

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA Centro Universitario de los Valles Coordinación del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas

Ameca, Jalisco a 14 de agosto del 2023

Junta Académica del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas

Presente:

En mi carácter de director del trabajo recepcional titulado: *Dispersión de nanotubos de carbono por medio de tensoactivos con simulación molecular* que presenta el Mtro. José Abundio Daniel Alva Tamayo, con código 304231678, expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en **Nanociencias**.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

A t e n t a m e n t e: "Piensa y Trabaja"

"2023, Año del fomento a la formación integral con una Red de centros y Sistemas Multitemáticos"

Dr. Iván Guillén Escamilla Profesor Investigador Titular A Director de tesis.



Carretera Guadalajara-Ameca Km.45.5, C.P. 46600. Apartado Postal. N° 200 Ameca, Jalisco, México. Tels. 01 [375] 75 80 500/148 Ext. 47255 www.cuvalles.udg.mx



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA Centro Universitario de los Valles COORDINACIÓN DEL DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CUV/DCFM/327/2023

Mtro. Abraham Vega Tapia. **Coordinador Control Escolar CUVALLES** Presente

At'n Raúl Antonio Verdín Arreola Jefe de Unidad de Atención y Egreso

Por este medio se hace de su conocimiento que el trabajo de tesis titulado "Dispersión de nanotubos de carbono por medio de tensoactivos con simulación molecular". presentado por el alumno Mtro. José Abundio Daniel Alva Tamayo con código 304231678, para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias SI CUMPLE con los requerimientos establecidos en el Reglamento General de Posgrado, para su presentación del examen de grado, según consta en el acta DCFM/010/2023 de sesión de la Junta Académica, celebrada el 02 de octubre de 2023.

Por tal motivo, le informamos que el examen de grado se efectuará el día viernes 27 de octubre de 2023 a las 12:00 hrs en la Sala de Posgrados del edificio CRECE del Centro Universitario de los Valles. Al respecto le solicitamos atentamente la elaboración del acta correspondiente. Asimismo, le comunico sobre la designación del jurado de examen de grado.

Dra. María Alejandra Carreón Álvarez (Presidente)

Dr. Juan Carlos Mixteco Sánchez (Secretario)

Dr. Iván Guillén Escamilla (Director) (Vocal)

Dr. José Guillermo Méndez Bermúdez (Vocal)

Dr. Julio César Armas Pérez (Vocal)

Le agradezco su atención y me pongo a sus órdenes para cualquier información adicional.

Atentamente: "Piensa y Trabaja"

"2023. Año del fomento a la formación integral con una Red de Centros y Sistemas Multitemáticos""

Ameca, Jalisco a 5 de octubre de 2023





UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA C. UNIVERSITARIO

Dr. Marciano Sanchez Tizapa

DE LOS VALLES Ciencias Físico Matemáticas

SITARIO

11 FS

OS

DE

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA Coordinador del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticaión de Doctorado C. UNIVERSITARIO DE LOS VALLES Coordinación de Pesgrado

Vo.Bo, Dra. Suhey Avala Ramírez Coordinadora de Posgrado.

> CORDINACIÓN DE CONTROL ESCOLAR Carretera Guadalajara-Ameca Km.45.5, C.P. 46600. Apartado Postal. Nº 200 Ameca, Jalisco, México. Tels. 01 [375] 75 80 500/148 Ext. 47255 www.cuvalles.udg.mx



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA Centro Universitario de los Valles

COORDINACIÓN DEL DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CUV/ DCFM/282/2023 ASUNTO: Carta de revisión anti-plagio de trabajos recepcionales

H. Miembros de la Junta Académica del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas Presente

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que el trabajo recepcional titulado **Dispersión de nanotubos de carbono por medio de tensoactivos con simulación molecular**, realizado por el **Mtro. José Abundio Daniel Alva Tamayo** con código **304231678** del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Matemáticas, fue revisado de manera previa a su presentación y defensa ante el jurado correspondiente, a través de la herramienta anti-plagio denominada Turnitin.

Con base en la revisión realizada por el director del trabajo recepcional y el análisis del reporte de las similitudes encontradas por dicho software, no se identificaron elementos originales contenidos en alguna obra de terceros que se hagan pasar como propios por el autor del trabajo recepcional ¹.

Por ello, se considera que el trabajo recepcional presentado es resultado del esfuerzo individual de su autor y que este empleó las normas y protocolos de citación pertinentes en su desarrollo, por lo cual, se presume que no infringe derechos intelectuales de terceros.

Sin otro particular por el momento, me despido con un cordial saludo.

Atentamente: "Piensa y Trabaja"

"2023, Año del fomento a la formación integral con una Red de Centro y Sistemas

Multitemáticos" Ameca, Jalisco a 17 de agosto de 2023

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA C. UNIVERSITARIO DE LOS VALLES Coordinación de Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas

Dr. Marciano Sanchez Tizapa en Ciencia Coordinador del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas

Carretera Guadalajara-Ameca Km.45.5, C.P. 46600. Apartado Postal. N° 200 Ameca, Jalisco, México. Tels. 01 [375] 75 80 500/148 Ext. 47255 www.cuvalles.udg.mx

¹ Isi bien el plagio como vulneración a los derechos intelectuales no se encuentra previsto en la legislación penal o en materia de propiedad intelectual, para efectos de su comprensión se recurre a la opinión doctrinista argentina Delia Lipszyc, quién señala se refiere al plagio como "el apoderamiento ideal de todos o de algunos elementos originales contenidos en la obra de otro autor presentándolo como propios". (Ref. Lipszyc Delia, cit. pos. Timal López Sandra y Sánchez Espinoza, Francisco. El plagio en el contexto del derecho de autor. Revista "Tla-melaua" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (online), 2017, vol. 11, n 42, pp 48-66. Disponible en <u>http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci abstract&pid=51820-6916201700020048&lng=es&nrm=iso</u>

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE TENSOACTIVOS CON SIMULACIÓN MOLECULAR

Tesis que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanocicencia

PRESENTA: JOSÉ ABUNDIO DANIEL ALVA TAMAYO

Director: Dr. Iván Guillén Escamilla Co-Director: Dr. José Guillermo Méndez Bermúdez

Ameca, Jalisco. Agosto de 2023

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca recibida para realizar mis estudios de doctorado (No. De CVU 863264).

A la Universidad de Guadalajara y al posgrado de Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencia del Centro Universitario de los Valles.

Mis directores de tesis, Dr. Iván Guillen Escamilla y Dr. José Guillermo Méndez Bermúdez por su dedicación en la dirección de esta tesis, sus consejos, sus conocimientos compartidos a lo largo de mi investigación, por su continuo acompañamiento, su experiencia y por todo lo que he aprendido de ellos.

Mis tutores de seguimiento, Dra. María Alejandra Carreón Álvarez y Dr. Juan Carlos Mixteco Sánchez, por su consejo y revisión continua de esta investigación.

A mi esposa Laura y mi hijo Nico, por estar siempre conmigo y su gran entrega en todo momento hacia mi.

A mi familia, por siempre creer en mi.

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2 OBJETIVOS Objetivos Generales Objetivos Específicos	 4 4 4
1.3 HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO 2. CAMPO DE FUERZA	6
2.1 MODELOS MOLECULARES	9
2.2 CAMPO DE FUERZA CHARMM	11
CAPÍTULO 3. TENSOACTIVOS Y PROPIEDADES OBJETIVO	14
3.1 TIPOS DE TENSOACTIVOS 3.1.1 Tensoactivos Aniónicos 3.1.2 Tensoactivos Catiónicos 3.1.3 Tensoactivos Anfóteros 3.1.4 Tensoactivos No Iónicos	 14 15 15 16 17
3.2 PROPIEDADES OBJETIVO 3.2.1 Radio De Giro Y Radio De La Micela 3.2.2 Tensión Superficial 3.2.3 Solubilidad	 17 18 19 20
CAPÍTULO 4. SODIO DODECIL SULFATO (SDS)	22
4.1 CONSTRUCCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y MICELA	22
4.2 INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR DE SDS	25
4.3 SOLUBILIDAD DE SDS	25
	26
4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS 4.4.1 Tensión Superficial del SDS 4.4.2 Radio de la micela de SDS 4.4.4 Solubilidad del SDS.	27 27 28
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32 37
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32 37 37
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32 37 37 39
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32 37 37 39 39
 4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS	27 27 28 32 37 37 39 39 40 41 42

CAPÍTULO 6. BETAÍNA SB3-12	52
6.1 CONSTRUCCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y SISTEMAS DE SB3-12	52
6.2 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SB3-12 6.2.1Tensión superficial 6.2.2 Radio de la micela 6.2.3 Solubilidad del SB3-12	54 54 55 56
6.3 REPARAMETRIZACIÓN DEL SB3-12	59
CAPÍTULO 7. DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE TENSOACTIVOS	64
7.1 DETALLES COMPUTACIONALES Y CAMPO DE FUERZA	66
7.2 DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE MEZCLAS DE TENSOACTIVOS	69
7.3 POTENCIAL DE FUERZA MEDIA 7.3.1 Umbrella Sampling	74 76
7.4 POTENCIAL DE FUERZA MEDIA ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO	77
CONCLUSIONES	84
ANEXOS	86
ANEXO 1: PROPIEDADES EXPERIMENTALES DE LAS MOLÉCULAS a) SDS b) SDBS c) SB3-12 d) H ₂ 0	86 86 87 87
 ANEXO 2: PROCEDIMIENTO PARA CONSTRUIR Y EQUILIBRAR LOS DIFERENTES SISTEMAS CON TENSOACTIVOS SDS, SDBS Y SB3-12 a) Procedimiento para construir y equilibrar la micela de tensoactivo b) Procedimiento para construir y equilibrar la interfase líquido vapor de los tensoactivos. c) Procedimiento para construir y equilibrar los sistemas para solubilidad de los tensoactivos. 	88 88 .89 90
ANEXO 3: DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE MEZCLAS DE TENSOACTIVO.	91
ANEXO 4: POTENCIAL DE FUERZA MEDIA PARA MEZCLAS DE TENSOACTIVO	96
BIBLIOGRAFIA	97

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental causada por la emisión de gases de efecto invernadero es un problema mundial en el que los expertos recomiendan tomar medidas eficientes lo más pronto posible [1]. Por lo tanto, se debe pensar en alternativas novedosas y eficientes para combatir la contaminación ambiental. La adsorción de contaminantes es una de las grandes propuestas del siglo actual y entre ellas se encuentra la adsorción de contaminantes en nanotubos de carbono.

Existe una gran importancia en el estudio de los nanotubos de carbono, ya que estos han tenido un gran crecimiento que ha atraído la atención de científicos de diferentes campos de investigación. En base a su nanoestructura unidimensional, los nanotubos de carbono exhiben propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas, así como una alta estabilidad química. Además, debido a sus características los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés – carbon nanotubes) pueden ser usados en un amplio rango de aplicaciones, por ejemplo, en adsorción de contaminantes, pero también en biomédica, nanocompuestos, electrónica, óptica, sensores, biológicas y médicas [2,3].

Sin embargo, al hablar de un proceso de adsorción, automáticamente se piensa en el área superficial que tiene el material para poder realizar dicho proceso. Es por eso que una manera en la que se busca mejorar la adsorción de contaminantes en los CNT es mejorar los procesos de dispersión.

La dispersión de los CNT se ha estudiado de manera experimental y se propone que el uso de moléculas anfifílicas, es decir, moléculas con una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica que corresponde a la cadena de carbonos de la molécula, también conocidos como tensoactivos o surfactantes; son una opción para dispersar los CNT, debido a que la superficie de los nanotubos se repele por el agua y así tienen afinidad con la parte hidrofóbica de los surfactantes, de esta manera la



cadena de carbonos de los tensoactivos permanece en el agua e impide la aglomeración de los nanotubos [3].

Se han utilizado diversos tensoactivos para dispersar los nanotubos de carbono en un medio acuoso y entre los mejores se encuentran el dodecilsulfato sódico (SDS) y el dodecilbencensulfonato sódico (SDBS) [4]. Por otro lado, Danov *et al.* [5] han encontrado experimentalmente que al agregar pequeñas cantidades de betaína (cocoamidopropyl betaine) al SDS se potenciaba el efecto del surfactante, es decir, cuando midieron la tensión superficial de una mezcla de SDS/betaína observaron que esta se comporta de una forma tal que a una concentración particular de SDS/betaína de 0.85:0.15, la tensión superficial tiene un valor mínimo, lo que produce efectos en algunos procesos. Además, se ha podido observar desorción de contaminantes (decano) en superficies sólidas (grafeno) a una concentración 80:20 de AOS/betaína en donde se produce la mayor desorción del contaminante con simulación molecular (SM) [6].

La SM ha contribuido a mejorar la comprensión del comportamiento del proceso de adsorción de los CNT y la viabilidad de utilizar estos materiales en las tecnologías de captura de CO₂. También proporcionan una comprensión de la estructura y el comportamiento molecular de los sistemas de agua y nanotubos de carbono, lo que hace vitalmente importante a estos estudios de simulación ya que los mecanismos moleculares son particularmente difíciles de determinar experimentalmente [2,4,7].

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Conociendo los problemas de los contaminantes en la atmósfera [1], sus consecuencias y los trabajos realizados con respecto al tema; se propone realizar un estudio de simulación molecular usando el software GROMACS [8] para verificar y potenciar la dispersión de los CNT y aumentar su área superficial, favoreciendo

así la búsqueda de una solución inmediata para el arresto y almacenamiento de contaminantes.

De la investigación experimental se ha encontrado que los surfactantes se usan o utilizan como agente dispersor para frustrar la aglomeración de CNT y para mejorar su dispersión en solución acuosa (véase figura 1) [9]. Pero a pesar de que se han probado bastantes tensoactivos comunes y se ha encontrado una metodología efectiva de dispersión, aún se sigue buscando un tensoactivo novedoso con un rendimiento mejorado para tener una mayor optimización de la metodología de dispersión [3,4].



Figura 1: Dispersión de CNT por medio de tensoactivos. Tomada de "Shangchao Lin et al. (2010) [9]".

Existen algunas propiedades para determinar la eficacia de los surfactantes para dispersar CNT, estas son: distancia entre nanotubos y el potencial de fuerza media (PMF por sus siglas en inglés – potential of mean force), el cual indica energéticamente la estabilidad de los nanotubos de carbono, es decir, se propone una mezcla de tensoactivos y se deja interactuar con los nanotubos, después de un tiempo los nanotubos se dispersan, se mide su distancia y el potencial de fuerza media, esto indicaría si la configuración es estable [4]. De esta manera se tendría una propuesta de surfactantes que mejorarían el proceso de dispersión y un aumento en el área superficial que podría favorecer a la adsorción en la superficie del nanotubo de carbono.

A partir de los resultados reportados en la literatura se llega a la conclusión de que los modelos utilizados en la actualidad para representar las interacciones moleculares tanto para surfactantes como el SDS, SDBS y SB3-12 necesitan ser mejorados debido a que no representan las propiedades más representativas de los tensoactivos, los cuales son solubilidad (S_B), tensión superficial (γ) y radio de la micela.

1.2 OBJETIVOS

Objetivos Generales

- Mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en un medio acuoso usando tensoactivos.
- 2. Usar el PMF para obtener un perfil de energía libre que describa la fuerza promedio entre los nanotubos de carbono.

Objetivos Específicos

 Mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en un medio acuoso usando tensoactivos.

La dispersión de nanotubos se realiza por medio de surfactantes, tanto el SDS y el SDBS son de los que más se utilizan para esta tarea. Lo que se plantea es realizar mezcla de surfactantes para potencializar el efecto dispersivo, es decir SDS/betaína y SDBS/betaína a diferentes concentraciones, esto dará una idea de cuál es la concentración ideal para la óptima dispersión, con el detalle que esto ofrece los siguientes objetivos:

- a) Mejorar los campos de fuerza de surfactantes conocidos como el SDS, SDBS, Betaína.
- b) Estudiar el modelo de agua TIP3P [10]. Este modelo de agua en principio es más difusivo, muy valioso para sistemas biológicos.

- c) Aplicar estos surfactantes para la dispersión de CNT y encontrar la concentración óptima de la mezcla de surfactantes al medir la distancia entre los nanotubos.
- 2. Usar el PMF para obtener un perfil de energía libre que describa la fuerza promedio entre los CNT.

Para realizar este segundo objetivo se requiere mejorar los campos de fuerza de los compuestos constituyentes para que los resultados sean confiables, en este caso se tienen los CNT, tensoactivos como agentes dispersivos y el agua. La concentración óptima para mejorar la dispersión ya se tendría y la dispersión sería medida como la distancia entre los centros de masa de los CNT con respecto al tiempo de simulación.

- a) Con las concentraciones de surfactantes medir el PMF y ver la relación de esta energía con la distancia de dispersión de los nanotubos de carbono.
- b) Determinar, a partir del PMF, a qué concentración de tensoactivos se tiene mayor estabilidad.

1.3 HIPÓTESIS

El proceso de dispersión de los nanotubos de carbono se mejorará con una mezcla de tensoactivos, en donde se comprobarán los resultados por medio del cálculo de la distancia entre CNT y el PMF, y observar la relación que tiene la distancia y esta energía.

CAPÍTULO 2. CAMPO DE FUERZA

La simulación molecular es una herramienta que tiene como objetivo el estudio de sistemas de muchas moléculas a nivel atómico y su relación con las propiedades que pueden ser medibles experimentalmente [7]. De hoy en día es considerada como una tercera metodología, siendo las otras, la experimentación y la formulación de modelos teóricos. Además de darle un sentido físico a la teoría, generar algunos resultados cercanos a los datos experimentales y ser utilizada para probar la calidad de la teoría que se construye, la simulación molecular también predice resultados experimentales, tal es el caso de Pérez de la Luz *et al.* (2015) en el que realizan SM para estudiar una mezcla de formamida y 2-hexanona y predicen una separación de fase líquido/líquido que concuerda con los datos experimentales (véase figura 2) [11]. De esta manera se puede reducir la cantidad de recursos que se necesitan para la experimentación y el tratamiento de desechos.



Figura 2: Experimentación y simulación molecular de una mezcla de formamida y 2-hexanona. Imagen tomada de "Pérez de la Luz et al. (2015) [11]".

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica particular de la SM que permite calcular las propiedades de transporte y equilibrio de sistemas de muchas partículas, se utiliza para permitir que los átomos y/o moléculas interactúen entre sí siguiendo las leyes de la Mecánica Clásica y más en particular, las ecuaciones de Newton.

Para realizar un experimento de laboratorio, se comienza preparando una muestra del material que se desea estudiar para después someterlo a condiciones

ambientales, conectarlo a algún instrumento de medición y determinar alguna propiedad de interés durante cierto intervalo de tiempo después de que se alcance un equilibrio. En una simulación molecular se sigue un enfoque algo parecido, también se prepara una muestra de un sistema que consta de *N* partículas que se mueven por medio de las ecuaciones de Newton hasta que la energía total y la presión del sistema no cambien con el tiempo, esto nos indica que "el sistema está equilibrado". Después del equilibrio, se realizan las mediciones necesarias [12].

Por lo tanto, en una simulación de dinámica molecular es necesario la integración de las ecuaciones de Newton (que equivale a mover las moléculas), las cuales son ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden (véase ecuación 1) que se resuelven numéricamente.

