vol. 12, pp. 169–200, Jun. 2011.
- [18] "GROMACS FAST FLEXIBLE FREE.," 2015. [Online]. Available: http://www.gromacs.org/About_Gromacs.
- [19] P. Mark and L. Nilsson, "Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water

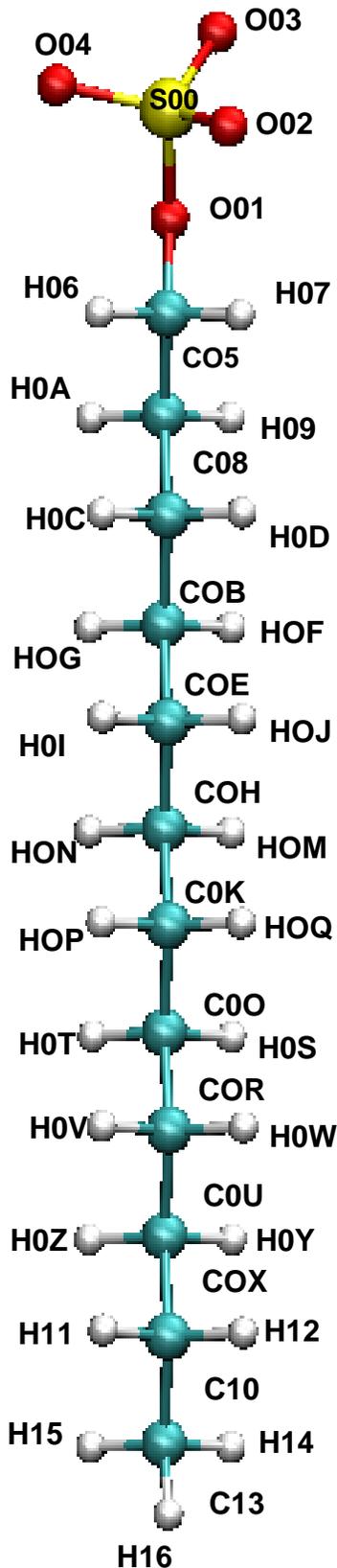
- Models at 298 K," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 43, pp. 9954–9960, Nov. 2001.
- [20] M. Sammalkorpi, A. Z. Panagiotopoulos, and M. Haataja, "Structure and Dynamics of Surfactant and Hydrocarbon Aggregates on Graphite: A Molecular Dynamics Simulation Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 10, pp. 2915–2921, Mar. 2008.
- [21] H. I. M. Marie Loden, Ed., *Dry Skin and Moisturizers: Chemistry and Function Dermatology: Clinical & Basic Science*, Ilustrada. .
- [22] Eric G. Lomax, Ed., *Amphoteric Surfactants*, 2, revisada ed. 1996.
- [23] "Final Report on the Safety Assessment of Cocamidopropyl Betaine," *J. Am. Coll. Toxicol.*, vol. 10, no. 1, pp. 33–52, Jan. 1991.
- [24] J. E. Hunter and J. F. Fowler, "Safety to human skin of cocamidopropyl betaine: A mild surfactant for personal-care products," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 1, no. 2, pp. 235–239, Apr. 1998.
- [25] Belén Reija Otero, *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Univ Santiago de Compostela, 2007, 2007.
- [26] G. and/or its affiliates. © 2018 Merck KGaA, Darmstadt, "SIGMA-ALDRICH-MERCK." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d0431?lang=es®ion=MX>.
- [27] F. A. Carey *et al.*, "Organic chemistry," *Am. Nat.*, 2001.
- [28] Mikell P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.*, Pearson Ed. Mexico, 1997.
- [29] "Khan Academy," 2018. [Online]. Available: <https://es.khanacademy.org/science/biology/properties-of-carbon/hydrocarbon-structures-and-functional-groups/a/hydrocarbon-structures-and-isomers>.
- [30] Dr. Juan Pablo Torres-Papaqui, "Tensión superficial."
- [31] L. H. Reyerson, "The Physics and Chemistry of Surfaces. By N. K. Adam.," *J. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 829–829, Jun. 1940.
- [32] H. Y. Erbil, *Surface Chemistry*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- [33] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena: Fourth Edition*. 2012.
- [34] C. G. Aranda-Bravo, J. G. Méndez-Bermúdez, and H. Dominguez, "Desorption of decane molecules from a graphite surface produced by sodium alpha olefin sulphate/betaine surfactant mixtures: A computer simulation study," *J. Mol. Liq.*, 2014.
- [35] M. Mulqueen and D. Blankschtein, "Prediction of Equilibrium Surface Tension and Surface Adsorption of Aqueous Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7640–7654, Oct. 2000.
- [36] N. C. Christov, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, "Synergistic Sphere-to-Rod Micelle Transition in Mixed Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate

and Cocoamidopropyl Betaine,” *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 565–571, Feb. 2004.

- [37] S. J. Rehfeld, “Adsorption of sodium dodecyl sulfate at various hydrocarbon-water interfaces,” *J. Phys. Chem.*, vol. 71, no. 3, pp. 738–745, Feb. 1967.
- [38] Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 2005, 102, 6665-6670
- [39] 1.14*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. Dodda, L. S.; Vilseck, J. Z.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121 (15), pp 3864-3870
- [40] LigParGen web server: An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. Dodda, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *Nucleic Acids Research*, Volume 45, Issue W1, 3 July 2017, Pages W331-W336

APENDICE A

➤ Parámetros intermoleculares para la molécula de SDS.



nr	Molécula	Átomo	Carga (e)	Masa(g/mol)
1	SDS	S00	1.3411	32.06
2	SDS	O01	-0.564	15.999
3	SDS	O02	-0.6692	15.999
4	SDS	O03	-0.6692	15.999
5	SDS	O04	-0.6692	15.999
6	SDS	C05	0.0844	12.011
7	SDS	H06	0.0839	1.008
8	SDS	H07	0.0839	1.008
9	SDS	C08	-0.1607	12.011
10	SDS	H09	0.084	1.008
11	SDS	H0A	0.084	1.008
12	SDS	C0B	-0.1608	12.011
13	SDS	H0C	0.0766	1.008
14	SDS	H0D	0.0766	1.008
15	SDS	C0E	-0.1546	12.011
16	SDS	H0F	0.0763	1.008
17	SDS	H0G	0.0763	1.008
18	SDS	C0H	-0.1583	12.011
19	SDS	H0I	0.0776	1.008
20	SDS	H0J	0.0776	1.008
21	SDS	C0K	-0.1578	12.011
22	SDS	H0M	0.0771	1.008
23	SDS	H0N	0.0771	1.008
24	SDS	C0O	-0.1582	12.011
25	SDS	H0P	0.0781	1.008
26	SDS	H0Q	0.0781	1.008
27	SDS	C0R	-0.158	12.011
28	SDS	H0S	0.0778	1.008
29	SDS	H0T	0.0778	1.008
30	SDS	C0U	-0.1577	12.011
31	SDS	H0V	0.0782	1.008
32	SDS	H0W	0.0782	1.008
33	SDS	C0X	-0.1586	12.011
34	SDS	H0Y	0.0775	1.008
35	SDS	H0Z	0.0774	1.008
36	SDS	C10	-0.1596	12.011
37	SDS	H11	0.0768	1.008
38	SDS	H12	0.0768	1.008
39	SDS	C13	-0.2085	12.011
40	SDS	H14	0.0704	1.008
41	SDS	H15	0.0704	1.008
42	SDS	H16	0.0704	1.008

Tabla A. 2 Parámetros cargas electrostáticas.

Átomos		
at.num	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)
S	0.36	1.05
C	0.35	0.28
H	0.25	0.13
O	0.30	0.71
O *	0.29	0.59
*Doble enlace		

Tabla A. 1 Parámetros de Lennard-Jones.