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$$

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}, \qquad \text{donde } i = 1, \dots, N.$$
(1)

Solo se tienen que resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales para los *N* átomos, pero como no tiene solución algebraica, por el tipo de sistema que se está planteando, entonces se tienen que aplicar métodos numéricos. Como los potenciales de interacción moleculares que se utilizan son conservativos, entonces la expresión de la fuerza en la ecuación de Newton (ecuación 1) se puede expresar como la derivada negativa de una función potencial (ecuación 2), donde el conjunto de ecuaciones y parámetros que forman el potencial se llama campo de fuerza.

$$\vec{F}_i = -\nabla U_i. \tag{2}$$

El campo de fuerza es una serie de parámetros y ecuaciones que describen el conjunto de fuerzas de interacción presentes dentro de una molécula, conocido como potencial intramolecular; y aquellas fuerzas de interacciones entre moléculas,

conocido como potencial intermolecular; el potencial intramolecular está conformado por el potencial de enlace, potencial angular, potencial de torsión (estos potenciales son los que mantienen unida la molécula y principalmente son representados por modelos armónicos), y el potencial intermolecular está conformado por el potencial de Coulomb y potencial de Lennard-Jones (véase la figura 3) [13].

$$U_{i} = U_{INTRA} + U_{INTER}$$

$$U_{INTER} = U_{CORTO \ ALCANCE} + U_{LARGO \ ALCANCE}$$

$$U_{INTRA} = U_{ENLACE} + U_{ANGULAR} + U_{TORSIÓN}$$
(3)



Figura 3: Interacciones intermoleculares e intramoleculares en dos moléculas de dodecanol.

El potencial intermolecular (figura 4) está conformado por las fuerzas de interacción de corto y largo alcance. El potencial de largo alcance es el potencial de Lennard-Jones (LJ),

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \tag{4}$$

donde r_{ij} describe la distancia entre los sitios o partículas que interactúan, ε_{ij} describe la profundidad del pozo del potencial de Lennard-Jones y σ_{ij} es la distancia a la cual $U(r_{ij}) = 0$, para los pares de átomos *i* y *j*. El potencial tiene una parte

atractiva de largo alcance de la forma $-(\sigma/r)^6$ y una pared repulsiva que se eleva abruptamente a una distancia menor que $r \sim \sigma$. El potencial de largo alcance es el potencial de Coulomb

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},\tag{5}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del medio en el vacío, q_i y q_j son las cargas de los átomos respectivamente.



Figura 4: Representación gráfica del potencial de Lennard Jones (izquierda) y Coulomb (derecha).

Los parámetros σ y ε de la ecuación 4 se obtienen de simulación molecular, dinámica molecular y/o Monte Carlo (MC), mientras que las cargas de la ecuación 5 se obtienen de la química cuántica. Pero en ocasiones es necesario reajustar estos parámetros para lograr que un sistema de muchas moléculas o especies se ajusten a valores experimentales. A este procedimiento se le conoce como reparametrización de un campo de fuerza [14-18].

2.1 MODELOS MOLECULARES

Existen tres distintos modelos para representar una molécula en dinámica molecular: El modelo de "átomo explícito" (EA - por sus siglas en inglés, explicit atom) o también conocido como modelo de "todos los átomos" (AA - por sus siglas en inglés, all atom), el modelo de "átomo unido" (UA - por sus siglas en inglés, united atom) y el modelo de "grano grueso" o "coarse-grained" (CG).



Figura 5: molécula de dodecanol en los tres diferentes modelos moleculares, AA, UA y CG respectivamente.

El modelo AA trata con todos los átomos incluyendo los hidrógenos y las interacciones entre estos sitios (figura 5a). El modelo UA reduce el tiempo computacional porque agrupa en cada átomo de carbono los hidrógenos que tiene enlazados formando así un átomo unido (figura 5b). El modelo CG reduce aún más el tiempo de cálculo debido a que este modelo agrupa algunos átomos unidos, monómeros, o incluso una cadena completa como un solo sitio de CG (figura 5c). En promedio, cuatro átomos pesados y los hidrógenos asociados están representados por un solo centro de interacción. Este último modelo es importante para estudiar sistemas compuestos de moléculas grandes (ADN, polímeros, etc.) [19].

Campos de fuerza para los modelos AA y UA han sido desarrollados para muchos materiales. Por lo general, se obtienen a partir de cálculos ab initio o ajustando los parámetros a datos experimentales y se ha demostrado que ambos modelos reproducen cuantitativamente los datos estructurales y dinámicos [20,21]. Específicamente, la representación UA es ampliamente usada debido a su eficiencia computacional a la vez que proporciona resultados congruentes con los datos experimentales disponibles. En la literatura no se encuentra evidencia clara de cuál modelo es mejor, por lo tanto, la elección del modelo a elegir es una nueva tarea que depende enormemente del tiempo que se desea invertir y la precisión que se desea alcanzar. Es por eso que existen diferentes campos de fuerza, los cuales están definidos por la representación molecular que utilizan, las propiedades



objetivo, las reglas de combinación e incluso las funciones que utilizan para calcular los ángulos de torsión.

En este trabajo se usa el campo de fuerza del modelo de CHARMM36 [22-25] para representar las moléculas de los tensoactivos a trabajar y para el modelo de agua TIP3P.

2.2 CAMPO DE FUERZA CHARMM

CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) es un programa de simulación molecular con varios campos de fuerza propios y una amplia aplicación para sistemas de muchas partículas con un extenso conjunto de funciones de energía y una variedad de métodos de muestreo mejorados. Se dirige principalmente a sistemas biológicos tales como péptidos, proteínas, ligandos de moléculas pequeñas, ácidos nucleicos, lípidos y carbohidratos, pero también encuentra amplias aplicaciones para materiales inorgánicos con aplicaciones en diseño de materiales [22].

La forma general de la función de la energía potencial para el modelo CHARMM, comúnmente conocida como campo de fuerza, es usada para calcular la energia potencial del sistema y sus derivadas a partir de las coordenadas correspondientes a la estructura o conformación. Tiene dos aspectos: la forma matemática mostrada en la ecuación 6 y los parámetros empíricos. Las primeras derivadas de la energía potencial se utilizan para determinar las fuerzas atómicas, que se requieren para la simulación de dinámica molecular y la minimización de energía. También están disponibles las segundas derivadas de la energía potencial, que son necesarias para el cálculo de espectros vibracionales y para algunos algoritmos de minimización de energía [24].

$$U(\vec{r}) = \sum_{enlace} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angular} \left(\frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} k_{UB} (r - r_0)^2 \right) + \sum_{torsión} k_\varphi (1 + \cos(n\varphi - \delta)) + \sum_{impropios} k_\omega (\omega - \omega_0)^2 + \sum_{pares} \left\{ \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_{ij}} \right\}.$$
(6)

La energía potencial $U(\vec{r})$ descrita en la ecuación 6, es una suma de términos individuales que representan las contribuciones internas y no ligadas en función de las coordenadas atómicas, las cuales son las contribuciones de enlace (*b*), ángulo de valencia (θ) con sus respectivas correciones k_{UB} y *r*, ángulo diedro (φ) y ángulo impropio (ω). Los parámetros $k_b, k_{\theta}, k_{UB}, k_{\varphi}$ y k_{ω} son las constantes de fuerza respectivas y las variables con el subíndice "0" son los valores de equilibrio respectivos. Todos los términos internos se toman como armónicos, excepto el término del ángulo diedro, que es una expresión sinusoidal en donde *n* es la multiplicidad o periodicidad del ángulo diedro y δ es el desplazamiento de fase. Las implementaciones de todos los átomos del campo de fuerza CHARMM incluyen todos los ángulos de valencia y diedros posibles para los átomos enlazados, y el término del ángulo diedro alrededor de un enlace dado puede expandirse en una serie de Fourier de hasta seis términos.

Los términos intermoleculares en la ecuación 6 incluyen interacciones de Coulomb entre las cargas puntuales q_i y q_j y el término de LJ 6-12, el cual, como se vio anteriormente, se utiliza para el tratamiento de la repulsión núcleo-núcleo y la interacción de atracción de van der Waals. Las interacciones no enlazadas se calculan entre todos los pares de átomos dentro de una distancia conocida como radio de corte, excepto para los pares de átomos enlazados covalentemente (interacciones 1,2) y los pares de átomos separados por dos enlaces covalentes (interacciones 1,3). Normalmente, ε y σ son obtenidos para tipos de átomos individuales y luego se combinan para producir ε_{ij} y σ_{ij} para los átomos que interactúan mediante una regla de combinación estándar. En los campos de fuerza actuales de CHARMM, los valores de ε_{ij} se obtienen mediante una media geométrica y σ_{ij} mediante una media aritmética, a esta regla de combinación, mostrada en la ecuación 7, es conocida como regla de combinación de Lorentz-Berthelot.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}},$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$
(7)

Todos los parámetros intramoleculares de la ecuación 6 y la distribución de cargas parciales de cada átomo de las moléculas son obtenidos por medio de métodos de la química cuántica.

CHARMM utiliza las mismas formas funcionales que el modelo AMBER y tiene diferentes campos de fuerza, por ejemplo, el campo de fuerza CHARMM additive, campo de fuerza CHARMM drude, además de tener campos de fuerza compatibles con diferentes plataformas como NAMD, el CHARMM36 para Anton y el CHARMM36 para GROMACS [23], que es el que se emplea en este trabajo.

CAPÍTULO 3. TENSOACTIVOS Y PROPIEDADES OBJETIVO

Los tensoactivos son sustancias que presentan una estructura molecular anfifílica, es decir, consta de dos partes: una parte hidrofóbica que corresponde a una cadena de carbonos (lineal o ramificada) y una parte hidrofílica formada por grupos iónicos o fuertemente polares (véase figura 6). A menudo es usado el término surfactante, el cual proviene de las palabras en inglés "surface active agent", como sinónimo de tensoactivo, para denotar aquella sustancia que tiende a concentrarse en la superficie e interfase de una solución acuosa modificando las propiedades de la superficie, particularmente, disminuyendo la tensión superficial e interfacial. Cuando el tensoactivo se encuentra en exceso de una determinada concentración y dentro de una disolución, se le llama concentración micelar crítica (CMC), formándose agregados del mismo, conocidas como micelas, las cuales atrapan o adsorben algún soluto de interés [26].



Figura 6: a) Molécula de tensoactivo, b) Interfase líquido-vapor de una solución acuosa con tensoactivos en su superficie, c) Micela de tensoactivos atrapando una partícula de grasa.

3.1 TIPOS DE TENSOACTIVOS

Los tensoactivos pueden clasificarse en cuatro diferentes categorías, dependiendo de la naturaleza de la parte hidrofílica, estos pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos, además, de acuerdo a su característica particular de disminuir la tensión superficial e interfacial, presentan las siguientes propiedades:



- Actúan como dispersantes
- Actúan como detergentes
- Tienen propiedades humectantes
- Son espumantes y emulsionantes.

3.1.1 Tensoactivos Aniónicos

Cuando la parte hidrofílica de un surfactante tiene una carga eléctrica negativa y en una solución acuosa se disocia un catión, el cual es generalmente un metal alcalino, entonces se trata de un surfactante de tipo aniónico. Los surfactantes de este tipo son los de mayor producción, por ejemplo: jabones, sales de ácidos carboxílicos grasos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido sulfónico, etc.; de los cuales su estructura general se presenta en la figura 7.



Figura 7: Estructura molecular de los tensoactivos aniónicos.

Los surfactantes SDS y SDBS, se encuentran dentro de esta clasificación [27].

3.1.2 Tensoactivos Catiónicos

Contrario a los surfactantes aniónicos, estos poseen una carga eléctrica neta positiva en la parte hidrófila de la molécula y en una solución acuosa se disocia un

anión generalmente de tipo halogenado. La estructura general de estos surfactantes se presenta en la figura 8.



Figura 8: Estructura molecular de los tensoactivos catiónicos

Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues, cosméticas o emulsiones asfálticas [27].

3.1.3 Tensoactivos Anfóteros

Este tipo de tensoactivo también es llamado surfactante zwitteriónico, y es aquel en el que la carga neta del grupo hidrófilo depende del nivel de pH del medio. Este tipo de moléculas tienen un grupo funcional cargado positivamente y otro cargado negativamente. La estructura molecular se presenta en la figura 9.





Las betaínas son comúnmente clasificadas como tensoactivos anfóteros [27].

3.1.4 Tensoactivos No Iónicos

Los surfactantes no iónicos se caracterizan por no formar iones, es decir, su parte hidrófila no posee carga neta. Estos tensoactivos podrían ser clasificados como: alcohol, éter o éster. Su estructura molecular se puede observar en la figura 10.



Figura 10: Estructura molecular de los tensoactivos no iónicos.

En la mayoría de los casos, estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, champús, etc.) [27].

3.2 PROPIEDADES OBJETIVO

Existen propiedades objetivo que se contemplan al momento de realizar una reparametrización y éstas dependen fuertemente de los parámetros presentes en el campo de fuerza y tipo de sistema que se está trabajando. Si bien, es importante mencionar que al momento de realizar un ajuste en alguno de los parámetros varias propiedades pueden verse afectadas, pero en la literatura se ha reportado que existe una dependencia entre algún parámetro y alguna de las propiedades objetivo.

Las propiedades que se están usando como objetivo para la reparametrización de los tensoactivos son:

- Solubilidad. Esta propiedad se encuentra ligada a la distribución de carga de la molécula [14,28].
- 2) Tensión Superficial. Se sabe que depende fuertemente del parámetro épsilon de Lennard-Jones (ε_{LI}) [15,16].
- 3) Radio de la micela. El parámetro del campo de fuerza que modifica a esta propiedad es el valor sigma de Lennard-Jones (σ_{LI}) [15].

El ajuste que se le aplica a cada uno de los parámetros se realiza de manera escalonada y de forma porcentual en todos los diferentes sistemas construidos, para verificar, después de cada modificación en el campo de fuerza, como son afectados los valores de las diferentes propiedades.

3.2.1 Radio De Giro Y Radio De La Micela

Los movimientos de cualquier sistema se pueden representar en traslacional y rotacional o combinación de ambos, se dice que cuando se estudia el movimiento de un sistema se puede separar en movimiento rotacional y traslacional. Esto lleva a preguntarse qué pasa con la masa en movimiento rectilíneo y cuando gira.

Se sabe que el torque τ , sobre un objeto que gira está definido como:

$$\boldsymbol{\tau} = I\boldsymbol{\alpha},\tag{8}$$

la cual es la ecuación equivalente a la segunda ecuación de Newton para el caso giratorio. El momento de inercia *I*, es el equivalente a la masa para el caso de un sistema que gira y α es la aceleración angular.

Ahora, se define el radio de giro para el caso de N partículas como:

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^{N} m_i}} = \sqrt{\frac{I}{M'}},$$
(9)

es la raiz cuadrada del momento de inercia entre su masa, y representa la distancia a la cual se puede colocar toda la masa sin que cambie el momento de inercia del sistema de partículas. Si el sistema es esférico ese radio esta relacionado en el radio de esa esfera.

$$R_s = \sqrt{\frac{5}{3}}R_g.$$
 (10)

Este resultado es el que se utiliza para calcular el radio de la micela por medio del radio de giro [29]. Otra forma de calcular el radio de la micela es por medio del perfil de densidad de las partículas que componen la micela [30].

3.2.2 Tensión Superficial

El fenómeno de tensión superficial ocurre cuando se tiene una interfase, es decir, una superficie de separación entre dos fases. Por lo tanto, solo se hablará de la interfase líquido-vapor (L-V), en primer lugar se analizarán las fuerzas que existen entre las moléculas de la superficie y las del interior del líquido. Las moléculas de un líquido se atraen entre sí debido a las fuerzas de cohesión, provocando que las moléculas que se encuentran en el interior del líquido deban repartir su fuerza entre todas las direcciones, así como las demás ejercen una fuerza de atracción en ella, de esta forma las moléculas se encuentran en equilibrio, ya que la fuerza intermolecular tiene la misma magnitud. En cambio, si una molécula se encuentra en la superficie de la fase líquida solo aplica fuerza hacia los lados y hacia abajo, provocando una atracción de estas moléculas hacia el interior del líquido (figura 11).





Figura 11: Comportamiento de las moléculas en un sistema interfacial.

Este fenómeno físico hace que la superficie se comporte en forma similar a una membrana elástica, de este modo, la tensión superficial es la que cierra a una gota de líquido y le da su forma esférica, la que hace posible que un mosquito pueda sostenerse sobre el agua, entre muchos otros fenómenos.

3.2.3 Solubilidad

La solubilidad de un soluto particular es la cantidad máxima de ese soluto que se puede disolver en una cierta cantidad de disolvente a una determinada temperatura. La molalidad o solubilidad de un soluto B en un solvente A es obtenido a partir de los perfiles de densidad

$$S_B = \frac{\rho_B(z)}{M_B \rho_A(z)}.$$
(11)

Donde $\rho_i(z)$ es el perfil de densidad correspondiente al componente *i*, M_B es la masa molar molar del soluto. Las unidades de solubilidad son frecuentemente dadas en g/L o en mol/L. En este trabajo se utiliza la primer unidad de medida. El perfil de densidad fue obtenido por

$$\langle \rho(z) \rangle = \frac{\langle N(z) \rangle}{A \Delta z}.$$
 (12)

Donde N(z) es el número de moléculas en una forma de "losa" localizada entre zy $z + \Delta z$, $A = L_x L_y$ es el área superficial y Δz es el ancho de la "losa". Los corchetes indican un promedio temporal [17].

Los tres surfactantes fueron construidos en 4 diferentes tamaños de sistemas para realizar un estudio acerca de la solubilidad, en donde el solvente es el agua en el modelo TIP3P y el soluto es el respectivo surfactante. Los sistemas construidos son:

- 250 moléculas de soluto vs 4000 moléculas de agua.
- 500 moléculas de soluto vs 4000 moléculas de agua.
- 1000 moléculas de soluto vs 4000 moléculas de agua.
- 500 moleculas de soluto vs 9300 moléculas de agua.

En los tres capítulos posteriores se detalla la construcción de los campos de fuerza para los tres tensoactivos y su reparametrización.

CAPÍTULO 4. SODIO DODECIL SULFATO (SDS)

Durante los próximos tres capítulos se abordan los diferentes sistemas, tales como, las micelas de los tensoactivos en un ensamble NPT, la interfase líquidovapor en el ensamble NVT y los sistemas para solubilidad en un ensamble semiisotrópico y la manera en que se construyeron, a su vez, se reportan los valores de las propiedades objetivo determinadas con los campos de fuerza originales para proseguir con los procesos de reparametrización y sus resultados.

4.1 CONSTRUCCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y MICELA

La molécula de SDS en el modelo UA (figura 12) fue construida en el software Avogadro [31,32]. Después, se etiquetaron a cada uno de los átomos que conforman a la molécula por los que se utilizarían en el campo de fuerza descritos en la tabla 1 y 2.



Figura 12: Molécula de SDS en el modelo UA con las etiquetas del campo de fuerza.

Los átomos de la base de datos de CHARMM y los parámetros utilizados para las interacciones de Lennard-Jones se encuentran en la tabla 1, en esta aparece la distribución de carga y los parámetros σ_{LI} y ε_{LI} .

Átomo	Carga (q)	σ _{LJ} [nm]	ε _{LJ} [kJ mol ⁻¹]
CH3	0.000	0.363487	0.32635
CH2	0.000	0.358141	0.23430
OC	-0.280	0.293997	0.41840
S	1.330	0.374177	1.96648
0	-0.650	0.302906	0.50208
CH2O	-0.100	0.358141	0.23430
NA	1.000	0.251367	0.19623

Tabla 1: Parámetros de Lennard-Jones para la molécula de SDS.