➤ **Parámetros intramoleculares para la molécula de SDS**

ENLACES			
Pares de enlaces		nm	KJ/mol*nm ²
O	S	0.166	245994.096
C	O	0.141	267776
C	C	0.1529	224262.4
H	C	0.109	284512
O	S	0.144	585760

Tabla A. 3 Parámetros para el potencial de enlace.

ANGULOS				
ai	aj	ak	c0	c1
Enlaces			$\Theta_0(\text{deg})$	KJ/mol rad ²
C	C	H	110.7	313.8
C	C	C	112.7	488.273
H	C	H	107.8	276.144
H	C	C	110.7	313.8
O	S	O	104.36	658.311
O	C	H	109.5	292.88
O	C	C	109.5	418.4
O	S	O *	119	870.272
S	O	C	114.54	581.66

* Doble enlace

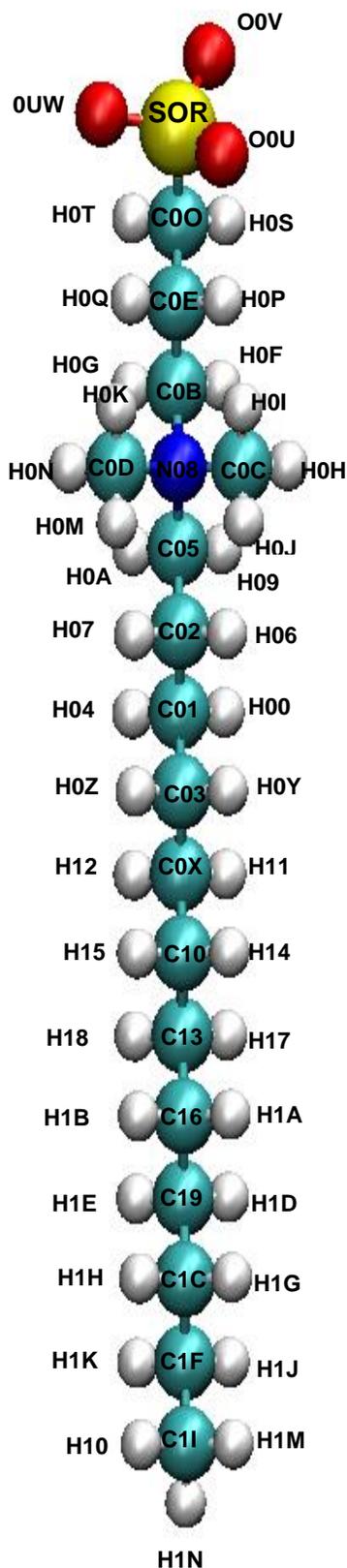
Tabla A. 4 Parámetros para el potencial de ángulo.

Dihedros propios (Ryckaert-Bellemans)									
Enlaces				KJ/mol					
ai,aj,ak,al				c0	c1	c2	c3	c4	c5
C	C	C	C	2.3	-1.464	0.837	-1.674	0	0
C	C	C	H	0.63	1.883	0	-2.51	0	0
C	C	C	O	2.87	0.582	2.092	-5.548	0	0
C	C	O	S	1.72	2.845	1.046	-5.607	0	0
C	O	S	O	0	0	0	0	0	0
H	C	C	C	0.63	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	H	0.63	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	O	0.98	2.937	0	-3.916	0	0
H	C	O	S	1.59	4.77	0	-6.36	0	0

Tabla A. 5 Parámetros para el potencial de torsión.

- Los átomos de cada molécula tienen diferentes nombres por el campo de fuerza que se utilizó.

➤ **Parámetros intermoleculares para la molécula SB3-12.**



nr	Molécula	Átomo	Carga (e)	Masa
1	SB3	H00	0.1056	1.008
2	SB3	C01	-0.182	12.011
3	SB3	C02	-0.2181	12.011
4	SB3	C03	-0.1828	12.011
5	SB3	H04	0.1056	1.008
6	SB3	C05	-0.1456	12.011
7	SB3	H06	0.114	1.008
8	SB3	H07	0.114	1.008
9	SB3	N08	0.104	14.007
10	SB3	H09	0.1499	1.008
11	SB3	H0A	0.1499	1.008
12	SB3	C0B	-0.1541	12.011
13	SB3	C0C	-0.2177	12.011
14	SB3	C0D	-0.2157	12.011
15	SB3	C0E	-0.1754	12.011
16	SB3	H0F	0.1481	1.008
17	SB3	H0G	0.1481	1.008
18	SB3	H0H	0.1537	1.008
19	SB3	H0I	0.1537	1.008
20	SB3	H0J	0.1537	1.008
21	SB3	H0K	0.1524	1.008
22	SB3	H0M	0.1524	1.008
23	SB3	H0N	0.1524	1.008
24	SB3	C0O	-0.6126	12.011
25	SB3	H0P	0.1325	1.008
26	SB3	H0Q	0.1325	1.008
27	SB3	S0R	1.3108	32.06
28	SB3	H0S	0.1447	1.008
29	SB3	H0T	0.1447	1.008
30	SB3	O0U	-0.681	15.999
31	SB3	O0V	-0.681	15.999
32	SB3	O0W	-0.681	15.999
33	SB3	C0X	-0.1817	12.011
34	SB3	H0Y	0.0966	1.008
35	SB3	H0Z	0.0966	1.008
36	SB3	C10	-0.1808	12.011
37	SB3	H11	0.0956	1.008
38	SB3	H12	0.0956	1.008
39	SB3	C13	-0.1808	12.011
40	SB3	H14	0.0933	1.008

Tabla A. 6 Parámetros de cargas electrostáticas.

41	SB3	H15	0.0933	1.008
42	SB3	C16	-0.1804	12.011
43	SB3	H17	0.0922	1.008
44	SB3	H18	0.0922	1.008
45	SB3	C19	-0.1797	12.011
46	SB3	H1A	0.0914	1.008
47	SB3	H1B	0.0914	1.008
48	SB3	C1C	-0.1804	12.011
49	SB3	H1D	0.0908	1.008
50	SB3	H1E	0.0908	1.008
51	SB3	C1F	-0.1811	12.011
52	SB3	H1G	0.0899	1.008
53	SB3	H1H	0.0899	1.008
54	SB3	C1I	-0.238	12.011
55	SB3	H1J	0.0886	1.008
56	SB3	H1K	0.0886	1.008
57	SB3	H1M	0.0836	1.008
58	SB3	H1N	0.0834	1.008
59	SB3	H1O	0.0834	1.008

at.num	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)
C	0.35	0.28
H	0.25	0.13
N	0.33	0.71
O	0.30	0.71
O	0.30	0.71
O	0.30	0.71
S	0.36	1.05

Tabla A. 7 Parámetros de Lennard-Jones.

➤ **Parámetros intramolecular para la molécula SB3-12.**

ENLACES			
Pares de enlaces		nm	KJ/mol*nm ²
S	C	0.177	284512
O	S	0.144	585760
N	C	0.1471	307105.6
H	C	0.109	284512
C	H	0.109	284512
C	C	0.1529	224262.4
C	N	0.1471	307105.6

Tabla A. 8 Parámetros para el potencial de enlace.

ANGULOS				
ai	aj	ak	c0	c1
Enlaces			$\Theta_0(\text{deg})$	KJ/mol rad ²
H-C-C			110.7	313.8
H-C-H			107.8	276.144
C-C-H			110.7	313.8
C-C-N			111.2	669.44
C-N-C			113	418.4
N-C-C			111.2	669.44
N-C-H			109.5	292.88
C-C-C			112.7	488.273
C-C-S			108.6	418.4
C-S-O			108.9	619.232
C-N-C			113	418.4
S-C-H			109.5	292.88
O-S-O			119	870.272
N-C-H			109.5	292.88
C-N-C			113	418.4

Tabla A. 9 Parámetros para el potencial de ángulo.