CAPÍTULO 4. SODIO DODECIL SULFATO (SDS)

Enlace	<i>b</i> ₀ [nm]	k _b [kJ mol ⁻¹ nm ⁻²]
CH3 – CH2	0.1528	186188.00
CH2 – CH2	0.1530	186188.00
CH2 – CH2O	0.1530	186188.00
CH2O – OC	0.1430	284512.00
S-OC	0.1575	209200.00
S – O	0.1448	451872.00

Ángulo	$\theta_0[grados]$	k_{θ} [kJ mol ⁻¹ rad ⁻²]		r ₁₃ [nm]	k _{UB} [kJ mol⁻¹ nm⁻²]
CH3-CH2-CH2	115.00	485.3440		0.255610	6694.40
CH2-CH2-CH2	113.6	488.2728		0.25610	9338.69
CH2-CH2-CH2O	1136	488.2728		0.25610	9338.69
CH2-CH2O-OC	110.10	633.4576		0.00000	0000.00
CH2O-OC-S	109.00	125.5200 0.1		0.19000	22593.60
OC-S-O	98.000	711.2800		0.00000	00000.00
0-S-0	109.47	1087.8400		0.24500	29288.00
	I I				I
C	Diedro	ϕ_s [grados]	k_{ϕ} [kJ mol ⁻¹]	Multiplicidad
CH3-CH	H2-CH2-CH2	180.0000	0.	418400	2
CH2-CH	H2-CH2-CH2	180.0000	0.	418400	6
CH2-CH	2-CH2-CH2O	180.0000	0.	418400	6
CH2-CH	I2-CH2O-OC	000.0000	0.	815880	3
CH2-C	H2O-OC-S	000.0000	0.	000000	3
CH20	D-OC-S-O	000.0000	0.	000000	3

Tabla 2: Campo de fuerza del SDS. Parámetros de enlace, angular y diedros respectivamente.

En la tabla 2, se presenta el campo de fuerza del SDS. De arriba hacia abajo se encuentran las distancias de enlace, b_0 , entre dos átomos y sus respectivas fuerzas k_b . La parte central corresponde a los parámetros del potencial de Urey-Bradley, donde θ_0 son los ángulos formados entre 3 átomos enlazados i, j, k y la fuerza angular k_{θ} correspondiente, r_{13} y k_{UB} son términos de corrección armónica sobre la distancia de los átomos i, k y su fuerza respectivamente. Al final aparecen los diedros con sus respectivos ángulos ϕ_s y fuerza k_{ϕ} . Para la construcción de la micela fueron usadas 60 moléculas de SDS con sus 60 iones sodio debido a que ese número es el reportado en la literatura [15] y 30,000 moléculas de agua [11] en el modelo TIP3P.

Se usa el software PACKMOL [33] para construir el sistema de la micela inicial y de la interfase líquido vapor para todos los tensoactivos y el software VMD [34] para visualizar los sistemas.

Se realiza un cálculo para saber qué tamaño debe de tener la caja de simulación y se procede a utilizar la densidad (ρ), la masa de las especies (m) y el volumen total (V) en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{V} \longrightarrow V = \frac{m}{\rho} \longrightarrow L^3 = \frac{m}{\rho}.$$
(13)

Para el sistema de la micela con 60 moléculas con sus respectivos iones, las 30,000 moléculas de agua y los valores descritos en el anexo 1 de propiedades experimentales de las moléculas se debe tener una caja cúbica de 9.7nm de lado.

Ya que se tiene la micela pre-ensamblada (figura 13) se procede a determinar una configuración inicial, en la cual se encuentra el conjunto de coordenadas de las posiciones y las velocidades iniciales de cada partícula, conocido como **espacio fase**.



Figura 13: Micela de SDS en su configuración inicial.

Ya que el sistema está construido, se procede a equilibrarlo siguiendo los pasos descritos en el anexo 2a.

4.2 INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR DE SDS

Primero, se necesita saber cuántas moléculas de tensoactivo cubrirán el área de la interfase líquido-vapor la cual es de 5.282nmx5.282nm [11]. Siendo el área superficial topológica del SDS de 0.47nm² [35] se puede determinar que caben 59 moléculas, pero al momento de la simulación esto puede diferir tal como se explica a continuación.

Ahora, ¿cómo determinar el número exacto de moléculas? Para esto, se deben hacer las siguientes consideraciones: si ninguna molécula de tensoactivo se mueve al bulto de agua se deberá de repetir la simulación, pero aumentando las moléculas en la superficie de la interfase, si al terminar las nuevas simulaciones sigue sin migrar alguna molécula de tensoactivo al bulto de agua entonces se tendrán que agregar más y así sucesivamente. Si al terminar alguna simulación se encuentra que algunas moléculas se fueron al bulto de agua, se procederá a quitar esas moléculas que tiene de más el sistema y volverlo a correr. Una vez hecho esto se realizan las simulaciones siguiendo los pasos que se describen en el anexo 2b.



Figura 14: Configuración inicial de la interfase líquido-vapor del SDS

Después de realizar las pruebas con diferente número de moléculas se encuentra que la superficie de la interfase se satura con 70 moléculas de SDS (figura 14), esto se hace para asegurar que la tensión superficial es solo del tensoactivo y no del agua.

4.3 SOLUBILIDAD DE SDS

Son cuatro los sistemas que se construyeron para medir la solubilidad, esto con el objetivo de determinar el tamaño óptimo que debe de tener el sistema y encontrar

una cantidad específica de moléculas de tensoactivo y de moléculas de agua que deben de ser usadas para saturar la solución.

Los sistemas construidos son:

- I. 250 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua (figura 15 a).
- II. 500 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua (figura 15 b).
- III. 1000 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua (figura 15 c).
- IV. 500 moleculas de SDS vs 9300 moléculas de agua (figura 15 d).



Figura 15: Sistemas construidos para calcular la solubilidad, a) 250 moléculas de SDS y 4000 moléculas de agua, b) 500 moléculas de SDS y 4000 moléculas de agua, c) 1000 moléculas de SDS y 4000 moléculas de agua, d) 500 moléculas de SDS y 9300 moléculas de agua.

En el anexo 2c, se describe el procedimiento a seguir para la construcción de los sistemas para medir la solubilidad y la manera en la que se equilibran. De esta manera, todos los sistemas para el SDS están completos y listos para comenzar a determinar el valor de las propiedades para el campo de fuerza original.

4.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDS

A continuación, se muestran los valores encontrados de la tensión superficial (γ), la solubilidad (S_B) y el radio de la micela (R_S) del tensoactivo SDS en el campo de fuerza original de CHARMM.

4.4.1 Tensión Superficial del SDS

Dentro de la simulación de dinámica molecular se contemplan diferentes propiedades que son de suma importancia de acuerdo a las investigaciones que se quieran realizar. Como anteriormente se había mencionado, la γ , S_B R_S son propiedades objetivo para realizar la reparametrización de tensoactivos.

Los resultados de la SM para la tensión superficial del agua en un sistema de 4000 moléculas de agua en el modelo TIP3P es de " $2\gamma_{TIP3P} = 101.7 mN/m$ ". Este valor considera ambos lados del sistema, es decir, considera dos superficies, por lo tanto, la tensión superficial correcta obtenida por simulación sería: $\gamma_{TIP3P} = 50.85 mN/m$.

De acuerdo a lo anterior, para obtener el valor de la tensión superficial de los surfactantes, lo que se debe de hacer es restar el valor de "2 γ " obtenido en cada simulación al valor de "2 γ_{TIP3P} " obtenido para el agua. Por ejemplo, para el surfactante SDS se obtuvo el resultado: $2\gamma_{SDS} = 57.32mN/m$. Por lo tanto, el valor para la tensión superficial del SDS es:

$$\gamma_{SDS} = 101.7 \, \frac{mN}{m} - 57.322 \, \frac{mN}{m}$$

$$\gamma_{SDS} = 44.378 \, \frac{mN}{m}.$$
(14)

El valor experimental de la tensión superficial del SDS [36] es $\gamma = 39.5 \frac{mN}{m}$, por lo que el valor obtenido en la simulación presenta un 12.34% de error.

4.4.2 Radio de la micela de SDS

Para el SDS se tiene un número de agregación experimental de 60 moléculas, pero con el campo de fuerza actual existen algunas moléculas que se separan de la micela (como se muestra en la figura 16), lo que significa que el campo de fuerza de CHARMM utilizado para este surfactante no refleja las propiedades

adecuadamente y por lo tanto demuestra la importancia de la reparametrización de este campo de fuerza.

Se pueden seguir dos caminos de acción, el primero consiste en eliminar las moléculas que se separan de la micela y culminar con la simulación, y reportar que el campo de fuerza del modelo de CHARMM no se ajusta a los datos experimentales; el segundo consiste en comenzar la reparametrización realizando un ajuste en la distribución de cargas para modificar la solubilidad y así mantener una unión más fuerte entre átomos y moléculas.



Figura 16: Micela de SDS. Se muestra como las moléculas se separan de la micela.

En este trabajo de investigación se optó por el segundo camino, por lo tanto, se inició la reparametrización con el ajuste en la distribución de cargas para modificar la solubilidad, como se verá en el siguiente apartado, la solubilidad tiene un valor muy alto en comparación con el dato experimental y debido a eso las moléculas no se mantienen unidas en la micela.

4.4.4 Solubilidad del SDS

En las siguientes subsecciones se presentan algunas figuras en las que podrá observarse las configuraciones finales después de 30ns de simulación y una medición de los perfiles de densidad en el promedio de los últimos 10ns para los sistemas construidos de SDS disuelto en agua.

Solubilidad con 250 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua.

En la figura 17 (izquierda) puede visualizarse una imagen del sistema después de 30ns de simulación y es posible observar como las moléculas de tensoactivo comienzan a dispersarse en ciertas zonas, entonces, para estudiar la solubilidad de un compuesto en agua es necesario enfocarse en la fase rica en agua [14] y aplicar la ecuación 11. El valor encontrado en la simulación está alrededor de 636.23 g/L.



Figura 17: A la izquierda, tensoactivo SDS disuelto en agua. A la derecha, perfil de densidad del SDS (línea roja) y el agua (línea negra).

El valor experimental para la solubilidad del SDS [37] es de 100 g/L, lo que significa que se está muy por encima del valor experimental.

Solubilidad con 500 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua.

Al aplicar la ecuación 11 para los resultados del perfil de densidad de este sistema, el cual se encuentra en la figura 18, se tiene una solubilidad aproximada de 747.45 g/L, el cual es un valor muy similar al obtenido en la simulación anterior.



Figura 18: A la izquierda, tensoactivo SDS disuelto en agua. A la derecha, perfil de densidad del SDS (línea roja) y el agua (línea negra).
Sin embargo, podría pensarse que es preferible el primer sistema, ya que en tamaño es menor y por lo tanto, se pueden obtener resultados con una rápidez mayor, más adelante se explicará este comportamiento.

Solubilidad con 500 moleculas de SDS vs 9300 moléculas de agua.

Al estudiar este sistema, se puede observar desde la configuración inicial (figura 15d) y realizar una comparación a simple vista con la configuración final (figura 19, izquierda), de que la zona que contiene las moléculas de agua es mayor en tamaño al de las moléculas de tensoactivo y siguiendo la definición de solubilidad, se debería saturar la solución con el soluto, en la fig. 19 se observa que no se cumple.



Figura 19: Izquierda, mezcla de tensoactivo SDS y agua, puede observarse como no hay solubilidad. Derecha, perfil de densidad del SDS (línea roja) y el agua (línea negra), puede observarse también que en la fase rica en agua no contiene moléculas de SDS.

En el perfil de densidad (figura 19, derecha) también se puede observar que la fase que es rica en agua tiene una cantidad nula de tensoactivo, por lo tanto, en este sistema no se puede medir la solubilidad del SDS.

Solubilidad con 1000 moléculas de SDS vs 4000 moléculas de agua.

Para este sistema, el campo de fuerza presenta un error que se corrigió modificando un poco la carga atómica del azufre y del oxigeno "OC" (consultar tabla 1), de una manera similar a lo que se hizo para el tensoactivo SDBS [46]. Para el caso del SDS, este ajuste en la distribución de cargas solo se aplicó en el cálculo de solubilidad para poder decidir cuál será el tamaño adecuado para la obtención de esta propiedad.



Figura 20: Izquierda, tensoactivo SDS disuelto en agua. Derecha, perfil de densidad del SDS (línea roja) y el agua (línea negra).

Al determinar los valores del perfil de densidad que puede encontrarse en la figura 20 (lado derecho) y aplicar la ecuación 11, el resultado para la solubilidad se encontró alrededor de 465.07 g/L, que en comparación con los datos anteriores el valor disminuyó al verse afectada la distribución de cargas.

Solubilidad con las nuevas cargas

Al observar el resultado anterior se tomó la decisión de reenviar los trabajos de 250 moleculas de SDS y de 500 moléculas de SDS en 4000 moléculas de agua y de 500 moléculas de SDS con 9300 aguas y los resultados se muestran en la tabla 3.

Sistema	Solubilidad- cargas alifáticas	Solubilidad- cargas aromáticas
250 SDS vs 4000 agua	636.23 g/L	525.12 g/L
500 SDS vs 4000 agua	747.45 g/L	754.15 g/L
500 SDS vs 9300 agua	No hay solubilidad	No hay solubilidad
1000 SDS vs 4000 agua		465.07 g/L

Tabla 3: Resultados de la solubilidad del SDS variando la carga.

Puede observarse en la tabla 3 la similitud en los diferentes sistemas, el sistema de 1000 moléculas de SDS y 5000 moléculas de agua, es el que tiene mayor variabilidad y despues el que conformado por 250 moléculas de SDS; por lo tanto, se sugiere trabajar con el sistema de 500 SDS y 4000 moléculas de agua por ser el más estable. Se observa cómo la modificación en la distribución de cargas afecta la solubilidad. El sistema que trabaja con 9300 moléculas de agua no presenta

solubilidad con ningun tensoactivo, por lo tanto, ese sistema queda descartado como funcional, sin embargo se sigue trabajando para los otros tensoactivos para verificar los resultados.

4.5 REPARAMETRIZACIÓN DEL SDS

La reparametrización de este tensoactivo se llevó a cabo partiendo de los datos de solubilidad del sistema. Se realizaron modificaciones de -10%, +10%, +15%, +20% y +30% (figura 21) en la distribución de cargas del tensoactivo y su ion, para observar el cambio en la solubilidad y tomar una decisión de cuánta es la modificación que se debe de hacer para aproximar la solubilidad de la simulación al dato experimental. Se piensa que, de esa manera, es decir, disminuyendo la solubilidad, sea posible mantener la micela y así reparametrizar todo el campo de fuerza.



Figura 21: Solubilidad del SDS dependiente de la modificación porcentual en la distribución de cargas. Los puntos azules denotan la solubilidad encontrada con cada ajuste y la línea punteada negra es el valor para la solubilidad experimental.

Después de una serie de simulaciones se encontró que el valor de la solubilidad más cercano al experimento es cuando la distribución de carga del tensoactivo y su ion sufren un aumento de +20%, dando un resultado aproximado de 101.54 g/L y un error del 1.5%. Además, puede hacerse una comparación entre la figura 18b y la figura 22 para notar el cambio que han sufrido los perfiles de densidad, y por lo tanto, la solubilidad.

Al realizar este ajuste, es importante revisar cómo los demás sistemas y propiedades se vieron afectados, para poder construir la metodología de una manera correcta.



Figura 22: Perfiles de densidad del SDS (línea roja) y agua (línea negra) con una modificación en la distribución de carga del +20%.

La siguiente propiedad objetivo que se trabajó fue la tensión superficial, obtenida de la interfase líquido-vapor. Se realizaron una serie de simulaciones variando la distribución de cargas y el parámetro ε_{LJ} y los resultados se reportan en la tabla 4.

Ajuste	$\gamma [mN/m]$	Ajuste	$\gamma [mN/m]$
Experimento	39.5	+20%q-10% ε_{LJ}	31.53
ORG	44.37	+20%q-20% ε_{LJ}	41.05
+20%q+10% ε_{LJ}	18.7	+15%q+10% ε_{LJ}	25.08
+20%q+5% ε_{LJ}	22.83	$+5\%\varepsilon_{LJ}$	41.4
+20%q	25.75	+10% ε_{LJ}	40.7
+20%a-5%err	26.03	L	1

Tabla 4: Resultados de la tensión superficial del SDS variando los parámetros de carga y energía de Lennard-Jones.

A partir de los valores reportados en la tabla 4 se pueden sacar algunas primeras conclusiones que se ratificarán en capítulos posteriores, por ejemplo, se observa que al aumentar la carga disminuye γ y al disminuir ε_{LJ} aumenta γ , este comportamiento también puede verse resumido en el siguiente diagrama:



Además, de los resultados de la tabla 4, podemos determinar que la modificación que debe de tener el parámetro ε_{LJ} es de un -20%, de esta manera, el ajuste que se lleva hasta el momento es de +20% en la distribución de cargas y -20% en el parámetro de energía de Lennard-Jones, lo cual nos corrige el valor de la solubilidad a un valor alrededor de 91.22 g/L. Por otro lado, se estudió el comportamiento de la micela con el ajuste mencionado anteriormente y algunas modificaciones en el parámetro σ_{LJ} y los resultados fueron satisfactorios, puesto que la micela ya permanecía unida y solo una molécula se disociaba, estos datos se encuentran resumidos en la tabla 5.

Ajuste	ORG	+20%q-20% ε_{LJ}	+20%q-20% ε_{LJ} +1% σ_{LJ}	+20%q-20% ϵ_{LJ} -1% σ_{LJ}
$R_s [nm]$	Х	2.14	2.15	2.13
Número de agregación	52	57 moléculas	58 moléculas	59 moléculas

Tabla 5: Radio de la micela del tensoactivo SDS. Puede verse como al variar los parámetros se corrige el número de agregación.

Es importante mencionar el resultado que se obtuvo en la reparametrización del campo de fuerza del tensoactivo SDS y cómo se vio reflejado en la estabilidad de la micela, porque, aunque se haya salido una molécula (figura 23, izquierda) se obtiene un número de agregación de 59 el cual es muy cercano al experimental de 60. Además, de acuerdo al radio de giro obtenido de 1.65, representado en la figura

23 (lado derecho) y siguiendo la ecuación 10 se tiene $R_s = 2.13$ nm, el cual se encuentra al margen del rango experimental que es de 1.9 a 2.23 nm [38-40].



Figura 23: Izquierda, micela del tensoactivo SDS con un ajuste del +20% en la distribución de carga -20% y -1% en los parámetros de energía y distancia de Lennard-Jones respectivamente. Derecha, gráfica del radio de giro de la micela.

Con respecto a la solubilidad del SDS, el perfil de densidad (figura 24) muestra un comportamiento en forma de losa como el que se menciona en la literatura [30], esto indica que el cálculo de la solubilidad en esa región puede ser medido utilizando la ecuación 11 y se obtuvo un resultado bastante cercano a la solubilidad experimental, el cual fue de 94.33 g/L y comparándolo con el valor experimental que es de 100 g/L observamos que el error es de 5.67% el que lo hace un valor aceptable. También se puede observar que la modificación en el parámetro de la distancia de Lennard-Jones no es representativo para los cálculos de la solubilidad del sistema y solo afecta al radio de la micela y la tensión superficial.



Figura 24: Perfiles de densidad del SDS (línea roja) y agua (línea negra) con una modificación de +20%, -20% y -1% en la distribución de carga, en el parámetro de energía y de distancia de Lennard-Jones respectivamente.

Verificando los resultados para el sistema de la interfase líquido-vapor con este último ajuste presentados en la tabla 6, se observa que la tensión superficial si varió con respecto a la disminución del parámetro σ_{LJ} , disminuyó desde un valor de 41.05 mN/m hasta 34.84 mN/m.

SDS	Exp.	Original	+20%q	+20%q-20% ε_{LJ}	+20%q-20% ϵ_{LJ} -1% σ_{LJ}
$\gamma [mN/m]$	39.5	44.378	25.75	41.05	34.84

Tabla 6: Variación de la tensión superficial del SDS variando los parámetros del campo de fuerza.

Es importante recalcar que la metodología que se está creando en este trabajo de investigación va rindiendo frutos, pues los valores que se obtenían con el campo de fuerza original estaban muy desfasados de los datos experimentales y actualmente al terminar el capítulo actual, podemos darnos cuenta de como los resultados se han ido corrigiendo para estar en acuerdo con los experimentos.

36

CAPÍTULO 5. SODIO DODECIL BENCENO SULFONATO (SDBS)

El SDBS es un componente principal de algunos detergentes sintéticos con miles de millones de kilogramos producidos y dispersados en el medio ambiente anualmente. Ahora ha alcanzado un papel destacado en el campo emergente de la nanotecnología para posibles usos en la exfoliación de materiales grafíticos y usado como dispersor o para evitar la aglomeración de CNT. Se diferencia del SDS altamente investigado computacionalmente, debido a la presencia de un grupo fenilo unido a la cabeza aniónica.

5.1 CONSTRUCCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y MICELA DEL SDBS

Al igual que la molécula anterior, la molécula de SDBS también fue construida en Avogadro para asignarle las siguientes etiquetas (figura 25) y concuerden con el campo de fuerza de CHARMM, denotado en la tabla 7, en la cual se presentan los parámetros de L-J así como los parámetros de enlace, ángulos y diedros.



Figura 25: Molécula de SDBS en el modelo UA.

Átomo	Carga (q)	σ _{LJ} [nm]	ε _{LJ} [kJ mol ⁻¹]	Enlace	<i>b</i> ₀ [nm]	<i>k_b</i> [kJ mol ⁻¹ nm ⁻²]
CH3	0.000	0.363487	0.32635	CH3 – CH2	0.1528	186188.00
CH2	0.000	0.358141	0.23430	CH2 – CH2	0.1530	186188.00
CBC	0.000	0.355005	0.29288	CH2 – CBC	0.1490	192464.00
CBS	-0.380	0.355005	0.29288	CBC – CB	0.1375	255224.00
CB	0.000	0.355005	0.29288	CB – CB	0.1375	255224.00
S	1.330	0.351905	1.58992	CB – CBS	0.1375	255224.00
0	-0.650	0.302906	0.50208	CBS – S	0.1780	192464.00
NA	1.000	0.251367	0.19623	S – O	0.1448	451872.00

Tabla 7: Campo de fuerza del SDBS.

Ángulo	$\theta_0[grados]$	k_{θ} [kJ mol ⁻¹ rad ⁻²]	r ₁₃ [nm]	k _{UB} [kJ mol ⁻¹ nm ⁻²]
CH3-CH2-CH2	115.00	485.3440	0.255610	6694.40
CH2-CH2-CH2	113.6	488.2728	0.25610	9338.69
CH2-CH2-CBC	107.50	433.4624	0.00000	0000.00
CH2-CBC-CB	120.00	383.2544	0.00000	0000.00
CBC-CB-CB	120.00	334.7200	0.24162	29288.00
CB-CB-CBS	120.00	334.7200	0.24162	29288.00
CB-CBC-CB	120.00	334.7200	0.24162	29288.00
CB-CBS-CB	120.00	334.7200	0.24162	29288.00
CB-CBS-S	122.30	83.6800	0.00000	00000.00
CBS-S-O	98.00	711.2800	0.00000	00000.00
0-S-0	109.47	1087.8400	0.24500	29288.00

Continuación tabla 7

Diedro	ϕ_s [grados]	k_{ϕ} [kJ mol ⁻¹]	Multiplicidad
CH3-CH2-CH2-CH2	180.0000	0.418400	2
CH2-CH2-CH2-CH2	180.0000	0.418400	6
CH2-CH2-CH2-CBC	000.0000	0.167360	3
CH2-CH2-CBC-CB	180.0000	0.962320	2
CH2-CBC-CB-CB	180.0000	12.970400	2
CBC-CB-CB-CBS	180.0000	12.970400	2
CB-CBC-CB-CB	180.0000	12.970400	2
CB-CB-CBS-CB	180.0000	12.970400	2
CB-CB-CBS-S	180.0000	12.970400	2
CB-CBS-S-O	000.0000	0.016736	6

Tabla 7: Campo de fuerza del SDBS.

Al igual que el tensoactivo SDS, se utilizó Packmol para crear la micela, pero en esta ocasión se realiza con un número de agregación de 57 moléculas de SDBS, el cual es el valor experimental [41,42]. El tamaño de la caja sigue siendo el mismo, un cubo de 9.7nm de lado, porque a pesar de que la molécula es más grande, la cantidad de surfactante es despreciable en comparación de la cantidad de moléculas de agua que tiene el sistema.

Después se procede a equilibrar el sistema siguiendo las instrucciones del anexo 2a.

38

5.2 INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR DE SDBS

Al igual que el sistema para la interfase L-V del SDS, se necesita saber cuántas moléculas de tensoactivo SDBS cubrirán el área de la interfase líquido-vapor. El área superficial topológica del SDBS es de 0.69nm² [43], por lo que caben 40 moléculas en el área superficial considerada en la simulación molecular.

Se siguen los pasos descritos en el anexo 2b hasta que algunas de las moléculas migran al bulto de agua, como se muestra en la figura 26.



Figura 26: Interfase líquido-vapor del SDS con una molécula en el bulto de agua.

Después de varias simulaciones, ninguna molécula se va al bulto de agua, como el caso del SDS en la figura 26, sin embargo, la interfase líquido-vapor comienza a deformarse como podrá verse en la figura 27 [44], por lo que se procede a realizar un estudio de los perfiles de densidad de algunas especies presentes en la simulación, para poder determinar cuál es el número exacto de moléculas en la interfase antes de que ésta se deforme. Los resultados de este procedimiento se presentan en la subsección de "Resultados de la primera simulación".

5.3 SOLUBILIDAD DE SDBS

La solubilidad del tensoactivo SDBS se trabajó con 4 sistemas que coinciden en tamaño y cantidad como en el SDS, para poder tener un punto de comparación entre los diferentes tamaños y asegurar el mismo tamaño para los tres tensoactivos:

- I. 250 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua.
- II. 500 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua.
- III. 1000 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua.
- IV. 500 moléculas de SDBS y 9300 moléculas de agua.

Posteriormente se siguen los pasos del anexo 2c para construir y equilibrar los sistemas para la solubilidad.

5.4 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SDBS

A continuación, se presentan los valores encontrados para las propiedades objetivo en el campo de fuerza original de CHARMM, es decir, sin realizársele alguna modificación.

5.4.1 Tensión superficial del SDBS

Para determinar la tensión superficial del surfactante SDBS, se construyeron varios sistemas con diferentes números de moléculas en la interfase líquido-vapor y se determinó el perfil de densidad del agua (línea azul, figura 27), del grupo funcional (línea roja, figura 27) y de la cadena de carbonos (línea negra, figura 27). Esto permitió observar el comportamiento del tensoactivo en la superficie del agua y ayudó a encontrar cuál es el número de saturación de la interfase.



Figura 27: a) 80 moléculas de SDBS en la interfase líquido-vapor, b) 85 moléculas, c) 86 moléculas , d) 87 moléculas, e) 88 moléculas. Extraída de Guillen-Escamilla et al. [44].

4N

Se encontró que la interfase líquido-vapor comenzaba a deformarse en mayor medida con 86 moléculas de tensoactivo como puede verse en la figura 27c, donde los perfiles de densidad muestran que en el sistema de 86 moléculas en adelante el grupo funcional del SDBS ya no se mantiene en la interfase, estas empiezan a migrar al bulto de agua. Obsérvese también este comportamiento en la figura 28, como al cambiar de 85 a 86 moléculas la deformación de la interfase es notoria. Por lo tanto, se tomaron 85 moléculas de SDBS como el número de saturación de la interfase.



Figura 28: Sistema de agua con 85 y 86 moléculas de tensoactivo en la superficie, respectivamente.

Posteriormente, al decidir que el número de saturación de la interfase L-V del SDBS es de 85 moléculas, se procedió a determinar la tensión superficial del sistema, el cual resultó $2\gamma_{SDBS} = 27.9924 \frac{mN}{m}$. Este valor debe ser restado del valor $2\gamma_{TIP3P}$ obtenido para el agua, y el resultado es la tensión superficial del surfactante, el cual es $\gamma_{SDBS} = 73.708 \frac{mN}{m}$.

Sabiendo que la γ experimental del SDBS [43] es 33.75 $^{mN}/_m$, se puede encontrar que este modelo presenta un error del 118.39%, por lo que debe de ser reparametrizado.

5.4.2 Radio de la micela del SDBS

En el caso del radio de la micela para el SDBS se obtuvo lo siguiente:

La micela de SDBS formada con 57 moléculas en el campo de fuerza original de CHARMM (figura 29) se equilibro fácilmente y ninguna molécula se disoció de la micela después de la simulación. En la siguiente subsección se presentan los resultados de la solubilidad, pero adelantando un poco sobre eso, se encontró una baja solubilidad, lo que se refleja en la estabilidad de la micela.



Figura 29: Micela de SDBS en el campo de fuerza original de CHARMM, después de 20ns de simulación y la gráfica del radio de giro obtenido en los últimos 5ns de simulación.

Después de 20ns de simulación, se realizó el cálculo del radio de giro promediado en los últimos 5ns, como puede verse en la gráfica de la figura 29, la micela presentó un radio de giro, calculado en los últimos 5 ns, de Rg = 1.5677nm, y un radio de la micela de $R_s = \sqrt{\frac{5}{3}}(Rg) = 2.0239nm$.

El radio de la micela experimental para el SDBS se encuentra en el rango de 1.98 a 2.31 [38,39], por lo tanto, el campo de fuerza original si se ajusta a esta propiedad objetivo.

5.4.3 Solubilidad del SDBS

En las siguientes subsecciones se presentan algunas figuras en las que podrá observarse las configuraciones finales después de 30ns de simulación y una medición de los perfiles de densidad en el promedio de los últimos 10ns para los sistemas construidos de SDBS disuelto en agua.

Solubilidad con 250 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua

Al igual que en la solubilidad del SDS los cálculos se realizan en la fase rica en agua presente en los perfiles de densidad de la gráfica de la figura 30 y después de aplicar la ecuación 11 el valor encontrado para la solubilidad en la simulación está alrededor de 34.5 g/L. Cabe mencionar que las simulaciones iniciales para la solubilidad se realizarón de 30 ns, y la solubilidad se calculó en los últimos 10ns de simulación.



Figura 30: Simulación de 30 ns de 250 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua en el campo de fuerza original de CHARMM. Gráfica de perfil de densidad del SDBS y el agua en los últimos 10 ns

El valor experimental para la solubilidad del SDBS es de 100 mg/L [45], lo que significa que el valor obtenido en la simulación, a pesar de ser bajo en comparación con la solubilidad del SDS, está muy por encima del valor experimental.

Solubilidad con 500 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua

Para este sistema, puede observarse en la configuración final de la figura 31 (izquierda) que el tensoactivo SDBS se miscibiliza casi en todo el sistema, pero al comparar la fase rica en agua en el perfil de densidad de la gráfica de la figura 31 (derecha), y aplicando la ecuación 11, se puede determinar que hay una solubilidad de alrededor de 39.2 g/L.



Figura 31: Simulación de 30 ns, gráfica de los últimos 10

Nuevamente puede observarse que los valores determinados para este sistema y el anterior son muy similares, pero aunque el sistema de 250 SDBS con 4000 aguas sigue teniendo mayor rápidez de simulación, en la tabla 8 puede verse que es más optimo utilizar un tamaño de sistema de 500 moleculas de SDBS y 4000 moléculas de agua, y de esta forma generalizar un tamaño efectivo para todos los sistemas en los que se estará midiendo la solubilidad.

Solubilidad con 500 moléculas de SDBS y 9300 moléculas de agua

Para verificar el resultado obtenido con el tensoactivo SDS para esta cantidad de moléculas, se trabajó de nueva cuenta un sistema en el que el solvente se encuentra en mayor cantidad que el soluto, como puede verse en la imagen izquierda de la figura 32, en donde no se satura la solución y por lo tanto no se puede medir la solubilidad.



Figura 32: Simulación de 30 ns, gráfica de los últimos 10 ns

En el perfil de densidad de la figura 32 (derecha), se puede observar, que al igual que el sistema de 500SDS con 9300 aguas, que la fase que es rica en agua tiene

una cantidad nula de tensoactivo, por lo tanto, en este sistema no hay solubilidad del SDBS.

Solubilidad con 1000moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua

El campo de fuerza que se está utilizando (tabla 7), a pesar de que es funcional, al utilizar muchas moléculas, como es el caso del sistema de 1000 moléculas de SDBS vs 4000 moléculas de agua, presenta un error, el cual es el mismo que se tenía en el sistema de 1000 moléculas de SDS y 4000 moléculas de agua. Esto se debe al uso de cargas alifáticas, cuando lo que se debe de usar son cargas para grupos aromáticos. Por lo tanto el campo de fuerza debe de sufrir un cambio en la distribución de cargas en el átomo de azufre de -0.38 a -0.4 y el átomo del carbono unido al azufre de 1.33 a 1.35 como lo emplea He *et al.* [46].



Figura 33: Configuración final del sistema de 1000SDBS y 4000 aguas (arriba) y gráfica del perfil de densidad de los últimos 5ns

De esta manera el error se corrigió y se pudo continuar con la simulación y de acuerdo al perfil de densidad de la figura 33 (derecha) y a la fase rica en agua, se tiene un cálculo de solubilidad de aproximadamente 124.18 g/L. Puede observarse que la solubilidad si se vió modificada, pues aumentó con respecto a las otras simulaciones, por lo que debe ser disminuida hasta estar cerca de 100 mg/L. Esto se logrará con una reparametrización de la distribución de cargas. Pero al haber modificado las cargas aunque sea un poco, fue necesario realizar nuevamente las

simulaciones y los cálculos para verificar cuáles fueron los cambios que sufrieron las propiedades objetivo.

Solubilidad con las nuevas cargas

Todos los sistemas para la solubilidad fueron sometidos a nueva simulación con las cargas modificadas en el átomo de azufre y el átomo del carbono enlazado al azufre y los resultados se muestran en la tabla (8).

Sistema	Solubilidad- cargas alifáticas	Solubilidad- cargas aromáticas
250 SDBS vs 4000	34.5 g/L	3.83 g/L
500 SDBS vs 4000	39.2 g/L	44.05 g/L
500 SDBS vs 9300	No hay solubilidad	No hay solubilidad

Tabla 8: Resultados de la solubilidad del SDBS variando la carga.

Puede observarse la similitud en los diferentes sistemas, pero en el caso del sistema de 250 moléculas de SDBS y 4000 moléculas de agua, si se vio fuertemente afectado, sin embargo, si se predecia cierta modificación en el valor aproximado de la solubilidad, pero el resultado fue excesivo, por lo tanto, se sugiere trabajar con el sistema de 500 SDBS y 4000 moléculas de agua. El sistema que trabaja con 9300 moléculas de agua no presenta solubilidad con ningun tensoactivo, por lo tanto, ese sistema queda descartado para las siguientes simulaciones.

5.5 REPARAMETRIZACIÓN DEL SDBS

Los primeros resultados de la tensión superficial para el campo de fuerza original del SDBS están por arriba del valor experimental, por lo que es importante realizar una reparametrización del parámetro ε_{LI} .

Se realizaron simulaciones con +20% y +40% en ε_{LJ} , y se procedió a realizar un ajuste (figura 34) para determinar una aproximación al incremento necesario para acercar la γ simulada a la γ experimental y resultó que es necesario un aumento de alrededor de +35%.

Después de realizar la simulación se encontró $\gamma_{SDBS} = 30.8307 \, \frac{mN}{m}$ con un error de 8.65% con respecto a la experimental.



Figura 34: Ajuste del parámetro de energía de Lennard-Jones.

Al realizar el ajuste del +35% en ε_{LJ} para la tensión superficial, se volvió a trabajar la simulación de la micela y se obtuvo un radio de giro de Rg = 1.5218nm, proporcionando un radio de la micela de $R_s = 1.9646nm$. Por lo tanto, se encuentra por debajo del valor experimental que es de 1.98 - 2.31 nm.

Es importante recalcar, que al realizar la modificación en las cargas atómicas del azufre y del carbono unido al azufre se volvieron a trabajar las simulaciones tanto para la tensión superficial como para la micela y se obtuvieron los siguientes resultados.

El sistema para la interfase L-V del SDBS de 85 moléculas y con una modificación de +35% en el parámetro epsilon de L-J, con el campo de fuerza con la nueva distribución de cargas resultó un valor de la tensión superficial de $2\gamma_{SDBS} = 67.9445 \frac{mN}{m}$. Este valor debe ser restado del valor $2\gamma_{TIP3P}$ obtenido para el agua, y el resultado es la tensión superficial del surfactante de $\gamma_{SDBS} = 33.75 \frac{mN}{m}$.

Sabiendo que la γ experimental es 33.75 mN/m, se puede encontrar que este modelo presenta un error del 0%. Por lo que se puede concluir que la tensión superficial si se vió afectada por la nueva distribución de cargas.

La micela de SDBS formada con 57 moléculas, el campo de fuerza inicial con nuevas cargas y 20ns de simulación, presenta un radio de giro de Rg = 1.5198nmy un radio de la micela de R = 1.962nm, el cual se encuentra por debajo del rango experimental. Además, puede observarse que no hubo mucho cambio con el campo de fuerza original que fue de 1.9646nm, por lo que se pensaría que aún se necesita realizar el ajuste en el parámetro σ_{LJ} , pero al trabajar con la solubilidad, todo esto se solucionó.

En el capítulo anterior se estableció que para la reparametrización de los surfactantes era recomendable empezar con la solubilidad, pero eso se estableció al observar que las micelas de los tensoactivos SDS y SB3-12 no se equilibraban ni se mantenian unidas, por ese motivo se propuso involucrar a la solubilidad en esta investigación. Por eso, el surfactante SDBS no inició la reparametrización de esa manera, debido a que la micela estuvo estable desde un inicio. Por consiguiente, y como anteriormente se encontró, solo se debe de trabajar con el sistema de 500 moléculas de tensoactivo y 4000 moléculas de solvente. Por lo tanto, se realizó el ajuste en todo el campo de fuerza para los parámetros de Lennard-Jones y para las cargas del tensoactivo y su ion, como ya se había establecido, es decir, con una modificación del +35% en ε_{LJ} , y como lo que se desea es disminuir el valor de la solubilidad solo se realizó un ajuste del +10% en la distribución de carga.

La solubilidad calculada en los últimos 5ns de una simulación de 15ns fue determinada de la misma manera que los demás sistemas, y puede observarse en los perfiles de densidad de la figura 35 un comportamiento de "losa", como se dice en la literatura, además, nos determina una baja solubilidad, la cual fue aproximadamente de 150 mg/L. Esto significa que la solubilidad de los tensoactivos son muy susceptibles a la modificación de la carga.