Dihedros propios (Ryckaert-Bellemans)									
Enlaces				KJ/mol					
ai,aj,ak,al				c0	c1	c2	c3	c4	c5
C	C	C	C	2.301	-1.464	0.837	-1.674	0	0
C	C	C	H	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
C	C	C	N	5.772	-2.671	0.958	-4.058	0	0
C	C	N	C	3.042	-1.351	0.519	-2.209	0	0
C	N	C	C	3.042	-1.351	0.519	-2.209	0	0
C	N	C	H	0.632	1.895	0	-2.527	0	0
H	C	C	C	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	H	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	N	0.803	2.41	0	-3.213	0	0
H	C	N	C	0.632	1.895	0	-2.527	0	0
N	C	C	C	5.772	-2.671	0.958	-4.058	0	0
N	C	C	H	0.803	2.41	0	-3.213	0	0
O	S	C	C	0	0	0	0	0	0
O	S	C	H	0.732	2.197	0	-2.929	0	0
S	C	C	C	2.784	0.278	0.828	-3.891	0	0
S	C	C	H	0.946	2.837	0	-3.782	0	0

Tabla A. 10 Parámetros para el potencial de torsión.

➤ **Parámetros intermoleculares para la molécula CAPB.**

nr	Molécula	Átomo	Carga (e)	Masa
1	CAPB	C00	-0.4455	12.011
2	CAPB	C01	-0.1794	12.011
3	CAPB	H02	0.2252	1.008
4	CAPB	H03	0.2252	1.008
5	CAPB	H04	0.0934	1.008
6	CAPB	H05	0.0934	1.008
7	CAPB	C06	-0.1741	12.011
8	CAPB	C07	-0.1835	12.011
9	CAPB	H08	0.0909	1.008
10	CAPB	H09	0.0909	1.008
11	CAPB	H0A	0.0921	1.008
12	CAPB	H0B	0.0921	1.008
13	CAPB	C0C	-0.18	12.011
14	CAPB	C0D	-0.1807	12.011
15	CAPB	H0E	0.0905	1.008
16	CAPB	H0F	0.0905	1.008
17	CAPB	H0G	0.0911	1.008
18	CAPB	H0H	0.0911	1.008
19	CAPB	C0I	-0.1798	12.011
20	CAPB	C0J	-0.1807	12.011
21	CAPB	H0K	0.0901	1.008
22	CAPB	H0M	0.0901	1.008
23	CAPB	H0N	0.0898	1.008
24	CAPB	H0O	0.0898	1.008
25	CAPB	C0P	-0.1816	12.011
26	CAPB	C0Q	-0.2383	12.011
27	CAPB	H0R	0.0883	1.008
28	CAPB	H0S	0.0883	1.008
29	CAPB	H0T	0.0831	1.008
30	CAPB	H0U	0.0831	1.008
31	CAPB	H0V	0.0831	1.008
32	CAPB	C0W	-0.2191	12.011
33	CAPB	C0X	0.6071	12.011
34	CAPB	H0Y	0.1344	1.008
35	CAPB	H0Z	0.1344	1.008
36	CAPB	O10	-0.461	15.999
37	CAPB	N11	-1.078	14.007
38	CAPB	C12	0.1412	12.011
39	CAPB	H13	0.5183	1.008
40	CAPB	H14	0.1264	1.008
41	CAPB	H15	0.1264	1.008
42	CAPB	C16	-0.243	12.011
43	CAPB	C17	-0.1466	12.011
44	CAPB	H18	0.112	1.008
45	CAPB	H19	0.112	1.008

46	CAPB	H1A	0.1427	1.008
47	CAPB	H1B	0.1427	1.008
48	CAPB	N1C	0.1356	14.007
49	CAPB	C1D	-0.2832	12.011
50	CAPB	H1E	0.1457	1.008
51	CAPB	H1F	0.1457	1.008
52	CAPB	C1G	0.4917	12.011
53	CAPB	O1H	-0.6328	15.999
54	CAPB	O1I	-0.6328	15.999
55	CAPB	C1J	-0.2279	12.011
56	CAPB	H1K	0.1514	1.008
57	CAPB	H1M	0.1514	1.008
58	CAPB	H1N	0.1514	1.008
59	CAPB	C1O	-0.2261	12.011
60	CAPB	H1P	0.1505	1.008
61	CAPB	H1Q	0.1505	1.008
62	CAPB	H1R	0.1505	1.008