48



Figura 35: Perfiles de densidad del SDBS (línea roja) en agua (línea negra). El SDBS tiene un ajuste en su campo de fuerza de +35% en el parámetro de energía de Lennard-Jones y +10% en la distribución de carga.

Después de haber determinado que el campo de fuerza del SDBS debe de llevar un ajuste extra de +10% en la distribución de cargas aparte del ya encontrado de +35% en ε_{LJ} , se procedió a aplicarlo al sistema de la interfase líquido-vapor para realizar el estudio correspondiente de la tensión superficial.

Se realizarón tres simulaciones para determinar una aproximación del ajuste que debe de llevar el parámetro ε_{LJ} , los ajustes fueron de +20%, +30% y +35% (figura 36), y se encontró que con +30% en ε_{LI} nos aproximamos a la γ experimental.



Figura 36: Puntos azules, resultados de la simulación de la tensión superficial con modificaciones en el parámetro de energía de Lennard-Jones y la distribución de carga modificada al +10%. Línea punteada, valor experimental de γ .

El sistema para la interfase L-V del SDBS de 85 moléculas (figura 37) y con una modificación de +30% en el parámetro ε_{LJ} y +10% en la distribución de cargas resultó un valor de la tensión superficial de $\gamma_{SDBS} = 33.5 \, mN/m$. Sabiendo que la γ experimental es $33.75 \, mN/m$, se puede encontrar que este modelo presenta un error del 0.7%, el cual es bastante bueno.



Figura 37: Configuración final de la interfase líquido-vapor del SDBS en una simulación de 20ns.

Para concluir, este último ajuste de +30% en el parámetro ε_{LJ} y +10% en la distribución de cargas se aplicó nuevamente en los otros dos sistemas para encontrar los nuevos valores para la solubilidad y el radio de la micela. Al aplicar la ecuación 11 para calcular la solubilidad se encontró un valor bastante aceptable de $S_B = 133 mg/L$, puede verse en la configuración final en la figura 38, como hay una zona, al parecer, libre de moléculas de tensoactivo, sin embargo, los perfiles de densidad de la misma figura son tomados en un promedio temporal durante los últimos 5ns de la simulación, lo que indica que en ciertos momentos pasaban moléculas de SDBS por esa zona, para poder determinar una solubilidad tan baja y muy cercana a los datos experimentales.



Figura 38: A la izquierda, configuración final de una simulación de 15ns, para medir la solubilidad de SDBS en agua. A la derecha, perfiles de densidad en un promedio de los últimos 5ns de simulación.

Con respecto a la micela, recordemos que el valor R_s se encontraba por debajo del valor experimental. Al realizar nuevamente la simulación con los nuevos y

últimos ajustes se obtuvo un resultado que se ajusta al experimento, además de mostrar una alta estabilidad y una micela bastante esférica (figura 39).



Figura 39: Derecha, configuración final de la micela de SDBS después de 20ns de simulación. Derecha, gráfica del radio de giro de la micela de SDBS

Por lo tanto, la micela de SDBS formada con un número de agregación de 57 moléculas, el campo de fuerza con su último ajuste y 20ns de simulación, presenta un radio de giro de Rg = 1.539nm y un radio de la micela de $R_s = 1.987nm$. El radio de la micela experimental es de: 1.98nm-2.31nm, por lo tanto ya se encuentra en el rango experimental.

En conclusión, tanto el SDS y el SDBS muestran evidencia, hasta el momento, de la funcionalidad que tiene la nueva metodología.

CAPÍTULO 6. BETAÍNA SB3-12

Entre los tensoactivos solubles en agua, los compuestos de ion híbrido han sido reconocidos como especialmente estables frente a variaciones externas, particularmente fuerza iónica y temperatura. Dado que son eléctricamente neutros, difieren de los tensoactivos aniónicos y tensoactivos no iónicos, especialmente en su comportamiento térmico. Las propiedades de las soluciones de tensoactivos zwitteriónicos dependen principalmente de los parámetros estructurales del anfífilo, es decir, de su estructura química. Las interacciones entre los grupos funcionales que establecen la curvatura óptima de una película de tensoactivo en una interfaz, se deben principalmente a repulsiones dipolo-dipolo entre grupos zwiteriónicos y el volumen de los grupos funcionales. Estos tensoactivos han atraído recientemente una atención creciente debido a su amplia aplicabilidad y su mayor uso comercial. Además, son compatibles con una amplia variedad de tensoactivos iónicos y no iónicos, y estas mezclas muestran interesantes efectos sinérgicos [47].

El actual campo de fuerza de la betaína falla al reproducir el valor de la solubilidad y por lo tanto presenta inestabilidad en la formación de la micela. La metodología aplicada para los tensoactivos SDS y SDBS es nuevamente retomada y los resultados fueron satisfactorios.

6.1 CONSTRUCCIÓN DEL CAMPO DE FUERZA Y SISTEMAS DE SB3-12

Para construir la molécula de betaína SB3-12 se usó el software Avogadro y se guardó en formato pdb, para después modificar el archivo con las etiquetas que tendrán los átomos en el campo de fuerza, esto puede visualizarse en la figura 40 y la tabla 9.



Figura 40: Molécula de betaína SB3-12 en el modelo UA.

Átomo	Carga (q)	σ _{LJ} [nm]	ε _{lJ} [kJ mol ⁻¹]	Enlace	<i>b</i> ₀ [nm]	k _b [kJ mol⁻¹ nm⁻²]
CH3	0.000	0.363487	0.32635	CH3–CH2	0.1528	186188.00
CH2	0.000	0.358141	0.23430	CH2–CH2	0.1530	186188.00
CH2N	0.400	0.358141	0.23430	CH2–	0.1530	186188.00
				CH2N		
Ν	-0.600	0.329633	0.83680	CH2N–N	0.1510	179912.00
CN	0.400	0.367050	0.33472	N–CN	0.1510	179912.00
CS	-0.080	0.358141	0.23430	CH2–CS	0.1530	186188.00
S	0.730	0.374177	1.96648	CS–S	0.1807	154808.00
0	-0.550	0.293997	0.41840	S–O	0.1575	209200.00

Ángulo	$\theta_0[grados]$	k_{θ} [kJ mol ⁻¹ rad ⁻²]	r ₁₃ [nm]	k _{UB} [kJ mol ⁻¹ nm ⁻²]
CH3-CH2-CH2	115.00	485.3440	0.255610	6694.40
CH2-CH2-CH2	113.6	488.2728	0.25610	9338.69
CH2-CH2-CH2N	113.6	488.2728	0.25610	9338.69
CH2-CH2N-N	115.00	566.5136	0.00000	0000.00
CH2N-N-CN	109.50	502.0800	0.24660	21756.80
CH2N-N-CH2N	109.50	502.0800	0.24660	21756.80
CH2N-CH2-CS	113.60	488.2728	0.25610	9338.69
CH2-CS-S	105.50	418.4000	0.00000	00000.00
CS-S-O	99.00	669.4400	0.00000	00000.00
0-S-0	109.47	1087.8400	0.24500	29288.00

Diedro	ϕ_s [grados]	k_{ϕ} [kJ mol ⁻¹]	Multiplicidad
CH3-CH2-CH2-CH2	180.0000	0.196648	3
CH2-CH2-CH2-CH2	180.0000	0.594128	3
CH2-CH2-CH2-CH2N	180.0000	0.594128	3
CH2-CH2-CH2N-N	000.000	0.794960	3
CH2-CH2N-N-CN	000.000	1.087840	3
CH2-CH2N-N-CH2N	000.000	1.087840	3
N-CH2N-CH2-CS	000.000	0.794960	3
CH2N-CH2-CS-S	000.000	0.794960	3
CH2-CS-S-0	000.0000	0.962320	3

Tabla 9: Campo de fuerza de la betaína SB3-12. Primer tabla, parámetros de Lennard-Jones. Segunda tabla, parámetros de enlace. Tercer tabla, parámetros angulares. Cuarta tabla, diedros.

Posteriormente se pre-ensambla la micela, el número de moléculas que formará la micela ahora debe de ser 55 [47,48]. Se siguen los pasos del anexo 2a para construir y equilibrar el sistema. La molécula de betaína SB3-12 tiene un área superficial mínima de 0.54 nm² [49], lo que significa que en un área de 5.282nmX5.282nm caben 51 moléculas. Por lo tanto, se procede a construir un sistema de 4000 moléculas de agua con la superficie cubierta con 51 moléculas de betaína, para el cálculo de la tensión superficial. El equilibrio y la producción se realizan como se describe en el anexo 2b. Posteriormente se encontró que el número de moléculas de betaína SB3-12 necesarias para saturar la superficie de la interfase es de 50.

Al igual que los otros tensoactivos, la betaína SB3-12 también fue sometida al mismo tratamiento del cálculo de la solubilidad con diferentes tamaños de sistemas

- I. 250 moléculas de betaína y 4000 moléculas de agua.
- II. 500 moléculas de betaína y 4000 moléculas de agua.
- III. 1000 moléculas de betaína y 4000 moléculas de agua.
- IV. 500 moléculas de betaína y 9300 moléculas de agua.

Esto para poder establecer un número exacto de moléculas y tamaño del sistema para que la solubilidad no sea dependiente de esos valores, sino solamente de los parámetros del campo de fuerza. En los tensoactivos anteriores se estableció que el tamaño, en donde esto se cumple, es de 500 moléculas de surfactante y 4000 moléculas de solvente (agua tip3p en este caso). Se siguen los pasos del anexo 2c para construir y equilibrar los sistemas.

6.2 RESULTADOS DEL CAMPO DE FUERZA ORIGINAL DEL SB3-12

A continuación, se muestran los resultados de las primeras simulaciones, es decir, los valores obtenidos para el campo de fuerza original (sin modificación en los parámetros).

6.2.1Tensión superficial

Para la tensión superficial de la betaína se construyó un sistema con 50 moléculas del surfactante en la interfase líquido-vapor y se procedió a determinar la tensión

superficial del sistema, el cual resultó $2\gamma_{SB3-12} = 69.6759 \, mN/m$, Este valor debe ser restado del valor $2\gamma_{TIP3P}$ obtenido para el agua. El resultado de la tensión superficial del surfactante es de $\gamma_{SB3-12} = 32.024 \, mN/m$.

Sabiendo que la γ experimental es 32.79 $^{mN}/_m$ [50], se puede encontrar que este modelo presenta un error del 2.34%, lo que significa que no necesita reparametrización en el parámetro ε_{LI} .

Después de realizar la simulación de la interfase líquido-vapor para los tres tensoactivos estudiados y usando 4000 moléculas de agua durante 20ns, se obtuvieron los resultados de la tabla 10.

Surfactante	$\gamma_{EXP} (mN/m)$	γ _{Simulación} (mN/m)	Error
SDS	39.5	44.378	12.34%
SDBS	33.75	73.708	118.39%
SB3-12	32.79	32.024	2.34%

Tabla 10: Comparación de la tensión superficial experimental con la obtenida en la simulación del campo de fuerza original.

Puede observarse en la tabla 10 que el tensoactivo SDBS en el modelo CHARMM posee un error bastante grande en comparación al dato experimental. El tensoactivo SDS presenta un error bajo, sin embargo, si es necesario reajustar el parámetro correspondiente a la energía de Lennard-Jones para aproximar la tensión superficial simulada a la del experimento. El tensoactivo SB3-12 presenta un error aceptable [15].

6.2.2 Radio de la micela

Para el tensoactivo SB3-12 se tiene un número de agregación de 55 moléculas, pero con el campo de fuerza actual existen algunas moléculas que se separan de la micela (como se muestra en la figura 41), lo que significa que el campo de fuerza de CHARMM utilizado para este surfactante tampoco refleja las propiedades

adecuadamente y por lo tanto demuestra la importancia de la reparametrización de este campo de fuerza.



Figura 41: Micela de SB3-12 en el campo de fuerza original. Se muestra como las moléculas se separan de la micela.

Al igual que la micela de SDS se realizaron las mismas estrategias para intentar equilibrar la micela en el campo de fuerza original, sin embargo, no fue posible. Pero al reparametrizar la solubilidad, esto se solucionó.

6.2.3 Solubilidad del SB3-12

A continuación se presentan las configuraciones finales y las gráficas correspondientes a los perfiles de densidad para los sistemas construidos con la betaína SB3-12 disuelto en agua. En las figuras de las siguientes subsecciones de solubilidad podrá observarse las configuraciones finales después de 30ns de simulación y una medición de los perfiles de densidad en el promedio de los últimos 10ns.

Solubilidad con 250 moléculas de SB3-12 y 4000 moléculas de agua

Al igual que en la solubilidad de los otros tensoactivos, se debe de enfocar en la fase rica en agua y después aplicar la ecuación 11. El valor encontrado para la solubilidad en esta simulación y gracias a al perfil de densidad de la figura 42, se puede calcular que la solubilidad está alrededor de 853.09 g/L



Figura 42: Configuración final de la betaína SB3-12 de una simulación de 30 ns y gráfica de los perfiles de densidad en los últimos 10ns.

El valor experimental para la solubilidad de la betaína es de 355.55 g/L [51], lo que significa que el valor obtenido en la simulación esta muy por encima. Claramente puede verse en la gráfica y en la imagen de la configuración final de la figura 42, que el tensoactivo se dispersa a lo largo del sistema, y ni siquiera se micela.

Solubilidad con 500 moléculas de SB3-12 y 4000 moléculas de agua

Para este sistema puede observarse que el tensoactivo SB3-12 se dispersa en todo el volumen sin formar micelas, además de que no existe una fase rica en agua, como puede observarse en el perfil de densidad de la figura 43, además, si se aplicará la ecuación 3 para este perfil de densidad daría un resultado de 2328 g/L, lo cuál es demasiado incongruente, para este tipo de valores se dice que el soluto tiene solubilidad total.



Figura 43: Configuración final de la betaína SB3-12 de una simulación de 30 ns y gráfica de los perfiles de densidad en los últimos 10ns

Se observa que el modelo CHARMM para el campo de fuerza del tensoactivo SB3-12 tiene una alta solubilidad.

Solubilidad con 500 moléculas de SB3-12 y 9300 moléculas de agua

Se tiene nuevamente un sistema en el que el solvente se encuentra en mayor cantidad que el soluto, pero en esta ocasión, debido al comportamineto que se ha estado viendo en la betaína del modelo CHARMM, se puede observar en el perfil de densidad de la figura 44, que existe una región con mayor cantidad de agua que de betaina y se podrá aplicar la ecuación 11.



Figura 44: Configuración final de la betaína SB3-12 de una simulación de 30 ns y gráfica de los perfiles de densidad en los últimos 10ns

La solubilidad de la betaína en este sistema es de 27.5 g/L. Pero al analizar y comparar con los demás tensoactivos, se da evidencia que los otros tensoactivos tenian solubilidad de 0 en este tamaño de sistema en particular, y al observar el valor tan elevado para la solubilidad del SB3-12 se puede comprender que incluso en este sistema, existan moléculas de tensoactivo que no se mantengan en forma micelar y por lo tanto se mueven hacia cualquier región del sistema.

Por lo tanto, se puede asegurar que este tamaño de sistema no otorga información confiable, debido a los valores tan cambiantes de solubilidad y porque, por definición, no saturamos la solución con el soluto en cuestion.

Solubilidad con 1000moléculas de SB3-12 y 4000 moléculas de agua

Puede verse en la imagen de la configuración final después de 30 ns de simulación en la figura 45, se puede observar como el tensoactivo SB3-12 se dispersa a lo largo de todo el sistema, en comparación con los otros tensoactivos que permanecian juntos como formando micelas.



Figura 45: Configuración final del sistema de 1000SB3-12 y 4000 aguas (izquierda) y gráfica del perfil de densidad de los últimos 5ns

De acuerdo al perfil de densidad de la figura 45 y debido a que no existe una fase rica en agua, se tiene una solubilidad demasiado elevada por lo que se dice que existe solubilidad total del soluto. Por lo tanto podemos concluir que el modelo de CHARMM para el tensoactivo SB3-12 falla mucho al momento de reproducir la solubilidad y por lo tanto es imposible mantener la micela unida para este surfactante y es muy importante trabajar una reparametrización.

6.3 REPARAMETRIZACIÓN DEL SB3-12

Como se vio anteriormente, el modelo actual de CHARMM, para el caso de la betaína SB3-12, reproduce solamente de manera efectiva el valor de la tensión superficial, pero no es el caso para la micela y para la solubilidad, la cual se encuentra en valores muy por encima de lo esperado, se puede concluir que al ser un modelo tan soluble y que no presenta mucha atracción entre sus moléculas la micela no logra mantenerse unida.

Entonces, para la reparametrización de este tensoactivo, se comenzó con un estudio del comportamiento de la solubilidad dependiendo de las cargas (figura 46) y se encontró que una modificación del +120% en la distribución nos daba un valor bastante cercano al dato experimental.



Figura 46: Ajuste porcentual en la distribución de cargas del campo de fuerza de la betaína SB3-12. Los símbolos azules presentan los valores calculados de la solubilidad y la línea horizontal negra es el valor experimental.

Según el estudio que se realizó con respecto a las cargas en la figura 46, puede observarse que el valor de la solubilidad de la betaína se encontraba en su máximo valor y este comienza a disminuir conforme el valor de las cargas va en aumento porcentual hasta alcanzar el valor experimental. Además, en los perfiles de densidad (figura 47) calculados en las diferentes simulaciones se puede observar como comienza a existir una zona que es rica en agua en la que puede ser medida la solubilidad.



Figura 47: Perfiles de densidad de la betaína SB3-12 y el agua dependientes de la distribución de carga. Las líneas punteadas corresponden al perfil de densidad del agua y las líneas sólidas al perfil de densidad del tensoactivo.

60

Tomando en cuenta los valores encontrados para la solubilidad y los perfiles de densidad de las simulaciones con aumentos del 100%, 110% y 120%; se estableció que el segundo paso de la reparametrización, es decir, la modificación del parámetro ε_{LJ} en el campo de fuerza de la betaína en el sistema de la interfase líquido-vapor para llegar a la tensión superficial experimental, se aplicara a estos tres diferentes sistemas, pues anteriormente se explicó cómo el aumento o disminución en, ambos, la distribución de cargas y en el parámetro ε_{LJ} modifica el valor de S_B y γ .

Para el caso de la tensión superficial con el ajuste de +120% en la distribución de cargas de la betaína SB3-12 y varios ajustes en el parámetro ε_{LJ} se tienen los valores de la tabla 11. Puede notarse que la tensión superficial ha alcanzado su máximo alrededor de $\gamma = 20 \ mN/m$. Es por eso que se mandaron también los sistemas con el ajuste de +100% y +110% en la distribución de cargas.

	+120%q	+120%q	+120%q	+120%q		+120%q	+120%q	+120%q
ORG	-30%eps	-20%eps	-10%eps	-5%eps	+120%q	+5%eps	+20%eps	+30%eps
32.79	17.95	20.53	21.12	19.39	14.66	9.95	9.6	3.4

Tabla 11: Valores encontrados para la tensión superficial en mN/m de la betaína SB3-12 con +120 % q y para diferentes ajustes de ε_{LI} .

Los resultados para la tensión superficial con un ajuste del +110% en cargas fue de $\gamma_{SB3-12} = 16.78 \ mN/m$, y para +100% de $\gamma_{SB3-12} = 29.28 \ mN/m$. Este último resultado se encuentra más cercano del valor experimental que es de $\gamma = 32.79 \ mN/m$, por lo que se procede a usar este único ajuste para la simulación de dinámica molecular de la micela de betaína.



Figura 48: Izquierda: Micela de betaína SB3-12 después de 20 ns de simulación y un ajuste en la distribución de cragas de 100%. Derecha: Radio de giro de la micela.

La micela de betaína SB3-12 después de la reparametrización y con 20 ns de simulación puede observarse en la figura 48, en la cual, las moléculas de tensoactivo forman una estructura micelar estable; esta cuenta con un número de agregación de 55 moléculas, lo cual está en concordancia con el dato experimental, y radio de la micela de $R_s = 2.2582nm$ cuando el experimento se encuentra en un valor de 2.15nm [38].

Por lo tanto, los valores para las propiedades objetivo, tanto las originales, obtenidas con los parámetros iniciales de CHARMM y las finales, después de la reparametrización, pueden observarse en la tabla 12.

		SDS			SDBS			SB3-12	
	Exp.	Original	Rep.	Exp.	Original	Rep.	Exp.	Original	Rep.
$S_B \left[\frac{g}{L}\right]$	100	747.45	94.33	0.1	3.3	0.133	355.55	2328.19	395.79
$\gamma \left[\frac{mN}{m}\right]$	39.5	44.378	34.88	33.75	73.708	33.5	32.79	32.79	29.28
R [nm]	1.9 2.23		2.13	1.98 2.31	2.02	1.99	2.15		2.26

Tabla 12: Resultados de las propiedades objetivo para los tres tensoactivos, valor experimental, para el campo de fuerza original y para el reparametrizado respectivamente.

En conclusión, la metodología de reparametrización usada para estos tres tensoactivos fue mejorada al usar la solubilidad como una de las propiedades objetivo. El SDS tuvo una modificación de +20% en la distribución de cargas, -20%

en el parámetro ε_{LJ} y una disminución de -1% en σ_{LJ} . Por otro lado, el SDBS tuvo un escalamiento en las cargas atómicas del +10% y de +30% en el parámetro de energía de L-J, mientras que la betaína sufrió solamente una modificación del +100% en su distribución de cargas y los parámetros de Lennard-Jones quedaron intactos.

La metodología de reparametrización de los campos de fuerza se ha generalizado para aplicarla a campos de fuerza de diferentes moléculas, esto dio como resultado la publicación de tres artículos:

- J.A.D. Alva-Tamayo, I. Guillén-Escamilla, G.A. Méndez-Maldonado, J.G. Méndez-Bermúdez. Improving 1-propanol Force Field: a New Methodology. J. Mol. Modeling 28 139 (2022).
- J.G. Méndez-Bermúdez, I. Guillén-Escamilla, G.A. Méndez-Maldonado, J.A.D. Alva-Tamayo. Argon force field revisited: a molecular dynamic study. J. Phys. Commun. 6 041002 (2022).
- I. Guillén-Escamilla, J.A.D. Alva-Tamayo, G.A. Méndez-Maldonado, J.G. Méndez-Bermúdez. CHARMM/UA surfactant force field based on solubility. Molecular Simulation. En progreso.

En el siguiente capítulo se usan los tensoactivos reparametrizados, de manera pura y en mezclas, para realizar un estudio acerca de la dispersión de nanotubos de carbono. Se retoma el trabajo de tesis de la maestría, en el cual, se proponía al dodecanol como agente dispersor (puesto que es considerado como un tensoactivo no iónico) o como un optimizador de los efectos de los tensoactivos. De la misma manera se usa el 1-propanol para comparar los resultados obtenidos entre los dos alcoholes.

63

CAPÍTULO 7. DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE TENSOACTIVOS

El átomo de carbono presenta diferentes alotropías, es decir, se pueden estructurar de maneras distintas y pueden presentar una hibridación sp³ o sp², en el primer caso se encuentran los diamantes que forman una estructura cristalina tetraédrica extremadamente rígida y para el segundo caso se tiene al grafito, grafeno, fulerenos y nanotubos (figura 49).



Figura 49: Estructuras de las diferentes alotropías del carbono. Extraída de Álvarez 2015 [52].

Los CNT fueron descubiertos en 1991 por Ijima [53] y aunque estos nanotubos ya habían sido observados anteriormente, Ijima fue el primero en reconocerlos y describir su estructura. Desde su descubrimiento, los CNT han sido motivo de amplias investigaciones debido a que exhiben muy buenas propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas, así como una alta estabilidad química y, además, debido a sus excepcionales características pueden ser usados en un amplio rango de aplicaciones, por ejemplo, en adsorción de contaminantes [54], pero también en biomédica, nanocompuestos, electrónica, óptica, biológicas, médicas y sensores [2,3,54]. Pero como se había mencionado anteriormente, debido a las fuertes interacciones de van der Waals que existen entre las paredes de los nanotubos, al

momento de ser sintetizados estos tienden a aglomerarse en grupos de varios cientos de nanotubos [55].

Desde el punto de vista estructural existen dos tipos de nanotubos de carbono, los monocapa o de una sola pared (SWCNT por sus siglas en inglés – single walled carbon nanotubes) y los multicapa (MWCNT por sus siglas en inglés – multi walled carbon nanotubes), ambos construidos por láminas de grafeno enrolladas en forma de cilindro y cuyos extremos pueden o no estar cerrados. Los MWCNT están formados por varias capas de grafeno enrolladas de manera concéntrica (figura 50).

En los estudios que se han realizado acerca de los MWCNT se ha encontrado que la distancia entre capas puede ser de entre 3.4 y 3.9 Å, además, dependiendo del número de capas, el diámetro interno de los MWCNT varia de 0.4 nm y hasta unos pocos nanómetros y el diámetro externo puede hallarse desde 2 nm y hasta 30 nm. Por otro lado, los nanotubos de una sola pared pueden diferir desde 0.4 y hasta 3nm [56].



Figura 50: Representación de los diferentes nanotubos de carbono. Extraída de Álvarez 2015 [52].

Los índices de Hamada (n, m), sirven para clasificar a los nanotubos de carbono de una sola pared a partir de cómo están organizados y orientados los hexágonos de la hipotética lámina de grafeno al momento de ser enrollada y tomando como referencia un vector sobre la red al cual se le conoce como vector quiral. Existen tres posibles tipos de nanotubos de carbono, los cuales son armchair, zigzag y quirales (figura 51) [57-59].

65


Figura 51: a) Representación de la lamina de grafeno antes de ser enrollada a lo largo de un vector para formar un nanotubo de carbono de una sola pared. b) Los tres tipos de nanotubos de carbono. Saifuddin 2013 [60]

El vector quiral está representado por los índices de Hamada, lo cual nos ayuda a determinar lo siguiente:

- 1. Cuando m = 0 el nanotubo es llamado zigzag.
- 2. Si m = n el nanotubo que se forma es del tipo armchair.
- 3. Cualquier otra combinación, es decir, $m \neq n$ y $m \neq 0$, el nanotubo se conoce como nanotubo de carbono quiral [57-59].

En la presente tesis se utilizan los CNT de una sola pared y de tipo armchair para medir los efectos de los tensoactivos como dispersor, pues como ya se mencionó, los CNT tienden a agruparse debido a que existe entre ellos una fuerte interacción de van der Waals.

7.1 DETALLES COMPUTACIONALES Y CAMPO DE FUERZA

El modelo de CHARMM sigue utilizándose para modelar el campo de fuerza de los CNT y los modelos de agua utilizados en esta sección son el TIP3P/pesado y TIP3P. Se usan 2 nanotubos de carbono en un ensamble isotérmico-isobárico (NPT) con 8000 moléculas de agua. Las condiciones a la que se realiza la simulación es 310 K y una presión de 1 bar, siguiendo la idea de Uddin *et al.* 2012 [4]. El tiempo de simulación es de 30 ns con un paso de tiempo de 1 fs. Los nanotubos construidos



fueron armchair (5,5) con 11 réplicas en CHARMM-GUI (<u>https://charmm-gui.org</u>) [23,24,61], una longitud de 2.71 nm y un diámetro de 6.8 Å (figura 52).



Figura 52: Nanotubo de carbono armchair (5,5)

Los parámetros de Lennard-Jones para los átomos que conforman el CNT pueden ser observados en la tabla 13 y el campo de fuerza establecido para las interacciones de enlace, angular y diedros se encuentran en la tabla 14.

Átomo	Carga (q)	σ _{LJ} [nm]	ε _{LJ} [kJ mol ⁻¹]
Н	0.000	0.2420037	0.1255200
С	0.000	0.3550053	0.2928800

Tabla 13: Parámetros de L-J del nanotubo de carbono.

Para medir la dispersión de CNT se usó una función para determinar la distancia que presentan los CNT a lo largo de toda la simulación y se realizaron dos pruebas diferentes para verificar en qué condiciones se presentan mejores resultados, es decir, en una primera prueba los nanotubos se estuvieron moviendo a lo largo de las tres dimensiones en la caja de simulación de tamaño $6.25 \times 5.25 \times 525 \ nm^3$; en una segunda prueba se permitió el movimiento solo en el plano *xy* y se mantuvieron paralelos. En ambos casos se inició con una configuración en la que los 2 CNT se encontraban a una distancia aproximada de 2nm y de esa manera permitir a los nanotubos interactuar para aglomerarse o para dispersarse.



	Enlace	b_0	[nm]	k_b	[kJ mol⁻¹ n	m⁻²]	
	C - C	0.13	0.1375000		255224.0		
	C – H		0.1080000		284512.0		
		1					
Ángulo	$\theta_0 [grate{-1.5,00}]$	udos] k	ց[kJ mol⁻¹ r	ad⁻²]	r ₁₃ [nm]	k _{UB} [⟨J mol⁻¹ nm⁻²]
C - C - C	120 .	0	334.720	00	0.241620	29	9288.00
C - C - F	l 120.	0	251.040	00	0.215250	18	3409.60
	I						
Die	dro	ϕ_s [gr	ados]	$k_{\phi}[$	kJ mol ⁻¹]	Multi	plicidad
C – C -	- C – C 180		0000	12	.97040		2

Tabla 14: Parámetros de enlace, angular y diedros de los nanotubos de carbono respectivamente.

17.57280

10.04160

2

2

C – C – C – H | 180.0000

H - C - C - H 180.0000

Según como se había propuesto al inicio de este trabajo de tesis, se construyeron varios sistemas para verificar con qué mezcla de tensoactivos y a cuál concentración, se optimiza la distancia entre los nanotubos. Las mezclas se estuvieron realizando en pares y una cantidad neta de 30 moléculas de tensoactivo en concentraciones de 100%-0%, 80%-20%, 60%-40%, 50%-50%, 40%-60%, 20%-80% y 0%-100%. Las mezclas construidas fueron SDBS/SB3-12, SDS/SB3-12, SDBS/dodecanol, SDS/dodecanol, SB3-12/dodecanol, SDS/1-propanol, SDS/1-propanol y SB3-12/1-propanol.

Las moléculas de dodecanol y 1-propanol se usan como una continuidad al trabajo de tesis de maestría de Alva 2020 [13]. El dodecanol es un tensoactivo no iónico, mientras que el 1-propanol del artículo de Alva *et al.* 2021 [18], se usa como propuesta para observar el efecto que tiene este alcohol de cadena corta sobre la dispersión de los CNT.

7.2 DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE MEZCLAS DE TENSOACTIVOS

La dispersión de nanotubos de carbono se midió por medio de la distancia que presentaron estos mismos a lo largo de la simulación de 30ns y se tomó en cuenta solo el promedio de los últimos 5ns. Las concentraciones de las diferentes mezclas se analizaron mediante la propuesta de la siguiente expresión

$$X_{T1/T2} = \frac{C_{T1}}{C_{T1} + C_{T2}},\tag{15}$$

en donde:

 $X_{T1/T2} \times 100$ es la concentración porcentual del tensoactivo *T*1, (1 - $X_{T1/T2}$) × 100 es la concentración porcentual del tensoactivo *T*2, C_{T1} es el número de moléculas del tensoactivo *T*1, C_{T2} es el número de moléculas del tensoactivo *T*2.



Figura 53: Distancia entre los nanotubos de carbono dependiente de la concentración usando TIP3P/pesado. Línea negra y roja, mezcla de SDBS con betaína. Línea verde, mezcla de SDBS con dodecanol. Linea azul, mezcla de SDS y dodecanol. Línea naranja, mezcla de betaína y dodecanol.

De esta manera, puede observarse en la figura 53 los diversos resultados que se obtuvieron después de las simulaciones de dinámica molecular usando TIP3P/pesado. Para el caso de la mezcla de los tensoactivos SDBS y betaína SB3-12, se hizo una pequeña prueba que consistió, como se explicó en la subsección anterior, en permitir el movimiento del CNT a lo largo de las tres dimensiones (figura 53 línea roja) y el de solo permitírselo en el plano xy (figura 53 línea negra). Los resultados muestran que el permitir el libre movimiento de los nanotubos (simulacionalmente hablando) no aporta información relevante al momento de querer estudiar el efecto de los tensoactivos en la dispersión de los nanotubos. Por lo tanto, las demás simulaciones solo se realizaron con el movimiento restringido en el eje z.

En los casos en donde se presenta mayor distancia y, por lo tanto, mejor dispersión, es en aquellas simulaciones en donde los tensoactivos se hallan en concentración del 100% y en la mezcla de $X_{SDBS/dodecanol} = 0.8$. En las mezclas restantes, se puede observar que las distancias se encuentran en valores alrededor del rango de 0.5 y 1 nanómetro.



Figura 54: De izquierda a derecha, gráfica de la distancia entre nanotubos con 30 moléculas de SDBS e imagen de la configuración final después de 30 ns de simulación.

En la figura 54 podemos observar como los CNT se mantienen dispersos durante la dinámica molecular, además, de la manera en la que las moléculas de SDBS envuelven a los nanotubos impidiendo su aglomeración. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las moléculas de tensoactivo también rodeaban a los nanotubos, pero no lograban separarlos del todo, como puede observarse en la figura 55, la cual corresponde a la DM de la mezcla de $X_{SDBS/SB3-12} = 0.8$, es decir, 24 moléculas de SDBS y 6 de betaína SB3-12.



Figura 55: Izquierda, configuración inicial de la mezcla de 24 SDBS y 6 betainas. Derecha, configuración final después de 30ns de simulación.

Las gráficas individuales y las imágenes de las configuraciones finales de las mezclas de tensoactivos más representativas, pueden ser encontradas en el anexo 3, en conjunto con los diferentes modelos de agua.

Es importante recordar que el agua es uno de los compuestos más complicados para describirlos simulacionalmente, es por eso que existen diferentes modelos de agua, como son, el TIP3P, TIP3P/pesado, TIP4P, TIP4P/ ε , TIP4P/2005, SPC, etc. por mencionar algunos, pero aún no existe alguno que describa todas las propiedades experimentales del agua, es por eso que se debe de elegir con cuidado qué modelo usar para las simulaciones, de lo contrario se debe de probar con varios modelos y elegir el más adecuado, tal es el caso del TIP3P que es usado por la compatibilidad que tiene con el campo de fuerza CHARMM.

A continuación, se presentan algunas gráficas de concentración. En la figura 56 se muestra la distancia promedio que tuvieron los nanotubos de carbono en los últimos 5ns de un total de 30ns de simulación usando el modelo TIP3P/pesado, puede observarse una dispersión mayor en los casos donde se encuentra el SDBS en una concentración del 100%, después le siguen en el siguiente orden: $(X_{SDBS/dodecanol} = 0.8) > (X_{SDS/T2} = 1) > (X_{SDS/SB3-12} = 0.8) > (X_{SDS/SB3-12} = 0.5) > (X_{SDS/propanol} = 0.4) > (X_{SDS/SB3-12} = 0.2) > (X_{SDS/propanol} = 0.8) > (X_{SDS/propanol} = 0.6) > (X_{SDS/SB3-12} = 0.4) > (X_{SB3-12/T2} = 1).$





Figura 56: Distancia entre los nanotubos de carbono dependiente de la concentración usando TIP3P/pesado.

Se realizó también un estudio de la dispersión de los CNT pero usando el modelo de agua normal TIP3P, los resultados pueden observarse en la figura 57 y puede notarse que el SDBS ya no coincide con los resultados de la figura 56 y los únicos resultados consistentes con el TIP3P/pesado son: ($X_{SB3-12/T2} = 1$), ($X_{SDS/SB3-12} =$





Figura 57: Distancia entre los nanotubos de carbono dependiente de la concentración usando TIP3P.

Es evidente la falta de alguna técnica que nos indique cuál modelo de agua es más efectivo, es por eso que se deben realizar pruebas para ver que resultados son consistentes. En la figura 58 se muestran dos gráficas más sobre concentración, la gráfica izquierda muestra un barrido de las concentraciones de SDS con propanol usando diferentes modelos de agua y un campo de fuerza diferente, el OPLS/AA, y existe una concentración que es consistente con los tres modelos de agua, la concentración $X_{SDS/propanol} = 0.8$, es decir, 80% tensoactivo SDS y 20% propanol, o lo que es lo mismo, 24 moléculas de SDS y 6 moléculas de propanol.



Figura 58: Graficas de distancia promedio de los nanotubos de carbono dependiente de la concentración.

En la gráfica derecha de la figura 58, se realiza una comparación entre 2 modelos de agua (normal y pesado) y dos campos de fuerza del SDS. Al momento de realizar la reparametrización del SDS se llegó a dos diferentes reparametrizaciones (tabla 15), en una de ellas el campo de fuerza fue modificado en el parámetro σ_{LJ} y en el otro no, sacrificando en el primero, un poco el valor de la tensión superficial para ajustarse al valor de la solubilidad y el número de agregación de la micela. Este ajuste se refleja en los casos en donde la concentración del SDS es mayor, a partir de $X_{SDS/SB3-12} = 0.8$ y de esa manera, el campo de fuerza con el σ_{LJ} modificado dispersa mejor los nanotubos.

SDS					
	Exp.	Original	$+20\% q - 20\% \varepsilon_{LJ} - 1\% \sigma_{LJ}$	$+20\%$ q $-20\%\varepsilon_{LJ}$	
$S_B \left[\frac{g}{L}\right]$	100	747.45	94.33	91.22	
$\gamma \left[\frac{mN}{m}\right]$	39.5	44.378	34.88	41.05	
P [nm]	1.9 - 2.23		2.13	2.14	
κ [μμι]	60 moléculas		59 moléculas	57 moléculas	

Tabla 15: Valores de las propiedades objetivo para dos diferentes reparametrizaciones del campo de fuerza del SDS.

En la figura 58b puede observarse que los valores son consistentes en dos concentraciones, en $X_{SDS/SB3-12} = 0$ y $X_{SDS/SB3-12} = 0.4$, que sería una concentración con 30 moléculas de betaína SB3-12 y la otra con 12 moléculas de SDS y 18 de SB3-12 respectivamente.

En conclusión, los datos más prometedores y que mantienen consistencia para los diferentes modelos de agua usados y los diferentes campos de fuerza, son aquellas mezclas y concentraciones definidas por:

- $(X_{SB3-12/T2} = 1)$
- $(X_{SDS/propanol} = 0.8)$
- $(X_{SDS/SB3-12} = 0.4)$

Para verificar la estabilidad del sistema se usa el PMF para obtener un perfil de energía libre que describa la fuerza promedio entre los nanotubos de carbono y de esa manera verificar la estabilidad del sistema.