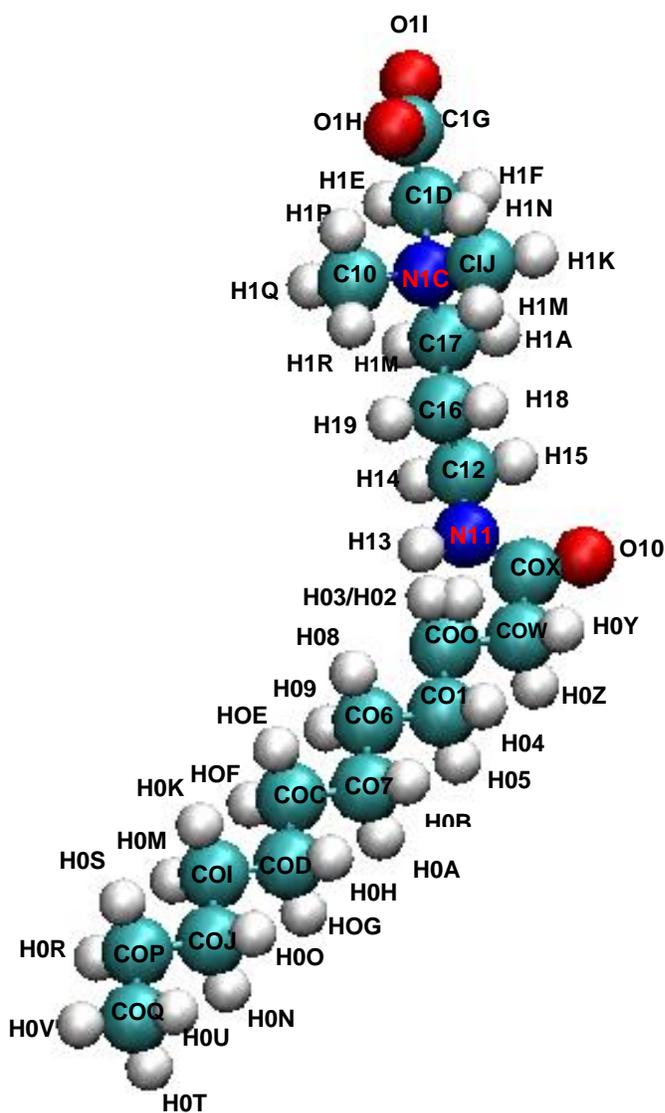


Tabla A. 11 Parámetros cargas electrostáticas.

➤ **Parámetros intramoleculares para la molécula CAPB.**

at.num	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)
C	0.35	0.28
H	0.25	0.13
H *	0.00	0.00
N	0.33	0.71
N	0.33	0.71
O	0.30	0.88
O	0.30	0.88
O	0.30	0.88

Tabla A. 12 Parámetros de Lennard-Jones.

ENLACES			
Pares de enlaces		nm	KJ/mol*nm ²
C	C	0.1529	224262.4
C	N	0.1449	282001.6
C	N *	0.1471	307105.6
C	C *	0.1522	265265.6
H	C	0.109	284512
H	N	0.101	363171.2
N	C *	0.1335	410032
N	C	0.1471	307105.6
O	C	0.1229	476976
O	C *	0.125	548940.8

Tabla A. 13 Parámetros para el potencial de enlace.

ANGULOS				
ai	aj	ak	c0	c1
O	C	O	126	669.44
O	C	N	122.9	669.44
N	C	H	109.5	292.88
N	C	C	109.7	669.44
N	C	C	111.2	669.44
H	C	C	110.7	313.8
H	C	H	107.8	276.144
H	C	C	109.5	292.88
H	C	N	109.5	292.88
C	C	H	110.7	313.8
C	C	C	112.7	488.273
C	C	C	111.1	527.184
C	C	O	120.4	669.44
C	C	N	116.6	585.76
C	N	C	121.9	418.4
C	N	H	119.8	292.88
C	C	N	111.2	669.44
C	N	C	113	418.4
C	C	O	117	585.76
C	C	H	109.5	292.88
C	N	H	118.4	317.984

Tabla A. 14 Parámetros para el potencial de ángulo.

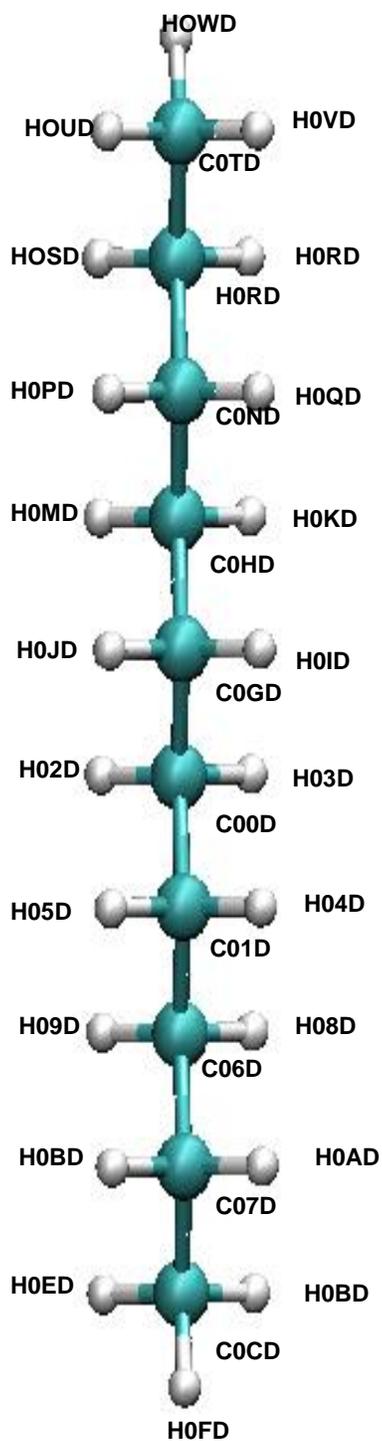
Dihedros impropios						
Enlaces				KJ/mol		
ai,aj,ak,al				c0	c1	c2
C	C	O	N	180	43.932	2
C	C	O	O	180	43.932	2

Tabla A. 15 Parámetros para el potencial de torsión.

Dihedros propios (Ryckaert-Bellemans)									
Enlaces				KJ/mol					
ai,aj,ak,al				c0	c1	c2	c3	c4	c5
C	C	C	C	-4.96	6.286	1.31	-2.636	0	0
C	C	C	H	-0.209	-0.628	0	0.837	0	0
C	C	N	C	3.042	-1.351	0.519	-2.209	0	0
C	C	C	C	2.301	-1.464	0.837	-1.674	0	0
C	C	C	H	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
C	C	C	N	-0.766	2.707	4.025	-5.966	0	0
C	C	N	C	1.933	0	-1.933	0	0	0
C	C	N	H	0	0	0	0	0	0
C	N	C	C	30.288	-4.812	-25.476	0	0	0
C	N	C	O	25.476	0	-25.476	0	0	0
C	N	C	C	3.042	-1.351	0.519	-2.209	0	0
C	N	C	H	0.632	1.895	0	-2.527	0	0
H	N	C	C	20.502	0	-20.502	0	0	0
H	N	C	O	20.502	0	-20.502	0	0	0
H	C	C	C	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	N	0.971	2.912	0	-3.883	0	0
H	C	N	C	0	0	0	0	0	0
H	C	N	H	0	0	0	0	0	0
H	C	N	C	0.632	1.895	0	-2.527	0	0
N	C	C	C	0.734	-9.985	-0.791	10.042	0	0
N	C	C	H	0	0	0	0	0	0
N	C	C	C	5.772	-2.671	0.958	-4.058	0	0
N	C	C	H	0.803	2.41	0	-3.213	0	0
O	C	C	C	0	0	0	0	0	0
O	C	C	H	0	0	0	0	0	0
O	C	C	N	0	0	0	0	0	0

Tabla A. 16 Parámetros para el potencial de torsión.