7.3 POTENCIAL DE FUERZA MEDIA

La energía libre (energía libre de Gibbs o entalpía libre, ΔG) es una cantidad fundamental en termodinámica o mecánica estadística. Esta teoría menciona que la energía libre de Gibbs y también de Helmholtz, dicta la estabilidad de un sistema bajo un conjunto canónico (NVT) o isotérmico-isobárico (NPT), respectivamente, ya que determina los equilibrios de fase, como los puntos de fusión, ebullición y la presión de los vapores saturados, los equilibrios químicos tales como solubilidades, constantes de unión y disociación y los cambios conformacionales [62,63].

Según Berendsen (2007) [63] La energía libre de Gibbs, al poseer un término entrópico -TS; es más difícil de obtener, puesto que está definida por una integral a lo largo del espacio fase a diferencia de la energía que es un promedio del ensamble. Y solo cuando el sistema está bien localizado en el espacio es posible aproximar la integral multidimensional para una determinación directa de la entropía. Las energías libres de los subestados se pueden evaluar directamente a partir de trayectorias o conjuntos completamente equilibrados que contienen todas las regiones accesibles del espacio configuracional. Una vez que el espacio configuracional ha sido subdividido en subestados o conformaciones (posiblemente basado en un análisis de conglomerados de estructuras), la energía libre de cada subestado se determina por el número de configuraciones observadas en cada subestado. También se puede observar la densidad de configuraciones a lo largo de un parámetro definido a menudo llamado parámetro de orden o coordenada de reacción, que es una función de las coordenadas y derivar el potencial de la fuerza media a lo largo de ese parámetro [63].

El PMF cumple con los requisitos para proporcionar la evolución de la energía libre, siempre que se pueda definir una coordenada de reacción. Según Hénin y Chipot (2004) [64] el PMF es el trabajo reversible suministrado para llevar dos partículas solvatadas de una separación infinita a una distancia de contacto:

$$w(r) = -\frac{1}{\beta} \ln g(r), \tag{16}$$

donde:

 $g(r) \rightarrow$ es la función de correlación a pares de dos partículas,

$$\beta = \frac{1}{k_{\scriptscriptstyle B}T} ,$$

 $k_B \rightarrow$ es la constante de Boltzman,

 $T \rightarrow$ es la temperatura.

El PMF ha sido extendido a una gran cantidad de coordenadas de reacción que va más allá de una simple distancia entre átomos o moléculas. En esta perspectiva, la generalización de la expresión anterior no es rigurosa. Por esta razón, a menudo se ha decidido adoptar una definición adecuada para cualquier tipo de coordenada de reacción, ξ [64].

$$A(\xi) = -\frac{1}{\beta} \ln P(\xi) + A_0$$
 (17)

donde, $A(\xi)$ es la energía libre del estado definida por un valor particular de ξ , el cual corresponde a una superficie iso- ξ del espacio fase. A_0 es una constante y $P(\xi)$ es la densidad de probabilidad para encontrar el sistema químico en ξ [64].

Por lo tanto, el cálculo de la energía libre es un tema central en la simulación molecular y se han desarrollado muchos métodos para este propósito. En este capítulo se explorarán el Umbrella Sampling (US) y el Weighted Histogram Analysis Method (WHAM).

El análisis más común llevado a cabo por las simulaciones de US con ayuda del método WHAM es la obtención del PMF, que producirá la energía libre de Gibbs para el proceso de unión-desunión. El valor ΔG , es simplemente la diferencia entre los valores más alto y más bajo de la curva de PMF, siempre que los valores de PMF converjan a un valor estable.

7.3.1 Umbrella Sampling

El Umbrella Sampling es un método eficiente para calcular la energía de enlace entre dos especies, y dado que la energía libre se relaciona a la probabilidad en equilibrio térmico, la mayoría de los métodos se basan en funciones de distribución de probabilidad. La energía de enlace (ΔG_{enlace}) se deriva del PMF, extraído de una serie de simulaciones de US. Se generan una serie de configuraciones iniciales, cada una correspondiente a una ubicación en la que la molécula de interés se restringe armónicamente al aumentar la distancia del centro de masa (COM, por sus siglas en inglés – center of mass) de algún otro grupo a partir de un potencial auxiliar denominado potencial Umbrella. Esta restricción permite a la molécula de interés recorrer el espacio de la caja de simulación en una región específica a lo largo de una coordenada de reacción definida entre los dos grupos. Las ventanas deben permitir un ligero traslape de las posiciones de las moléculas para la reconstrucción adecuada de la curva PMF.

Los pasos para dicho procedimiento son:

- 1. Generar una serie de configuraciones a lo largo de un solo grado de libertad (coordenada de reacción).
- 2. Extraer cuadros de la trayectoria (ventanas de muestreo) en el paso uno que correspondan al espacio deseado del COM.
- 3. Ejecutar simulaciones de US en cada configuración para restringirlo dentro de una ventana correspondiente a la distancia elegida de los COM.
- 4. Utilizar el método WHAM para extraer el PMF y calcular ΔG_{enlace} .

7.4 POTENCIAL DE FUERZA MEDIA ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO

Simulación de dinámica molecular fue usada para calcular el potencial de fuerza media que gobierna las interacciones entre nanotubos de carbono en un sistema conformado por agua y surfactantes. Se estudia un par de CNT armchair (5,5) con una longitud de 2.71 nm y un diámetro de 6.8 Å (figura 59) abiertos y de una sola pared.

El PMF entre los dos nanotubos de carbono puede ser expresado similar a la ecuación 17 como

$$W = f(r) = -\frac{1}{\beta} \ln P(r) + W_0.$$
 (18)



Figura 59: Orientación de los CNT

Donde *r* es la distancia entre los COM del CNT1 y el CNT2 y P(r) es la probabilidad de encontrar al sistema con una *r* específica.

Simulaciones de US fueron usadas para determinar el PMF y la ΔG para sistemas particulares a lo largo de la coordenada de reacción r. En este caso, la reacción coordenada corresponde al eje z. En las simulaciones se usaron 16-18 ventanas de muestreo y la coordenada de reacción r fue desde 0.9nm hasta 3.5nm, para determinar, por medio del método WHAM, las curvas del PMF para 4 sistemas diferentes, que fueron los que dieron mejor resultados en la dispersión:

- $(X_{SB3-12/T2} = 1)$
- $(X_{SDS/propanol} = 0.8)$
- $(X_{SDS/SB3-12} = 0.4)$
- 2 CNT con pura agua.

La curva del potencial de fuerza media para 2 nanotubos de carbono en un sistema con 8000 moléculas de agua se presenta en la figura 61. En ella se realizaron simulaciones de US de 5ns en cada una de 23 ventanas de muestreo, además de una regresión de orden superior (línea roja) para comprender mejor ciertas zonas importantes de la curva de PMF.

Según el trabajo de Uddin *et al.* (2011) [4], la profundidad del pozo de potencial es la ubicación de mínimo contacto (MC) que es aproximadamente a 1.3nm, como puede verse en la figura 60, además los nanotubos presentan un estado de máxima desolvatación (MD) a una distancia de 1.99nm, esto significa que las moléculas de agua tienden a moverse entre los CNT causando una energía libre desfavorable para los CNT (es decir, una barrera de energía). El valor más alto de MD contribuye a una mejor disociación entre los CNT. Los otros dos estados favorables (mínimos) son: el mínimo separado por solvente (MSS) que se encuentra aproximadamente a 1.77nm y el tercer mínimo (TM) en un aproximado de 2.3nm; se refieren al agua estable de una y dos capas, respectivamente, entre los CNT después de la ubicación de máxima desolvatación.



Figura 60: Línea negra: Potencial de fuerza media en función de la distancia entre los centros de masa de los nanotubos de carbono y sin efectos de tensoactivos. Línea roja: Un refinamiento del potencial de fuerza media a través de una regresión de orden superior.

En las figuras siguientes, se pueden observar los resultados del PMF para la mezcla de SDS y betaína a diferentes concentraciones, además de realizarse una comparación entre la grafica del PMF y la distancia entre nanotubos calculada anteriormente.



Figura 61: Izquierda: Un refinamiento en el potencial de fuerza media para dos nanotubos de carbono sin efecto de tensoactivos. Derecha: Gráfica de la distancia entre nanotubos de carbono a lo largo de una simulación de 30ns.

En la figura 61, se realizó el US con un refinamiento de 23 ventanas de muestreo y una simulación de 10ns para cada ventana a un paso de 0.001ps. De acuerdo a la gráfica del PMF se puede determinar que la energía libre de Gibbs aproximada es de 15.3 *kcal/mol*. La variabilidad entre los valores del PMF calculados a partir de la figura 60 y 61 se debe a la diferencia de tiempo extra que tuvieron para interactuar los CNT y los tensoactivos en cada ventana de muestreo.

Potencial de fuerza media para la mezcla 12 SDS + 18 SB3-12

Uno de los resultados prometedores para la dispersión de CNT al momento de calcular la distancia entre los nanotubos fue la de 12 moléculas de SDS con 18 de betaína, es decir una concentración $X_{SDS/SB3-12} = 0.4$.



Figura 62: En orden: Curva de PMF para dos CNT a una concentración de $X_{SDS/SB3-12} = 0.4$. Gráfica de la distancia entre nanotubos de carbono a lo largo de una simulación de 30ns. Imagen de la configuración final para la dispersión de CNT.

De acuerdo a la curva de PMF de la figura 62, se tiene $\Delta G \approx 8 \, kcal/mol$, una zona de MC alrededor de 1.4nm, una zona de MD de 2nm que también pudiera considerarse como una zona crítica en la que el CNT tiende a juntarse o separarse, como puede observarse también en la gráfica de la distancia entre nanotubos; tiene una zona de MSS entre 2nm y 3nm.

Potencial de fuerza media para la mezcla 15 SDS + 15 SB3-12

Se puede decir que un valor de $\Delta G = 0$ indica que un sistema esta en equilibrio, o si $\Delta G < 0$ señala espontaneidad, por esa razón se busca valores de ΔG cercanos a cero.



Figura 63: En orden: Curva de PMF para dos CNT a una concentración de $X_{SDS/SB3-12} = 0.5$. Gráfica de la distancia entre nanotubos de carbono a lo largo de una simulación de 30ns. Imagen de la configuración final para la dispersión de CNT.

De la figura 63 puede determinarse que se tiene un $\Delta G \approx 9.9 \ kcal/mol$ y que a pesar de que los nanotubos no tuvieron una dispersión efectiva, la curva del PMF determina una estabilidad al converger a cierto valor, además un ΔG bajo indica que el sistema casi esta en equilibrio. En adición, la gráfica de distancia entre los nanotubos muestra que estos tienden a permanecer juntos a una distancia de aproximadamente 0.64nm, en conclusión, este sistema también es estable pero no tiene dispersión de los CNT.

Potencial de fuerza media para la mezcla 30 SB3-12 y 24SDS+6PROH (TIP3P/normal)

Los otros dos resultados prometedores que mejor dispersaron los CNT es el de betaína SB3-12 de manera pura y el de concentración de $X_{SDS/propanol} = 0.8$. Ambos tienen un valor de ΔG bajo de $\Delta G \approx 5 \ kcal/mol$ y de $\Delta G \approx 7.5 \ kcal/mol$ respectivamente.



Figura 64: En orden: Curva de PMF para dos CNT 30 moléculas de SB3-12. Gráfica de la distancia entre nanotubos de carbono a lo largo de una simulación de 30ns. Imagen de la configuración final para la dispersión de CNT.

En la figura 64, en la curva del PMF podemos observar que la ubicación de mínimo contacto se encuentra alrededor de 1.4nm, sin embargo, la curva no converge claramente a algún valor constante para poder decir que el sistema es estable, por lo tanto, el valor de $\Delta G \approx 5 \ kcal/mol$ podría no ser correcto sino hasta que la curva del potencial converja.



Figura 65: Izquierda, Curva de PMF para dos CNT a una concentración de $X_{SDS/propanol} = 0.8$. Derecha, Gráfica de la distancia entre nanotubos de carbono a lo largo de una simulación de 30ns.

Para el caso de 24 moléculas de SDS y 6 moléculas de propanol, si se tiene una convergencia hacia un valor constante de la curva del PMF (figura 65, izquierda), por lo que se puede calcular un valor de $\Delta G \approx 7.5 k cal/mol$, además, se tiene una ubicación de MC alrededor de 1.4nm, un MD entre 2.25nm y 3nm, se tiene un MSS de aproximadamente 1.8nm y un TM a partir de 3nm, lo cual concuerda con la gráfica de distancia entre CNT (figura 65, derecha).

A continuación se presentan (tabla 16) algunos resultados obtenidos en el cálculo de la energía libre de Gibbs. A pesar de que la mayoria de ellos presentan valores menores a 10, solo algunos tuvieron dispersión de CNT, como es el caso de $X_{SDS/propanol} = 0.8$, $X_{SDS/SB3-12} = 0.4$ y $X_{SB3-12/T2} = 1$

Mezcla y concentración	$\Delta G \ [kcal/mol]$
2CNT	$\Delta G \approx 15.3$
$X_{SDS/SB3-12} = 0.4$	$\Delta G \approx 8$
$X_{SDS/SB3-12} = 0.5$	$\Delta G \approx 9.9$
$X_{SDS/SB3-12} = 0.6$	$\Delta G \approx 13.1$
$X_{SDS/SB3-12} = 0.8$	$\Delta G \approx 8.9$
30SDS	$\Delta G \approx 8$
30SB3-12	$\Delta G \approx 5$
$X_{SDS/propanol} = 0.8$	$\Delta G \approx 7.5$

Tabla 16: Valores de la energía libre de Gibbs para algunas mezclas de tensoactivo.

Por lo tanto, podemos concluir en este capítulo que el potencial de fuerza media proporciona información relevante para la determinación de estabilidad de un sistema, algo que solo con la medición de la distancia entre los nanotubos no se puede determinar. Además de brindar información adicional acerca de la ubicación de las zonas de mínimo contacto, máxima desolvatación, mínimo separado por solvente y tercer mínimo. Por lo que se concluye que un estudio de dispersión de nanotubos de carbono debe de ser complementado por éstas dos metodologías.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se logró mejorar los campos de fuerza de tres surfactantes, el SDS, SDBS y Betaína (SB3-12) en el modelo UA de CHARMM, proporcionando valores cercanos a los datos experimentales de tres propiedades importantes para los tensoactivos, la solubilidad, tensión superficial y radio de la micela, registrados en la tabla 12. El SDS tuvo una modificación de +20% en la distribución de cargas, -20% en el parámetro ε_{LJ} y una disminución de -1% en σ_{LJ} . Por otro lado, el SDBS tuvo un escalamiento en las cargas atómicas del +10% y de +30% en el parámetro de energía de L-J, mientras que la betaína sufrió solamente una modificación del +100% en su distribución de cargas y los parámetros de Lennard-Jones quedaron intactos.

La metodología que se usó para la reparametrización de estos surfactantes consistió en:

- 1. Escalar la distribución de cargas para modificar S_B .
- 2. Ajustar el parámetro ε_{LI} para modificar γ .
- 3. Ajustar el parámetro σ_{LI} para modificar R_s .
- 4. Repetir los pasos las veces que sea necesario.

Los tensoactivos reparametrizados fueron usados para dispersar los CNT y se verificó por medio del cálculo de la distancia entre nanotubos qué mezclas eran mejores. Se encontró que las mezclas óptimas para dicha dispersión fueron:

- Betaína al 100%
- $(X_{SDS/propanol} = 0.8)$
- $(X_{SDS/SB3-12} = 0.4)$

Posteriormente se usó el PMF para verificar la estabilidad energética del sistema de CNT con las concentraciones anteriores de tensoactivo y se llegó a la conclusión que todas ellas presentan valores bajos de ΔG y por lo tanto, un sistema que se

encuentra en equilibrio, de esta manera se cumple con los objetivos planteados en este trabajo. Además, se determinó que el 1-propanol tiene un comportamiento de un co-surfactante, es decir, ayudó al tensoactivo SDS a favorecer la dispersión de los CNT.

Por lo tanto, el proceso de dispersión de los nanotubos de carbono se mejoró con una mezcla de tensoactivos y fue comprobado por medio de dos técnicas de la simulación molecular, la distancia entre CNT y el PMF y de esta manera se optimizó su área superficial para que en un futuro favorezcan a la búsqueda de una solución inmediata para el arresto y almacenamiento de contaminantes. La cuál es una propuesta a futuro, para darle continuidad a este trabajo.

ANEXOS

ANEXO 1: PROPIEDADES EXPERIMENTALES DE LAS MOLÉCULAS

Para cada una de las moléculas usadas se debe tener en cuenta las propiedades que a continuación se describen:

a) SDS

El sodio dodecil sulfato o SDS (por sus siglas en inglés – sodium dodecyl sulfate) es un surfactante con las siguientes propiedades:

Fórmula molecular: C₁₂H₂₅NaO₄S Densidad: 1.01 g/cm³ Peso molecular: 288.379 g/mol Área superficial polar topológica: 0.47 nm² (298.15K) [35] Radio de la micela: 1.9nm-2.23nm (297.15-295.15) [38,39,40] Número de agregación: 60 [15] Tensión superficial: 39.5 mN/m (298.15K) [36] Solubilidad: 100 g/L (temperatura no especificada) [37]

b) SDBS

El sodio dodecil benceno sulfonato o SDBS (por sus siglas en inglés – sodium dodecylbenzenesulfonate) es un surfactante con las siguientes propiedades:

Fórmula molecular: C₁₈H₂₉NaO₃S

Densidad: 1.02 g/cm³

Peso molecular: 348.5 g/mol

Área superficial polar topológica: 0.69 nm² (301.15K) [43]

Radio de la micela: 1.98nm-2.31nm (297.15K-295.15K) [38,39]

Número de agregación: 57-61 [41,42]

Tensión superficial: 33.75 mN/m (301.15K) [43]

Solubilidad: 100 mg/L (25°C) [45]

c) SB3-12

La betaína SB3-12 (N-Dodecyl-N,N-dimethyl- 3-ammomio-1-propanesulfonate) es un surfactant zwiteriónico con las siguientes propiedades:

Fórmula molecular: C₁₇H₃₇NSO₃

Densidad:

Peso molecular: 335.55 g/mol

Área superficial polar topológica: 0.54 nm² [49]

Radio de la micela: 2.15nm [38]

Número de agregación: 55-56 (298.15K) [47,48]

Tensión superficial: 32.79 mN/m [50]

Tipo: Zwiteriónico

CMC: 2-4 mM

Solubilidad: Soluble en agua, 1 M, 355.55 g/L (20°C) [51]

https://www.aatbio.com/resources/biological-detergents-properties-and-

applications/sulfobetaine-3-12-sb-3-12

d) H₂0

Agua Fórmula molecular: H₂O Peso molecular: 18.015 g/mol Densidad: 1000kg/m³; 1 g/cm³ Tensión superficial: 71.97 dinas/cm a 25°C.

ANEXO 2: PROCEDIMIENTO PARA CONSTRUIR Y EQUILIBRAR LOS DIFERENTES SISTEMAS CON TENSOACTIVOS SDS, SDBS Y SB3-12

a) Procedimiento para construir y equilibrar la micela de tensoactivo

Las simulaciones correspondientes a la micela de tensoactivos se realizan en el ensamble NPT, manteniendo la temperatura a 298.15K con el método nose-hoover y la presión a 1bar con el método Parrinello-Rahman.

Para equilibrar la micela de tensoactivo, primero se debe construir un índice en gromacs para fijar el extremo de la molécula de tensoactivo. Con esto se logra construir un grupo que solo toma en cuenta el carbono del extremo de cada uno de los tensoactivos, para después fijarlos en el archivo que contiene los parámetros necesarios para la dinámica molecular (conocido como "mdp") y la micela no se destruya.

A continuación, con todo esto construido, se procede a equilibrar la molécula de la siguiente manera.

- Primero, sin congelar ningún átomo, se modifica en el archivo mdp el algoritmo de integración de leap frog o "md" por el procedimiento de minimización de energía o "steep", se reduce el tamaño de paso de tiempo a dt=0.00002 (en algunos casos es mejor dejarlo en 0.002) y un número de pasos de nsteps=20000 (o puede ser de hasta 250000). Compilarlo y correrlo.
- En el archivo mdp se congela el grupo que solo toma en cuenta el carbono de la cola (construido anteriormente en el índice) en las tres dimensiones, se cambia el integrador a "md" y se sube la presión a 1000 bar, compilarlo y correrlo.
- 3. Cada que termine una simulación no se debe de olvidar revisar la configuración final almacenada en el archivo confout.gro para verificar que el tamaño de caja no colapse y si todo está bien copiar la configuración final a la configuración inicial conf.gro.

- 4. Se aumenta el tamaño de paso de tiempo "dt" al final de cada simulación en un orden de 10 en 10 e irlo intercalando con la disminución de la presión "ref_p" en un orden de 200 en 200 hasta llegar al 100 y después de 20 en 20 hasta llegar al 20, después a 10 y después de 2 en 2 hasta llegar al 1.
- 5. Al llegar a este punto, el sistema estará equilibrado.

Ya que el sistema se encuentra equilibrado se procede a realizar la simulación molecular. Para ello se debe de cambiar el tamaño de paso a dt=0.002 y un número de pasos nsteps=10000000, para que la simulación se realice durante 20 ns. Además, es importante que en este punto se debe de liberar la molécula, es decir, quitarle el freeze en el archivo mdp.

- b) Procedimiento para construir y equilibrar la interfase líquido vapor de los tensoactivos.
- Se utiliza la paquetería Packmol para construir el sistema de la interfase para después centrarlo (véase figura 14). Posteriormente se debe de modificar el tamaño de la caja de simulación a 5.282nmx5.282nmx15nm [11].
- Para correr el sistema se debe de realizar primero una minimización de energía, cambiando el algoritmo de integración por el método integrator=steep y siguiendo las órdenes para compilar y correr el sistema con un solo procesador y durante 500ps con un paso de tiempo de 0.002ps.
- 3. Lo siguiente es construir un índice para el átomo de azufre.
- 4. Nuevamente se cambia el algoritmo de integración a "md" y se le impide el movimiento al átomo de azufre en el archivo mdp

89

```
Integrator = md
freezegrps = S
freezedim = N N Y
```

5. El sistema es equilibrado durante 500ps con un paso de 0.002ps

- 6. Cuando termina, se libera el movimiento de la molécula y se realiza una simulación de 20ns.
- c) Procedimiento para construir y equilibrar los sistemas para solubilidad de los tensoactivos
- Lo primero que se debe de construir es un sistema con 4000 moléculas de agua (para los primeros tres sistemas, para el cuarto es un sistema de 9300 moléculas de agua) en una caja con medidas de 5.1nm × 5.1nm × 5.1nm y equilibrarlo en un ensamble NVT durante 10,000 pasos con un paso de tiempo de 2fs y después durante 50,000 pasos en un ensamble semiisotrópico manteniendo el mismo paso de tiempo y un radio de corte de 2.5nm.
- Después de equilibrarlo se reduce el tamaño en el eje z, por lo que ya no se podrá mandar más tiempo de simulación debido al radio de corte y al nuevo tamaño de la caja a lo largo del eje z.
- 3. Construir por separado un sistema con la cantidad de moléculas de SDS que se necesitarán para cada simulación (250, 500 y 1000 moléculas respectivamente) y colocarlo en una caja de 5.1nm × 5.1nm × Z, donde Z es la longitud en el eje z después de realizar el cálculo correspondiente. Equilibrarlo en un ensamble NVT durante 10,000 pasos con un paso de tiempo de 2fs (en este paso se puede utilizar un radio de corte más pequeño, por ejemplo, 1.2nm) y después durante 50,000 pasos en un ensamble semi-isotrópico manteniendo el mismo paso de tiempo y un radio de corte de 2.5nm.
- Revisar la longitud final del eje z del paso anterior (del tensoactivo) y trasladar la configuración final de las 4000 moléculas de agua, para después concatenar ambos sistemas.
- Mandar una simulación con el ensamble semi-isotrópico y un radio de corte de 2.5nm durante 15ns.

ANEXO 3: DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR MEDIO DE MEZCLAS DE TENSOACTIVO.

A continuación, se presentan un conjunto de resultados de simulación para el estudio de dispersión de nanotubos de carbono determinando la distancia entre los dos nanotubos a lo largo de una simulación de 30ns y algunas imágenes de la configuración final de las simulaciones.

En cada uno de los recuadros se especifica en el encabezado cuál es la mezcla que se trabaja y ciertas condiciones como el tipo de agua (Tip3p normal o pesado) y para el caso del SDS si es el campo de fuerza con -1% en el parámetro σ_{LJ} o sin modificaciones en ese parámetro.



















ANEXO 4: POTENCIAL DE FUERZA MEDIA PARA MEZCLAS DE TENSOACTIVO

Las siguientes imágenes son resultados adicionales para complementar el barrido de la mezcla del tensoactivo SDS con la betaína. Se presentan tres resultados, para $X_{SDS/SB3-12} = 0.6$ y para $X_{SDS/SB3-12} = 0.8$ y 30 SDS.



 $\Delta G \approx 2.8 - (-5.2) = 8 \, k \, cal/mol$ Distancia final entre CNT es de 0.624489nm

En todos ellos se puede observar que los CNT terminan por aglomerarse, pero es un estado que es considerado estable debido a que la curva del PMF converge a un valor constante y la ΔG es relativamente baja para los tres sistemas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.R. Heres Del Valle. El Cambio Climático y la Energía en América Latina. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Documento de Proyecto Estudios del Cambio Climático en América Latina (2015).
- [2] M. Rahimi, J.K. Singh, D.J. Babu, J.J. Schneider, F. Müller-Plathe. Understanding Carbon Dioxide Adsorption in Carbon Nanotube Arrays: Molecular Simulation and Adsorption Measurements. J. Phys. Chem. C, 117, 13492–13501 (2013)
- [3] X. Xin, G. Xu, H. Li. Dispersion and Property Manipulation of Carbon Nanotubes by Self-Assemibles of Amphiphilic Molecules, Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes. Satoru Suzuki. IntechOpen. DOI:10.5772/51967 (2013).
- [4] N.M. Uddin, F.M. Capaldi, B. Farouk. Molecular Dynamics Simulations of Carbon Nanotube Dispersions in Water: Effects of Nanotube Length, Diameter, Chirality and Surfactant Structures. Computational Materials Science 53 133-144 (2012).
- [5] K.D. Danov, S.D. Kralchevska, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips. Mixed Solutions of Anionic and Zwitterionic Surfactant (Betaine): Surface-Tension Isotherms, Adsorption, and Relaxation Kinetics. Langmuir, 20(13), 5445–5453. doi:10.1021/la049576i.
- [6] C.G. Aranda-Bravo, J.G. Méndez-Bermúdez, H. Dominguez. Desorption of Decane Molecules From a Graphite Surface Produced by Sodium Alpha Olefin Sulphate/Betaine Surfactant Mixtures: A Computer Simulation Study. Journal of Molecular Liquids, 200, 465–473.doi:10.1016/j.molliq.2014.11.023 (2014).
- [7] L. Liu, S.K. Bhatia. Molecular Simulation of CO₂ Adsorption in the Presence of Water in Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 13479–13491 (2004).
- [8] M. Abraham, A. Alekseenko, C. Bergh, C. Blau, E. Briand, M. Doijade, S. Fleischmann, V. Gapsys, G. Garg, S. Gorelov, G. Gouaillardet, A. Gray, M.E.

Irrgang, F. Jalalypour, J. Jordan, C. Junghans, P. Kanduri, S. Keller, C. Kutzner, E. Lindahl. GROMACS 2023.1 Manual (2023.1). Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.7852189 (2023)

- [9] S. Lin, D. Blankschtein. Role of the Bile Surfactant Sodium Cholate in Enhancing the Aqueous Dispersion Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Simulation Study. J. Phys. Chem. B, 114. 15616-15625 (2010).
- [10] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water. Journal of Chemical Physics, 79 926-936 (1983).
- [11] A. Perez De la Luz, G.A. Méndez-Maldonado, E. Núñez-Rojas, F. Bresme, J. Alejandre. A new force field of formamide and the effect of the dielectric constant on miscibility. J Chem Theory Comput. 11(6):2792-800. doi: 10.1021/acs.jctc.5b00080. PMID: 26575572 (2015)
- [12] D. Frenkel, B. Smit. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. California, USA: Academic Press (2002).
- [13] J.A.D. Alva-Tamayo. Dispersión de nanotubos de Carbono por Medio de Tensoactivos: Un Estudio Simulacional (Tesis de Maestría). Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara. Ameca, Jalisco (2020).
- [14] E. Nuñez-Rojas, V. García-Melgarejo, A. Perez de la Luz, J. Alejandre. Systematic parameterization procedure to develop force fields for molecular fluids using explicit water. Fluid Phase Equilibria 490 1-12 (2019).
- [15] M. Ríos-López, J.G. Méndez-Bermúdez, H. Dominguez. New Force Field Parameters for the Sodium Dodecyl Sulfate and Alpha Olefin Sulfonate Anionic Surfactants. J. Phys. Chem. B, 122, 4558–4565 (2018).
- [16] M. Ríos-López, J.G. Méndez-Bermúdez, M.I. Vázquez-Sánchez, H. Dominguez. Surface tension calculations of the cationic (CTAB) and the zwitterionic (SB3-12) surfactants using new force field models: a computational study. Molecular Physics, DOI: 10.1080/00268976.2019.1656349 (2019).

- [17] F.J. Salas, G.A. Méndez-Maldonado, E. Núñez-Rojas, E. Aguilar-Pineda, H. Dominguez, and J. Alejandre. Systematic procedure to parameterize force fields of molecular fluids. J. Chem. Theory Comput (2014).
- [18] J.A.D. Alva-Tamayo, I. Guillén-Escamilla, G.A. Méndez-Maldonado, J.G. Méndez-Bermúdez. Improving 1-propanol force field: a new methodology. J Mol Model. 28(6):139. doi: 10.1007/s00894-022-05089-9. PMID: 35524928 (2022).
- [19] X. Periole, S.J. Marrink. The Martini Coarse-Grained Force Field. In: Monticelli L., Salonen E. (eds) Biomolecular Simulations, Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols), vol 924. Huana Press, Totowa, NJ.
- [20] D.Y. Yoon, G.D. Smith, T. Matsuda. A Comparison of a United Atom and an Explicit Atom Model in Simulations of Polymethylene. J. Chem. Phys. 98, 10037 (1993).
- [21] W. Paul, D.Y. Yoon, G.D. Smith. An Optimized United Atom Model for Simulations of Polymethylene Melts. J. Chem. Phys. 103, 1702 (1995).
- [22] S. Jo, T. Kim, V.G. Iyer, and W. Im. (2008). CHARMM-GUI: A Web-based Graphical User Interface for CHARMM. *J. Comput. Chem.* 29:1859-1865.
- [23] Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics. (2019). CHARMM. Recuperado de: https://www.chermm.org/charmm/.
- [24] B.R. Brooks, C.L. Brooks III, A.D. MacKerell, Jr., L. Nilsson, R.J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A.R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R.W. Pastor, C.B. Post, J.Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D.M. York, and M. Karplus. CHARMM: The Biomolecular Simulation Program. *J. Comput. Chem.* 30:1545-1614 (2009).
- [25] J. Lee, X. Cheng, J.M. Swails, M.S. Yeom, P.K. Eastman, J.A. Lemkul, S. Wei, J. Buckner, J.C. Jeong, Y. Qi, S. Jo, V.S. Pande, D.A. Case, C.L. Brooks III, A.D. MacKerell Jr, J.B. Klauda, and W. Im. CHARMM-GUI Input Generator for NAMD, GROMACS, AMBER, OpenMM, and CHARMM/OpenMM

Simulations using the CHARMM36 Additive Force Field. J. Chem. Theory Comput. 12:405-413 (2016).

- [26] B. Barriuso García. Ultrafiltración Micelar Aplicada a la Recuperación de Betaína. Tesis de Maestría. Universidad de Burgos (2007).
- [27] J.L. Schwartz, A. Fernández. Surfactantes Generalidades y Materias Primas. Cuaderno FIRP No 301PP. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingenieria Quimica, Universidad de Los Andes Mérida 5101 Venezuela (2004).
- [28] R. López-Rendón, J. Alejandre. Molecular Dynamics Simulations of the Solubility of H₂O and CO₂ in Water. J. Mex. Chem. Soc. 52(1) 88-92 (2008).
- [29] C.D. Bruce, M.L. Berkowitz, L. Perera, M.D.E Forbes. Molecular Dynamics Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: Micellar Structural Characteristics and Counterion Distribution. J. Phys. Chem. B, 106, 3788-3793 (2002).
- [30] J.G. Méndez-Bermúdez, H. Dominguez. Structural changes of a sodium dodecyl sulfate (SDS) micelle induced by alcohol molecules. Journal of Molecular Modeling, 22(1).doi:10.100 (2016).
- [31] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version1.2.0. http://avogadro.cc/
- [32] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek and G.R. Hutchison; "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" Journal of Cheminformatics 2012, 4:17.
- [33] L. Martínez, R. Andrade, E.G. Birgin, J.M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. Journal of Computational Chemistry, 30(13):2157-2164 (2009).
- [34] W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten. ``VMD Visual Molecular Dynamics'' J. Molec. Graphics 1996, 14.1, 33-38.
- [35] J.R. Lu, A. Marrocco, T.J. Su, R.K. Thomas, J. Penfold. Adsorption of Dodecyl Sulfate Surfactants with Monovalent Metal Counterions at the Air-Water Interface Studies by Neutron Reflection and Surface Tension. J. Colloid Interface Sci., 158 303 (1993).

- [36] X. Liu, Y. Zhao, Q. Li, J. Niu. Surface Tension, Interfacial Tension and Emulsification of Sodium Dodecyl Sulfate Extended Surfactant. Colloid Surf. A. Physicochem Eng. Asp. 494 201 (2016).
- [37] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 3423265, Sodium dodecyl sulfate. Retrieved June 18, 2021 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-dodecyl-sulfate (2021).
- [38] J. L. Wolgenmuth, R. K. Workman, S. Manne. Surfactant Aggregates at a Flat, Isotropic Hydrophobic Surface. Langmuir 16 3077 (2000).
- [39] F. Palazzesi, M. Calvaresi, F. Zerbetto. A Molecular Dynamics Investigation of Structure and Dynamics of SDS and SDBS Micelles. Soft Matter, 7 9148 (2011).
- [40] R. Itri, L.Q. Amaral. Distance Distribution Function of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles by X-Ray Scattering. J. Phys. Chem, 95 423 (1991).
- [41] A.K. Sood, M. Aggarwal. Evaluation of Micellar Properties of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate in the Presence of Some Salts. J. Chme Sci. 130 39 (2018).
- [42] S.K. Hait, P.R. Majhi, A. Blume, S.P. Moulik. A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200. J. Phys, Chem. B, 107 3650 (2003).
- [43] R. G. Chaudhuri, S. Paria. Dynamic Contact Angles on PTFE Surface by Aqueous Surfactant Solution in the Absence and Presence of Electolytes. J. Colloids Interface Sci., 337 555 (2009).
- [44] I. Guillén-Escamilla, J.A.D. Alva-Tamayo, G.A. Méndez-Maldonado, J.G. Méndez-Bermúdez. CHARMM/UA surfactant force field based on solubility. Molecular Simulation. En progreso.
- [45] Sodium dodecylbenzenesulfonate. (s/f). Recuperado el 18 dejunio 2021, de Europa.eu website: https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registereddossier/11639/4/1
- [46] X. He, O. Guvench, A.D. Mackerell, M.L. Klein. Atomistic Simulation Study of Linear Alkylbenzene sulfonates at the Water/Air Interface. The Journal of Physical chemistry. 114(30):9787-9794 (2010).
- [47] A.P. Gerola, P.F.A. Costa, F. Nome, F. Quinta. Micellization and Adsorption of Zwitterionic Surfactants at the Air/Water Interface. Curr. Opin. Colloid Interface Sci, 32 48-56 (2017).
- [48] M.M. Graciani, A. Rodríguez, M. Muñoz, M.L. Moyá. Micellar Solutions of Sulfobetaine Surfactants in Water-Ethylene Glycol Mixtures: Surface Tension, Fluorescence, Spectroscopic, Conductometric, and Kinetic Studies. Langmuir, 21, 7161-7169 (2005).
- [49] N. Singh, K.K. Ghosh. Micellar Characteristics and Surface Properties of Some Sulfobetaine Surfactants. Tenside Surfactants Detergents, 48, 160-164 (2011).
- [50] A. Sanchez-Fernandez, G.L. Moody, L.C. Murfin, T. Arnold, A.J. Jackson, S.M. King, S.E. Lewis, K.J. Edler. Self-Assembly and Surface Behavior of Pure and Mixed Zwitterionic Amphiphiles in a Deep Eutectic Solvent. Soft Matter, 14 5525 (2018).
- [51] N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate. (s/f). Recuperado el 18 de junio de 2021, de Chemicalbook.com website: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0258625. html
- [52] J. Álvarez. Nanotubos de Carbono. Empleo Como Material Adsorbente Para la Determinación de Metales. Universidad de Santiago de Compostela. España (2015).
- [53] S. lijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354 56–58 (1991).
- [54] I.Y. Jeon, D.W. Chang, N.A. Kumar, J.B. Baek. Functionalization of Carbon Nanotubes. Carbon Nanotubes. Polymer Nanocomposites. InTech (2011).
- [55] B. Bhushan. Handbook of Nanotechnology. Springer, Heidelberg, Germany (2004).
- [56] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo. Carbon Nanotubes:

Properties, Synthesis, Purification, and Medical Applications. Nanoscale Research Letters 9 393 (2014).

- [57] M. Zhang and J. Li. Carbon Nanotube in Different Shapes. Materials Today, vol. 12, no. 6, pp. 12–18 (2009).
- [58] M. Terrones. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. Annual Review of Materials Research, vol. 33, pp. 419–501 (2003).
- [59] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio. Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. Annual Review of Materials Research, vol. 34, pp. 247–278 (2004).
- [60] N. Saifuddin, A.Z. Raziah, A.R. Junizah. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. Journal of Chemistry 1-18 (2013).
- [61] Y.K. Choi, N.R. Kern, S. Kim, K. Kanhaiya, S.H. Jeon, Y. Afshar, S. Jo, B.R. Brooks, J. Lee, E.B. Tadmor, H. Heinz, and W. Im. CHARMM-GUI Nanomaterial Modeler for Modeling and Simulation of Nanomaterial Systems. J. Chem. Theory Comput. in press (2022).
- [62] A. Morita. Free Energy Calculation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.12786-6 (2017).
- [63] H. Berendsen. Free Energy, Entropy and Potential of Mean Force. In Simulating the Physical World: Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics (pp.211-248). Cambridge: Cambridge University Press. Doi:10.1017/CBO9780511815348.009 (2007).
- [64] J. Hénin, C. Chipot. Overcoming Free Energy Barriers Using Unconstrained Molecular Dynamics Simulations. J Chem Phys. 2004 Aug 15;121(7):2904-14. doi: 10.1063/1.1773132. PMID: 15291601.

103