➤ **Parámetros intermoleculares para la molécula DECANO.**



nr	Molécula	Átomo	Carga (e)	Masa
1	DEC	C00D	-0.4494	12.011
2	DEC	C01D	-0.1668	12.011
3	DEC	H02D	0.2307	1.008
4	DEC	H03D	0.2307	1.008
5	DEC	H04D	0.0823	1.008
6	DEC	H05D	0.0823	1.008
7	DEC	C06D	-0.1736	12.011
8	DEC	C07D	-0.1839	12.011
9	DEC	H08D	0.0897	1.008
10	DEC	H09D	0.0897	1.008
11	DEC	H0AD	0.0868	1.008
12	DEC	H0BD	0.0868	1.008
13	DEC	C0CD	-0.2378	12.011
14	DEC	H0DD	0.0819	1.008
15	DEC	H0ED	0.0819	1.008
16	DEC	H0FD	0.0819	1.008
17	DEC	C0GD	-0.1781	12.011
18	DEC	C0HD	-0.1775	12.011
19	DEC	H0ID	0.0807	1.008
20	DEC	H0JD	0.0807	1.008
21	DEC	H0KD	0.0907	1.008
22	DEC	H0MD	0.0907	1.008
23	DEC	C0ND	-0.1823	12.011
24	DEC	C0OD	-0.1811	12.011
25	DEC	H0PD	0.089	1.008
26	DEC	H0QD	0.089	1.008
27	DEC	H0RD	0.0882	1.008
28	DEC	H0SD	0.0882	1.008
29	DEC	C0TD	-0.2383	12.011
30	DEC	H0UD	0.0824	1.008
31	DEC	H0VD	0.0824	1.008
32	DEC	H0WD	0.0821	1.008

Tabla A. 17 Parámetros cargas electrostáticas.

at.num	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)
C	0.35	0.28
H	0.25	0.13

Tabla A. 18 Parámetros de Lennard-Jones.

➤ **Parámetros intramoleculares para la molécula del DECANO.**

ANGULOS				
ai	aj	ak	c0	c1
Enlaces			$\theta_0(\text{deg})$	KJ/mol rad ²
C	C	H	110.7	313.8
C	C	C	112.7	488.273
H	C	C	110.7	313.8
H	C	H	107.8	276.144

Tabla A. 19 Parámetros para el potencial de ángulo.

Dihedros propios (Ryckaert-Bellemans)									
Enlaces				KJ/mol					
ai,aj,ak,al				c0	c1	c2	c3	c4	c5
C	C	C	C	2.301	-1.464	0.837	-1.674	0	0
C	C	C	H	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	C	0.628	1.883	0	-2.51	0	0
H	C	C	H	0.628	1.883	0	-2.51	0	0

Tabla A. 20 Parámetros para el potencial de torsión.

ENLACES			
Pares de enlace		nm	KJ/mol*nm ²
C	C	0.1529	224262.4
H	C	0.109	284512

Tabla A. 21 Parámetros para el potencial de enlace.

➤ **Parámetros para la molécula de agua.**

Átomos			
nr	residue	atom	charge
1	SOL	OW	-0.8476
2	SOL	HW	0.4238
3	SOL	HW	0.4238

Tabla A. 22 Parámetros cargas electrostáticas.

Nombre	at.num	Masa	σ (nm)	ϵ (KJ/mol)
OW	8	15.9994	0.32	0.65
HW	1	1.008	0.00	0.00

Tabla A. 23 Parámetros de Lennard-Jones.